

*République Algérienne Démocratique et Populaire*

*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*

UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY SAIDA

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE LA PHYSIQUE



# MÉMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

## MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique de la matière condensée

Par

**Benatia Mohamed**

Sur le thème

**Calcul de la structure électronique du composé  $ZrSiO_4$  par la méthode des liaisons fortes**

**Soutenu le 30/06/2013 devant le jury :**

Mr TayebDjaâfri.MA (Université de Saïda)	Président
Mr Smail Koudri MC (Université de U. Saïda)	Encadreur
Mr Mohamed El Keurti MC (Université de Saïda)	Examineur
Mr Meskine Mohamed MA (Université de Saïda)	Examineur

**Année Universitaire 2012 - 2013**

# *Dédicace*

*A l'aide de dieu le tout puissant qui m'éclaire le droit chemin et grâce à la prière de ceux qui m'ont mis au monde, ceux qui ont tout fait pour faire de moi ce que je suis devenu*

*« Ma mère et mon père que le bon dieu les protège »*

*A mon trésor, ma famille pour sa patience, son soutien et son sacrifice tout le long de mon cheminement c'est grâce à leur présence que j'ai pu voir la lumière au bout du tunnel !*

*A la source de tendresse et l'ange arrivant au fond du ciel mes frères et les familles « Benatia et Hamidi ». A mes amis qui sont toujours à mes côtés dans le mal et dans le bien. A mes tantes et à mes oncles et chaque cousins et cousines. Et surtout à ma grande mère, mes soeurs et leurs maries ; Brahim, Khatir et leurs femmes. A mes amis « Belmorsli, Zouaoui, Mohamed, Amer, Bouamama, Habib, Mouloud, Mamar, Hadj, Aidonni »*

*\*Surtout A celle que j'aime; ma femme SIHAM\**

*Toute la promotion de physique 2012/2013*

## *Remerciment*

*Je tiens à remercier très chaleureusement mon encadreur monsieur SMAIL KOUIDRI à qui je devrais exprimé toute mon gratitude et ma reconnaissance pour ces conseils et son aide et sa patience avec moi tout au long de mon stage.*

*Je tiens à remercier vivement le jury d'examen composé de Mr Djaâfri Tayeb, El Keurti Mohamed et Melle Khalfaoui Freha qui ont acceptés de juger ce travail de Master.*

*Ainsi j'adresse mes remerciements à toutes les personnes qui m'ont aidé par leurs conseils et leur encouragement, et tous ce qui sont de près ou de loin.*

# Sommaire

Liste des figures.

Liste des tableaux.

Introduction générale..... 2

## CHAPITRE I : différentes méthodes de calcul de la structure électronique

I.1 Introduction.....5

I.2. Le Principe variationnelle .....5

I.3. Résolution de l'équation de Schrödinger .....6

I.4. Méthodes de calcul de la structure électronique.....9

I.4.1.Méthode des Ondes Planes.....9

I.4.2.Méthode des Ondes Planes Orthogonalisées (O.P.W).....9

I.4.3. Méthode des ondes planes augmentées (A.P.W).....11

I.4.4. La méthode du pseudo-potentiel ..... 11

I.4.4.1 Concept du pseudo-potentiel.....12

## **CHAPITRE II : La méthode des liaisons fortes**

II.1. Introduction.....	15
II.2. Description de la base orthogonale.....	16
II.3. Eléments de matrice de l'Hamiltonien.....	17
II.4. Eléments intra- atomiques : niveaux <i>s</i> , <i>p</i> et <i>d</i> .....	18
II.5. Eléments de matrice inter- atomiques : intégrales de saut de Slater-Koster.....	18
II.6. Résolution de l'équation de Schrödinger.....	20
II.7. Energie totale.....	21
II.8. Le modèle de Harrison.....	22
II.8.1. Termes intra-atomiques.....	25
II.8.2. Termes interatomiques.....	26
II.8.3. Voisins à prendre en compte.....	26

## **CHAPITRE III : Résultats et discussions**

III.1. Introduction.....	28
III.1.1 :Etapes essentielles suivi lors du calcul par la méthode des liaisons fortes.....	31
III.2. Calcul de la structure de bande.....	33
III.3. Calcul de la densité d'état.....	37
Conclusion générale.....	42

Bibliographie.....	44
--------------------	----

## LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : <i>Potentiel d'interaction de deux atomes en fonction de la distance atomique</i> .....	12
Figure II-1 : calcul des intégrales de recouvrements entre deux atomes.....	23
Figure II-2 : Termes indépendants non-nuls intervenant dans le calcul des interactions de type ss, ps et pp.....	23
Figure II-3: Termes indépendants non-nuls intervenant dans le calcul des interactions de type pd et sd.....	24
Figure III-1 : Etapes suivies pour l'ajustement des paramètres choisis .....	32
Figure III-2 : Etapes suivies pour la détermination de l'énergie E et les fonctions d'ondes.....	33
Figure III-3 : Structure de Bande de ZrSiO <sub>4</sub> .....	34
Figure III-4 : Recouvrement de deux orbitales de symétries s.....	35
Figure III-5 : Recouvrement de deux orbitales de symétries p.....	36
Figure III-6 : Calcul de la densité d'état de ZrSiO <sub>4</sub> .....	38
Figure III-7 : présentation de la électronique (densité d'état total +Structure de Bande) de ZrSiO <sub>4</sub> .....	40

# Liste des tableaux

Tableau I-1 : Rayons atomiques calculés par Clémenti et al.....	25
Tableau III-1 : Tableau périodique de Mendeleïev.....	30
Tableau III-2 : Paramètres d'interaction calculés par la méthode des liaisons forte du composé $ZrSiO_4$ .....	35
Tableau III-3 : Les positions en (eV) des différents pics déduits du calcul de la densité d'état du composé $ZrSiO_4$ .....	38

---

# **INTRODUCTION GENERALE**



## Introduction Générale

La physique des matériaux s'est développée tout au long du *XXI<sup>ème</sup>* siècle, d'une façon spectaculaire en donnant naissance à des avancées technologiques dans le domaine de la microélectronique (les fibres optiques...). Ces avancées ont permis de comprendre et de prévoir toutes les propriétés électroniques des matériaux notamment les oxydes tel que le  $ZrSiO_4$ . Cette famille de matériaux présente une grande importance dans le domaine de l'optique ainsi que le domaine de la matière condensée.

La détermination de leurs propriétés physiques repose sur la résolution d'un système à  $N$  corps en interaction, ce qui est difficile. Cette difficulté réside dans la détermination de la fonction potentielle.

Plusieurs méthodes théorique, empiriques et semi empiriques ont été entamées dans le but de déterminer et de prévoir cette fonction potentielle d'une manière rigoureuse. Toutes ces méthodes reposent sur l'approximation de Born Oppenheimer qui sépare l'étude.

Parmi ces méthodes on cite la méthode des liaisons fortes qui représente la clé de ce travail. Elle est traitée d'une manière semi empirique du faite qu'elle détermine les interactions entre atomes par le biais d'un modèle semi empirique décrit par Harrison.

Le but de ce travail de master est de calculer la structure électronique du composé  $ZrSiO_4$ . Le premier chapitre est destiné à exposer brièvement les différentes méthodes de calcul de la structure électronique en passant par un

principe variationnel qui nous donne toute les informations possible sur le chemin de détermination des états physiques et leurs énergies correspondantes.

Le deuxième chapitre est consacrée à nous familiariser aux calculs avec la fameuse méthode dite liaisons fortes et sur le modèle utilisé dans l'évaluation des différentes interactions entre atomes.

Le dernier chapitre représente la partie la plus laborieuse de notre travail ou en applique tous l'outil théorique déjà vu au chapitre précédent à la détermination de la structure électronique du composé  $\text{ZrSiO}_4$ .

Enfinement je terminerai ce mémoire par une conclusion.

---

# **CHAPITRE 1**

**Les différentes méthodes de calcul de la  
structure électronique**

---

## I.1. Introduction

Dans un système à plusieurs 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 fameuse équation, dite équation de Schrödinger c'est-à-dire de déterminer l'énergie (E) quantité primordiale de l'état électronique, mais le problème qui réside toujours est la connaissance de la fonction potentielle. Toutes ces méthodes reposent sur un principe dit variationnel.

## I.2. Le Principe variationnel

Le principe variationnel stipule qu'une fonction d'onde  $|\psi\rangle$  est solution de l'équation de Schrödinger que si son énergie soit minimale :

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{I-1})$$

En se basant sur le principe de Ritz [1] qui restreint le domaine variationnel de la résolution de l'équation suivante :

$$\langle \delta\psi | H - E | \psi \rangle + \langle \psi | H - E | \delta\psi \rangle = 0 \quad (\text{I-2})$$

Et en effectuant le changement  $|\delta\psi\rangle \rightarrow i|\delta\psi\rangle$ , nous en déduisons :

$$-i\langle \delta\psi | H - E | \psi \rangle + i\langle \psi | H - E | \delta\psi \rangle = 0 \quad (\text{I-3})$$

A partir de (I-2) et (I-3), nous obtenons :

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

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 :

$$E[\psi] \geq E_0 \text{ (I-5)}$$

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 la physique du problème et conduire 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.

### I.3. Résolution de l'équation de Schrödinger

Comme nous venons de le mentionner, l'équation de Schrödinger pose un problème à N corps et sa résolution est complexe ce qui nous oblige à utiliser des approximations. La plus efficace est celle de Born Oppenheimer. A titre d'exemple en physique des matériaux, il sera possible d'étudier la structure électronique des matériaux. En écrivant notre équation, trois termes fondamentales propres au système sont réunis : l'opérateur Hamiltonien, H, l'énergie, E, et la fonction d'onde  $\psi$ .

$$H\psi = E\psi \quad \text{(I-6)}$$

$$H_T\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) = E\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) \text{ (I-7)}$$

Où E représente l'énergie du système décrit par :  $\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\})$ .

Dans cette équation, 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  $V_T$  : [2]

$$H_T = T_T + V_T \text{ (I-8)}$$

L'opérateur hamiltonien non-relativiste total (i.e. traitement non-relativiste de l'énergie cinétique), peut ainsi s'exprimer plus précisément selon l'équation :

$$H_T = T_n + T_e + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \text{ (I-9)}$$

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 :

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

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

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

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

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 :

$H_T =$

$$\begin{aligned}
 & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_I}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_I}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_j|} + \\
 & \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_I Z_j}{|\vec{R}_I - \vec{R}_j|} \quad . \quad (I-10)
 \end{aligned}$$

En utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer, ça nous permettra de séparer le mouvement nucléaire du mouvement électronique puisque la masse du noyau est très grande devant celle de l'électron on néglige son énergie cinétique. On étudiera que le mouvement électronique des électrons :

$$\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) = \psi(\{\vec{R}_I\})\psi(\{\vec{r}_i\}) \quad (I-11)$$

Et l'équation se simplifie à :

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} (+V_{n-n} = V_{ext} = C^{ste}) \quad (I-12)$$

Soit :

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

(I-13)

## **I.4 Méthodes de calcul de la structure électronique**

Plusieurs méthodes interviennent ici. Leur but comme on avait dit est de déterminer les fonctions propres et les énergies correspondantes. Parmi ces méthodes on cite :

### **I.4.1. Méthode des Ondes Planes**

Cette méthode constitue la base d'un ensemble de méthodes dites des ondes planes telles que la méthode des ondes planes orthogonales et celle des ondes planes augmentées. Son idée fondamentale est de donner un choix particulière de la forme de la fonction d'onde :

$$\psi_K(r) = u_K(r) \exp(ikr) \text{ (I-14)}$$

Alors, en injectant cette expression dans l'équation de Schrödinger et utilisant la relation d'orthogonalisation et de fermeture des états on aboutit à une équation séculaire donnant l'énergie en fonction du vecteur d'onde dite équation de dispersion.

### **I.4.2. Méthode des Ondes Planes Orthogonalisées (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.

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 :

$$\Phi_{kj}(r) = \frac{1}{N^2} \sum e^{i(k.n)} \psi_j^a(r - n) \text{(I-15)}$$

N: nombre d'atomes dans le cristal.

n: 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 :

$$\Phi_{kj}(r) = \frac{1}{V^{1/2}} e^{i(k.n)} - \sum \chi_{kj} \Phi_{kj}(r) \text{(I-16)}$$

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 :

$$\int \Phi_{kj}^*(r) \Phi_k(r) dr = 0 \text{(I-17)}$$

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

### I.4.3. Méthode des ondes planes augmentées (A.P.W)

Dans cette méthode les fonctions d'ondes du cristal sont développées sous la forme d'une combinaison entre les ondes planes dans la région interstitielle et des fonctions d'ondes atomiques à l'intérieur de l'atome.

Ils s'écrivent par :

$$\psi_K(r) = \Theta(r - r_i)e^{i(k.r)} + \sum_{l,m} \Theta(r_i - r) \psi_{l,m}^a \quad (\text{I-18})$$

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

### I.4.4. La méthode du pseudo-potentiel

L'hypothèse de base de la méthode du pseudo-potentiel est la suivante : comme le potentiel cristallin  $V$  est attractif et donc négatif, le terme  $(E_{\vec{k}} - H)P$  est positif (potentiel répulsif) et compense largement  $V$ . Le résultat de cette compensation nous donne une faible quantité dite pseudo-potentiel. La résolution de l'équation :

$$V_{ps} = V + (E_{\vec{k}} - H)P \quad (\text{I-19})$$

nécessite la connaissance de la forme du pseudo-potentiel, 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 pseudo-fonction d'onde  $\psi(\vec{r})$ .

#### I.4.4.1 Concept du pseudo-potentiel

Dans un atome ou dans un solide le potentiel agissant sur un électron de valence est très attractif à l'intérieur du cœur. Dans cette région la fonction d'onde oscille rapidement ce qui se traduit par une énergie cinétique élevée, où l'énergie potentielle est très faible, ou bien comme une manifestation du principe de Pauli qui exige que la fonction d'onde soit orthogonale aux orbitales des électrons du cœur .[2]

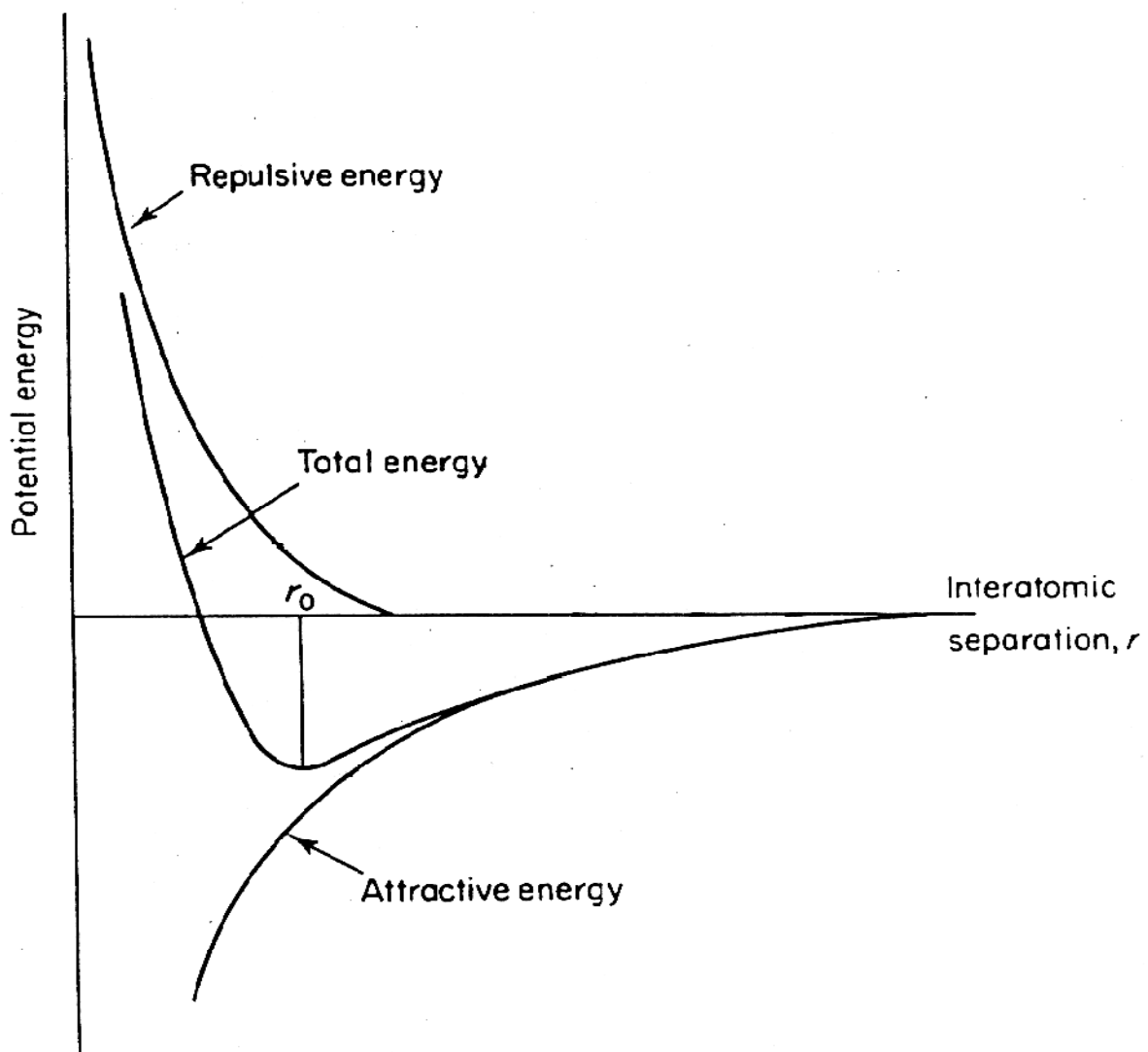


Figure I-1 : Potentiel d'interaction de deux atomes en fonction de la distance atomique.

Phillips et Kleinman remarquèrent que l'effet de cette orthogonalité se traduit par un terme répulsif qui tend à annuler le fort potentiel attractif  $U(r)$ .

La description de la théorie de Phillips et Kleinman est la suivante : [3],[4]

La fonction d'onde réelle  $\psi$  est composée d'une partie lisse qui peut être développée en ondes planes et une partie qui peut être développée en une somme des états du cœur  $\phi_c$  est-à-dire :

$$\psi = \phi + \sum_c \alpha_c \phi_c \text{(I-20)}$$

Reportant cette expression dans l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \text{(I-21)}$$

Nous aboutissons à la pseudo équation d'onde, qui aura comme caractéristiques :

- La faiblesse du potentiel, c'est le pseudo-potentiel.
- L'absence des oscillations à l'intérieur du cœur (figure I-1).

Des transformations mathématiques de l'équation (I.20), nous amènent à écrire :

$$H\phi + \sum_c \phi_c (E - E_c) \langle \phi_c | \phi \rangle = E\phi \text{(I-22)}$$

Dans laquelle la sommation s'étend sur tous les états du cœur saturés, elle représente un opérateur non local agissant sur la partie  $\Phi$  de la fonction d'onde. Cet opérateur est comme un potentiel purement répulsif  $V_R$  puisque les termes d'orthogonalisation ont l'effet de maintenir les électrons de valence à l'exercice du cœur (principe de Pauli).

$$V_R = \sum_c (E - E_c) \phi_c \langle \phi_c | \phi \rangle \text{(I-23)}$$



## **CHAPITRE 2**



**Méthode de liaison forte**



### II.1. Introduction

La méthode des liaisons fortes est basée sur l'idée que le potentiel effectif, ressenti par les électrons est très proche de la superposition des potentiels des atomes neutres[5]. Elle constitue le formalisme le plus simple pour décrire le comportement des électrons dans le cadre 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 (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.[6]

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. Description de la base orthogonale

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,  $\phi_\lambda(\vec{r} - \vec{R}_i)$  ou  $i$  est l'indice du site atomique ( $i=1, \text{Nat}$ ) et numérote les diverses orbitales atomiques centrées sur le même site :

$$\lambda = s, p_x, p_y, p_z, p_{xy}, p_{yz}, p_{xz}, d_{x^2-y^2}, d_{3z^2-r^2}$$

Dans la base d'orbitales atomiques  $s$ ,  $p$  et  $d$  les fonctions d'ondes s'écrivent [7] :

$$|\psi_n(\vec{r})\rangle = \sum_{i=1}^{N_{AT}} \sum_{\lambda=1}^l c_{i,\lambda}^n \phi_\lambda(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (\text{II-1})$$

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

$$|\psi_n\rangle = \sum_{i=1}^{N_{AT}} \sum_{\lambda=1}^l c_{i,\lambda}^n |i\lambda\rangle \quad (\text{II-2})$$

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. Les parties angulaires des fonctions d'ondes,  $|i\lambda\rangle$ , ont pour symétries respectives,

$$\lambda = s, p_x, p_y, p_z, p_{xy}, p_{yz}, p_{xz}, d_{x^2-y^2} \text{ et } d_{3z^2-r^2}.$$

Si nous supposons que la base est orthonormée, alors nous écrivons que :

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

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

Dans la base des orbitales atomique orthonormée et supposée complète, les éléments de matrice de l'Hamiltonien s'écrivent :

$$H_{ij}^{\lambda\mu} = \langle i\lambda | T + \sum_k V_k | j\mu \rangle = \langle i\lambda | T + V_j | j\mu \rangle + \langle i\lambda | \sum_{k \neq j} V_k | j\mu \rangle \quad (\text{II-4})$$

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 :

$$(T + V)_j | j\mu \rangle = \varepsilon_{j\mu}^0 | j\mu \rangle \quad (\text{II-5})$$

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

$$H_{ij}^{\lambda\mu} = \varepsilon_{j\mu}^0 \delta_{ij} \delta_{\lambda\mu} + \sum_{k \neq j} \langle i\lambda | V_k | j\mu \rangle \quad (\text{II-6})$$

$$H_{ij}^{\lambda\mu} = \varepsilon_{j\mu}^0 \delta_{ij} \delta_{\lambda\mu} + \langle i\lambda | \sum_{k \neq i} V_k | j\mu \rangle \delta_{ij} + \langle i\lambda | \sum_{k \neq j} V_k | j\mu \rangle (1 - \delta_{ij}) \quad (\text{II-7})$$

On remarque que l'Hamiltonien des liaisons fortes contient des termes intra-atomiques et des termes inter-atomiques.



### II.4. Eléments intra- atomiques : niveaux $s$ , $p$ et $d$

Partant de l'équation (II-7), on peut isoler les termes intra- atomiques qui sont de la forme suivante :

$$H_{ij}^{\lambda\mu} = \varepsilon_{j\mu}^0 \delta_{\lambda\mu} + \sum_{k \neq i} \langle i\lambda | V_k | j\mu \rangle \quad (\text{II-8})$$

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. La méthode des liaisons fortes *spdf* 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.5. Eléments de matrice inter- atomiques : intégrales de saut de Slater-Koster

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

$$H_{ij}^{\lambda\mu} = \sum_{k \neq j} \langle i\lambda | V_k | j\mu \rangle \quad (\text{II-9})$$

Il apparaît donc dans l'Hamiltonien des liaisons fortes éléments de matrice  $\langle i\lambda|V_k|j\mu\rangle$  ( $k \neq j$  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  $\langle i\lambda|V_k|j\mu\rangle$ , 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 :

$$\beta_{ij}^{\lambda\mu} = \langle i\lambda|V_k|j\mu\rangle \quad (\text{II-10})$$

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  $(9 \times 9)$  :

$$[IB](R_{ij}, l, m, n) = \beta^{\lambda\mu}(R_{ij}) = \beta_{ij}^{\lambda\mu} \quad (\text{II-11})$$

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[8], qui ne sont fonction que de la distance interatomique  $\overline{R}_{ij}$ . Dans le modèle  $spd$ , ces paramètres sont aux nombres de dix :  $ss, sp, sd, pp, pp, pd, dd, dd, et dd$ . Ils sont représentés sur les figures II-1, II-2 et II-3.

Connaissant l'expression des éléments de matrice de l'équation(II-11), on peut évaluer une autre expression qui sera générale pour traiter les interactions avec les seconds voisins :

$$\beta^{\lambda\mu}(R_{ij}) = \beta^{\lambda\mu}(R_{ij})_{pv} \exp\left(-q\left(\frac{R_{ij}}{R_0} - 1\right)\right) \text{(II-12)}$$

Ou  $\beta^{\lambda\mu}(R_{ij})_{pv}$  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.6. Résolution de l'équation de Schrödinger

La résolution de l'équation de Schrödinger permet d'accéder aux états propres et aux énergies propres du système :

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \text{(II-13)}$$

Dans la base des orbitales  $|i\lambda\rangle$ , cette même équation peut être mise sous la forme :

$$\sum_{j\mu} H_{ij}^{\lambda\mu} C_{j\mu}^{(n)} = E_n \sum_{j\mu} C_{j\mu}^{(n)} \text{(II-14)}$$

où sous la forme matricielle :

$$HC^{(n)} = E_n C^{(n)} \text{(II-15)}$$

ou H est une matrice de taille (Nat\*Nat), qui tient compte des hybridations entre les différentes orbitales atomiques s, p et d.

Pour des systèmes périodiques on développe  $|\psi_n\rangle$  sur la base des ondes de Bloch  $|k\lambda\rangle$

$$|\psi_n\rangle = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^{\alpha}(k) |k\lambda\rangle \text{(II-16)}$$

Avec :  $|k\lambda\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{at}}} \sum_n \exp(ikn) |n\lambda\rangle$

Menu de cette expression (II-15), on aboutit à une équation aux valeurs propres:

$$H(k)C^\alpha(k) = \varepsilon_\alpha(k)C^\alpha(k) \text{ (II-17)}$$

Avec  $C^\alpha(k) = (C_\lambda^\alpha(k))$  où  $\lambda = 1, l$ : est un vecteur de dimension  $l$ , et

$$H(k) = \sum_n \exp(ikn) H(n) \text{ (II-18)}$$

est une matrice de taille  $l \times l$  ( $l$  est lié au nombre d'atomes par unité de maille).

### II.7. Energie totale

Dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle, l'énergie totale est donnée par : [9],[10]

$$E[\rho(r)] = \sum_n E_n + F[\rho(r)] \text{ (II-19)}$$

où  $E$  est l'énergie totale et  $E_n$  les niveaux d'énergie occupés du système et la densité électronique. La fonctionnelle  $F[\rho(r)]$  contient des contributions à l'énergie qui proviennent de l'interaction Coulombienne électron-électron, des interactions d'échange et de corrélation et enfin de l'interaction ion-ion. La méthode des liaisons fortes permet de déterminer uniquement le premier terme de l'équation (II-19) et le deuxième terme doit être traité par un autre moyen. La procédure proposée par Cohen *et al* [11]. consiste à déplacer tous les niveaux de façon que l'énergie totale soit égale à la somme des niveaux occupés :

$$E_n[\rho(r)] = \sum_n E_n' \text{ (II-20)}$$

$E_n' = E_n + \frac{F[\rho(r)]}{N_c}$  est le niveau qui a été déplacé et  $N_c$  est le nombre d'électrons du système.

La diagonalisation de la matrice hamiltonien suivante :  $H(k)$  conduit au spectre énergétique  $E_n'$  des électrons de valence du cristal et détermine l'énergie totale. La méthode des liaisons fortes dans son formalisme purement théorique repose sur des modèles tels que Harisson [12], nous en donnerons ici un bref aperçu :

### II.8. Le 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[14], 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  $ij$  supporté par  $R_j - R_i$  et  $\pi$  l'orbitale perpendiculaire à cet axe voir figures II-1, II-2 et II-3. Par exemple, l'interaction entre l'orbitale  $P_x$  sur l'atome  $i$  et l'orbitale  $P_y$  sur l'atome  $j$  s'écrit :

$$H_{iP_x,jP_y} = lnH_{\sigma\sigma}(i,j) + lmH_{\pi\pi}(i,j) \quad (\text{II-21})$$

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.

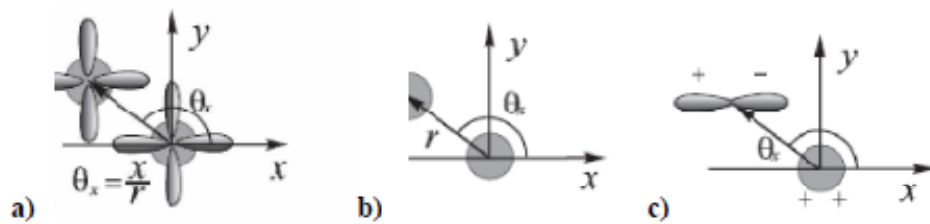


Figure II-1 : calcul des intégrales de recouvrements entre deux atomes

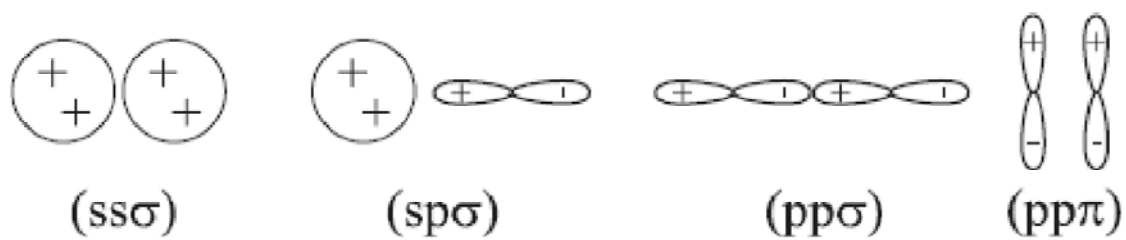


Figure II-2 : Termes indépendants non-nuls intervenant dans le calcul des interactions de type *ss*, *ps* et *pp*

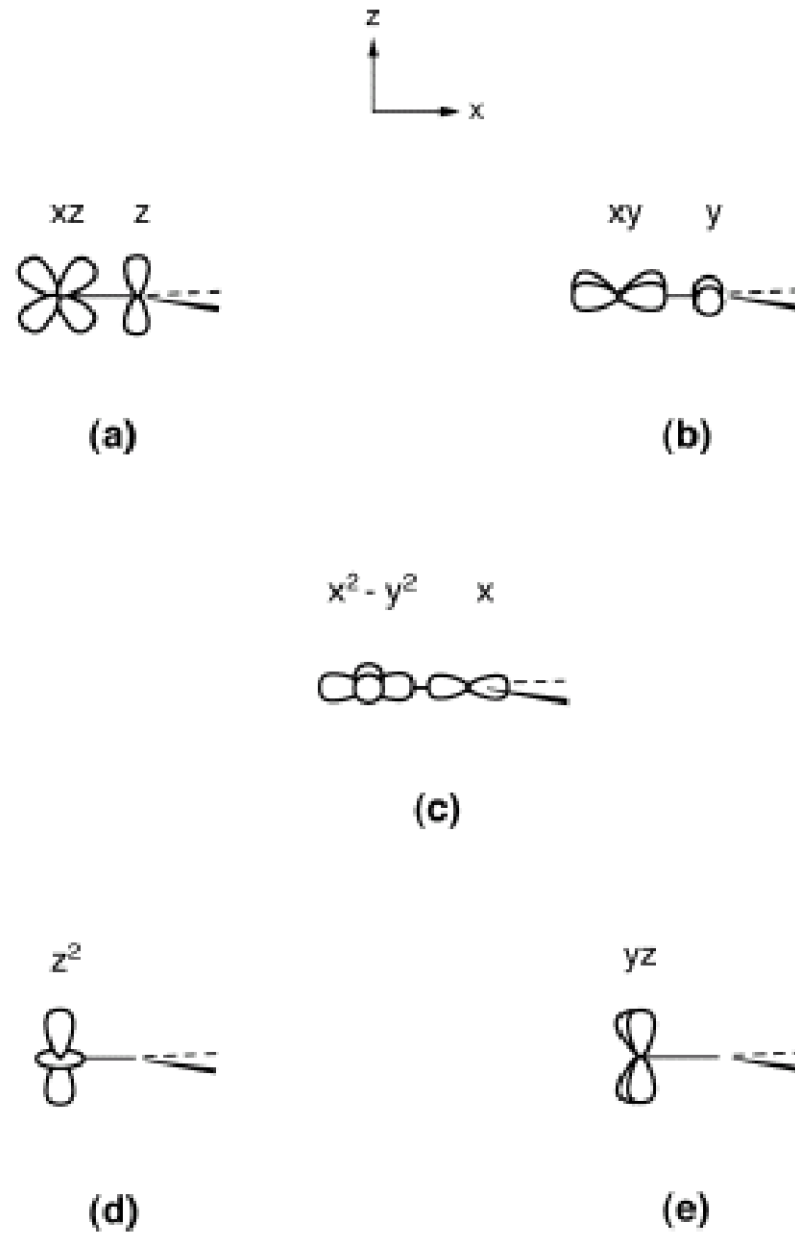


Figure II-3: Termes indépendants non-nuls intervenant dans le calcul des interactions de type *pd* et *sd*

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.8.1 Termes intra-atomiques

Se 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[15]. Les interactions entre deux orbitales différentes d'un même atome  $H_{i\alpha,j\beta}$  sont négligées (voir tableau II-1 ).

élément:	Rayons atomiques en Å
He	0.31
Li	1.67
Be	1.12
B	0.87
C	0.67
N	0.56
O	0.48
F	0.42
Ne	0.38
Na	1.90
Mg	1.45
Al	1.18
Si	1.11
P	0.98
S	0.88
Sb	1.33
Tl	1.56

**Tableau (II-1) :Rayons atomiques calculés par Clémenti et al[16].**



### II.8.2 Termes interatomiques

Pour les termes interatomiques[9], Harrison a proposée une loi semi empirique donnée par :

$$H_{\alpha,\beta} = \frac{\hbar^2}{m} \frac{\eta_{\alpha\beta}}{R^2} \text{(II-22)}$$

Où R est la distance interatomique entre premiers voisins.

### II.8.3 Voisins à prendre en compte

Pour tenir compte des interactions entre premiers proches voisins et seconds on devrait introduire un *cut off* distance  $R_c$  au-delà duquel les interactions s'annulent égal à :

$$R_c(i, j) = 1.4 \sum(i, j) \text{(II-23)}$$

Et les interactions prennent la nouvelle forme :

$$H_{i\alpha,j\beta}(R) = H_{i\alpha,j\beta}(R_1) \exp \left[ -2.5 \left( \frac{R}{R_1} - 1 \right) \right] \text{(II-24)}$$

Ce type de loi a déjà permis [17] 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 hamiltonienne, on prend les énergies des atomes libres.  $E_\alpha = H_{i\alpha,j\alpha}$  avec  $\alpha = s, p, d$



# **CHAPITRE 3**



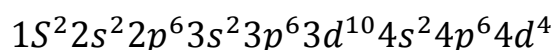
**Résultats et discussions**

## Résultats et discussions

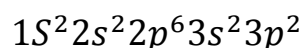
### III.1 Introduction

L'intérêt que soulèvent l'étude des oxydes et leurs applications dans le domaine technologique nous a amenés à réaliser une étude théorique basé sur un calcul numérique par la méthode des liaisons fortes du composé ZrSiO<sub>4</sub>.

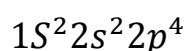
Ce composé est formé par :Le zirconium un élément chimique, de symbole Zr et de numéro atomique 40. C'est un métal de transition appartenant, avec le titane et le hafnium, à la colonne IV a de la classification périodique des éléments. Sa distribution électronique est



Le silicium un élément chimique de la colonne 16, de symbole Si et de numéro atomique 14. Sa distribution électronique est :



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).

Sa forme chimique est composée de 67,1 % ZrO<sub>2</sub> et de 32,9 % de SiO<sub>2</sub>. C'est un minéral du groupe des silicates, plus précisément des nésosilicates. Il forme des cristaux, et il est considéré comme une gemme semi-précieuse en bijouterie. Son nom est le zircon qui provient soit de l'arabe *zarqun*, cinabre, ou soit du perse *zargun*, doré. On retrouve cette étymologie dans l'anglais *jargoon*, qui désigne des zircons de couleur claire. Les zircons jaunes à grenat sont appelés *hyacinthes* (du grec signifiant jacinthe). Les spécimens transparents sont utilisés

en joaillerie pour des utilisations similaires à celles du diamant. Il se cristallise en système cristallintétraogonal (classe cristalline: 4/m 2/m 2/m). Parfois incolores, les zircons ont une couleur naturelle qui varie de doré, à rouge et brun, mais ils peuvent aussi être verts, bleus ou noirs. La poussière de zircon est blanche. Le zircon peut être chatoyant, c'est-à-dire montrer un effet œil de chat sur les pierres taillées en cabochon.



Le calcul de sa structure électronique par la méthode des liaisons forte repose sur la détermination de ces paramètres d'interaction.

### **III.1.1 :Etapes essentielles suivi lors du calcul par la méthode des liaisons fortes**

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 :

$$\varepsilon_i = E_{ical} + E_{iexp} \quad \text{III-1}$$

où  $E_{ical}$  est l'énergie propre calculée et  $E_{iexp}$  est l'énergie donné par l'expérience en un point de haute symétrie.

Si l'erreur  $i$  e 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 [13].

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'états voir figures **III-1** et **III-2**.

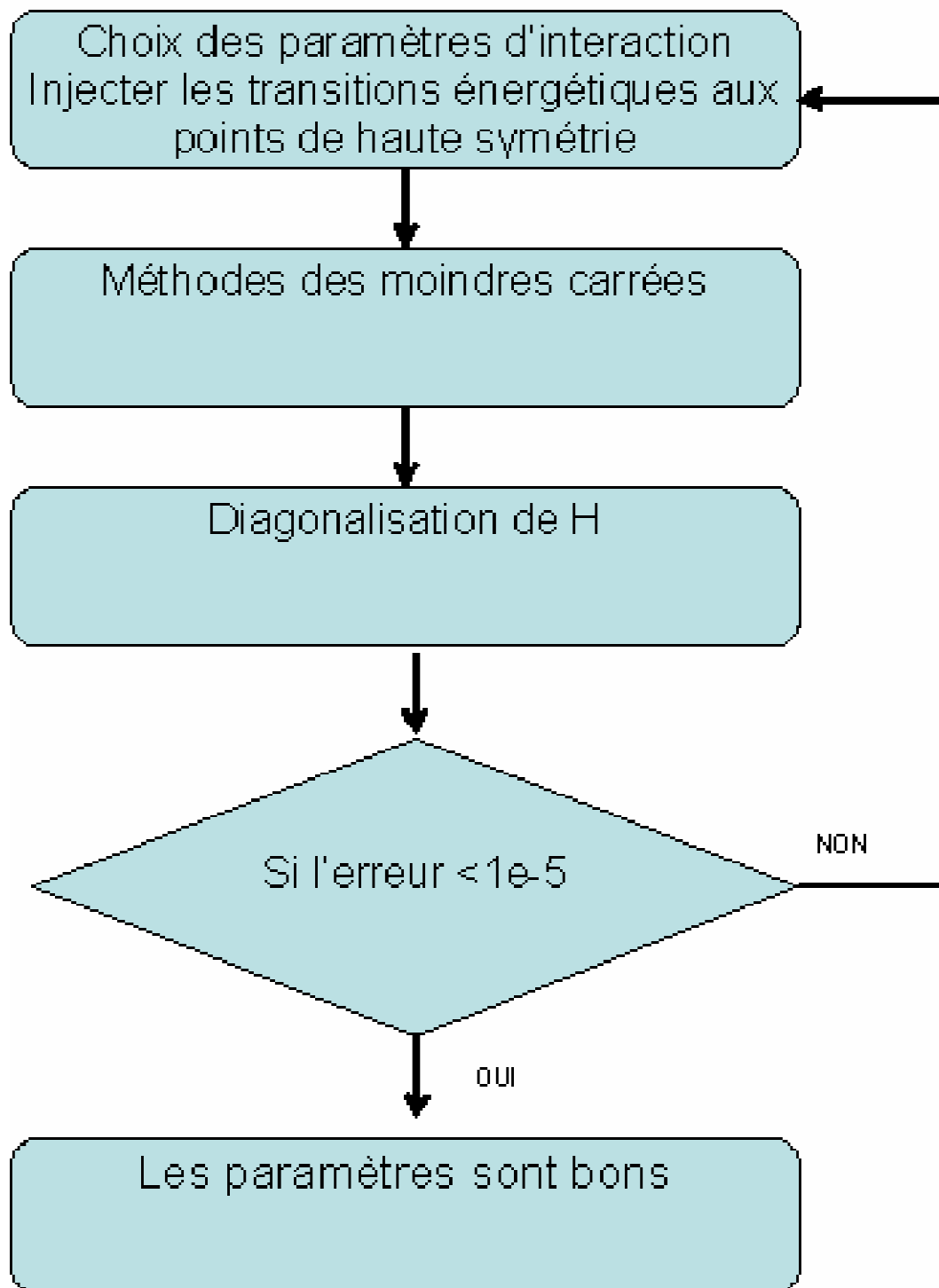


Figure III-1 : Etapes suivies pour l'ajustement des paramètres choisis

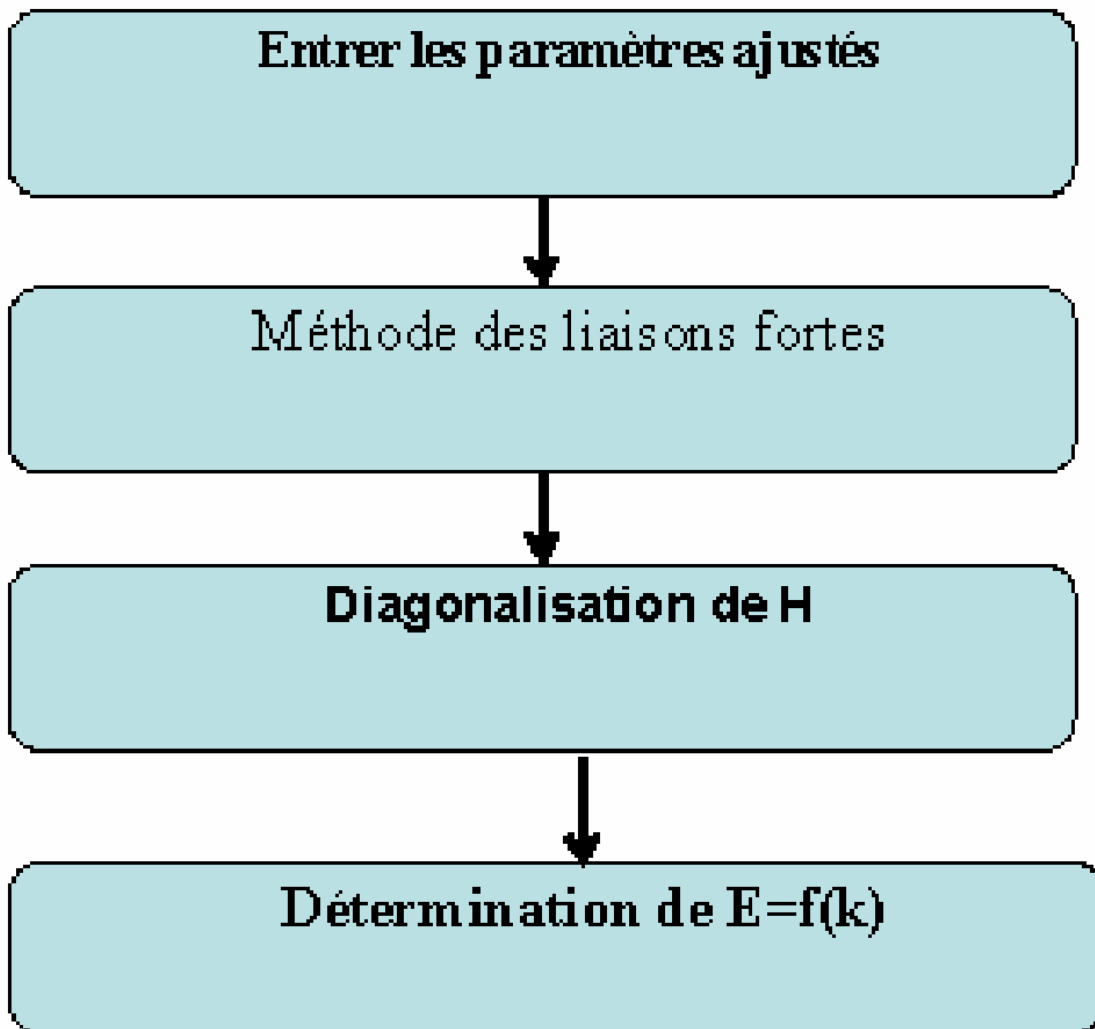


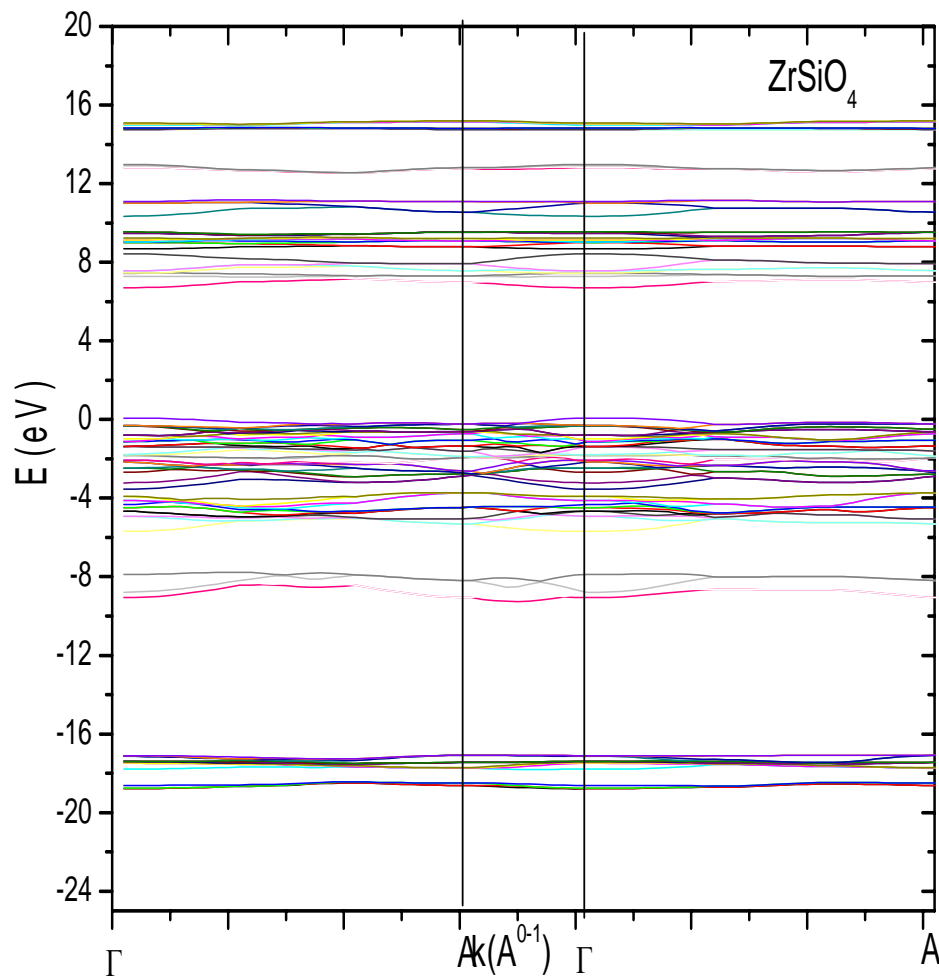
Figure III-2 : Etapes suivies pour la détermination de l'énergie E et les fonctions d'ondes

### III.2. Calcul de la structure de bande

Nous présentons sur la figure (III-3) la structure de bandes du composé  $ZrSiO_4$  suivant les directions principales de la zone de Brillouin.

Soit  $\Gamma, K, A, \Gamma, L, A$





**Figure III-3 : Structure de Bande du composé  $ZrSiO_4$**

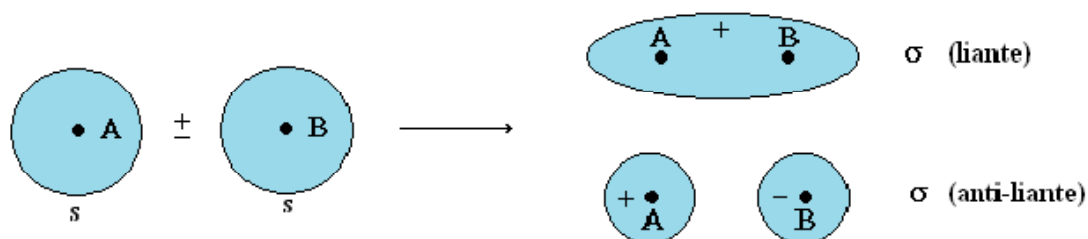
Nous avons utilisés une base constituée de 24 orbitales atomiques, ceci est dû au faite qu'on a 6 atomes dans la maille primitive.

La matrice hamiltonienne a diagonalisé et de dimension 24. Les paramètres d'interactions ainsi que les distances inter atomiques utilisées sont donnés dans le tableau (III-2).

Energie de liaison (eV)	$ss\sigma$	$sp\sigma$	$sp\pi$	$pp\sigma$	$p\pi$	$s^*p$	$ps^*$	$sd$	$sd\sigma$	$pd\pi$
Zr-O 2.06Å°	-1.16	-1.16	1.16	1.74	-0.35	0.00	0.00	-2.10	-1.95	1.10
Zr-O 2.44Å°	-1.16	0.83	0.83	1.24	-0.25	0.00	0.00	-1.50	-1.40	0.77
O-O 1.64Å°	0.00	0.20	0.20	0.55	-0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Si-O 2.64Å°	-3.00	4.60	4.90	-5.40	-1.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

**Tableau III-2 : Paramètres d'interaction calculés par la méthode des liaisons forte du composé ZrSiO4**

Pour plus d'éclaircissement nous représentons dans les figures (III-4) et (III-5) les recouvrements entre les orbitales qui interviennent dans la liaison.



**Figure III.4 : Recouvrement de deux orbitales de symétries s**

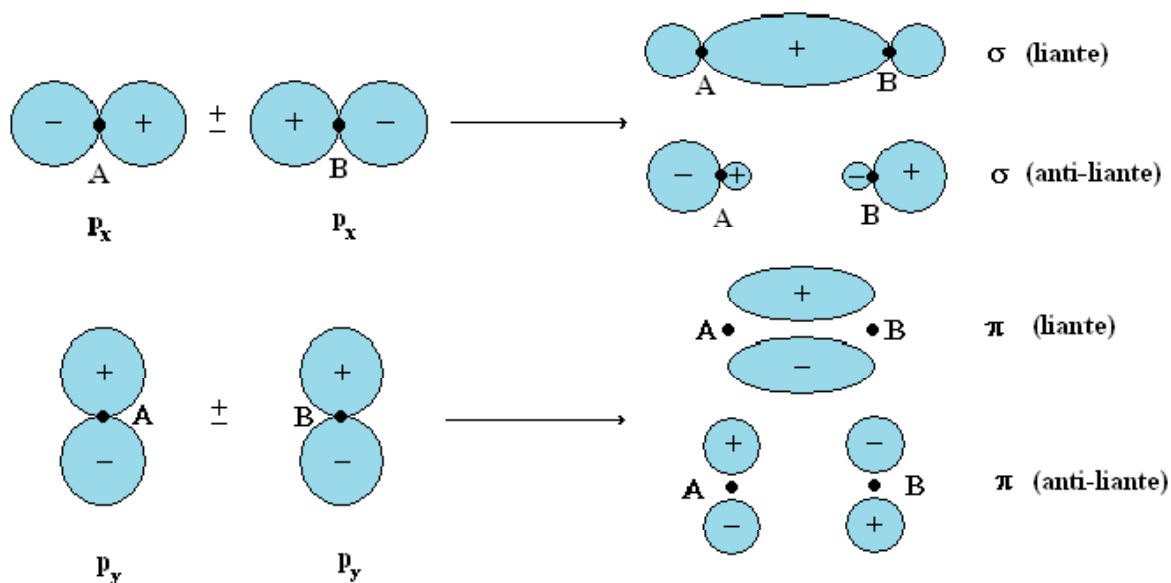


Figure III-5: Recouvrement de deux orbitales de symétries  $p$

Les énergies des orbitales de Zr, Si et O utilisé dans le calcul numérique sont :

Zr :  $s$  (10.5eV),  $p$  (très grande),  $d_{z^2}$  (8.5eV),  $d_{zx}$  (6.5eV)

Si :  $s$  (4.9eV),  $p$  (11.2eV),  $d_{z^2}$  (très grande),  $d_{zx}$  (très grande)

O :  $s$  (-16eV),  $p$  (-1.4eV),  $d_{z^2}$  (très grande),  $d_{zx}$  (très grande)

La bande de valence, à caractère principalement liée au soufre, est composée de deux parties :

- Une partie de plus basse en énergie, noté I, située dans une fenêtre énergétique allant de [-18.771 eV à -17.134 eV], est constituée des orbitales O fortement liées, et donc stabilisées de largeur 1.637 eV. Elle est caractérisée d'un pic D, a caractère  $2s$ .

- La seconde partie est située dans la fenêtre [-9.116 eV, 0.000 eV]. Elle est formée par des orbitales O  $2p$  fortement hybridées avec les orbitales Si Zren raison des interactions de type  $sp$ ,  $pp$  et  $pp$ , sa largeur est de 9.116 eV. Elle est

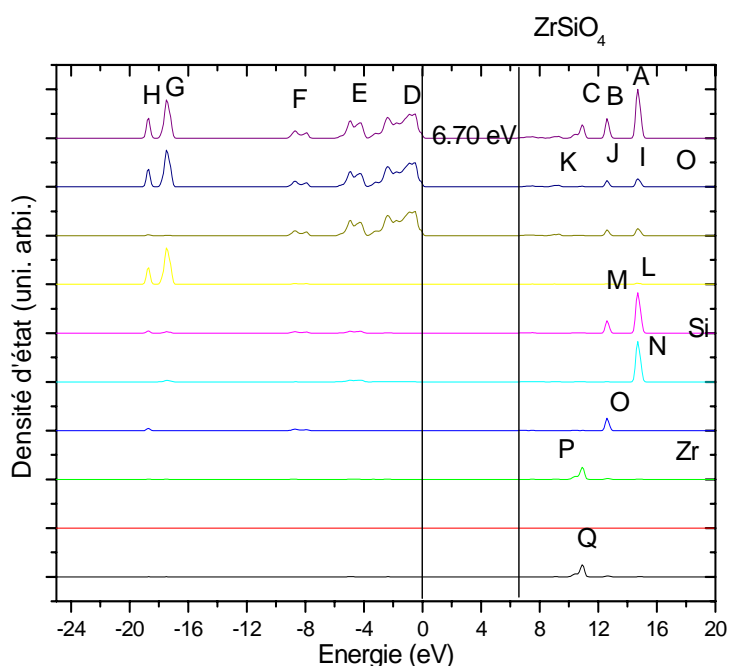
caractérisée par trois pics C, B et A, le premier (C) est situé près de la borne inférieure de cette région, de type  $sp$  mélangés avec une faible proportion des orbitales de Si dû aux interactions entre les orbitales  $s$  et  $p$  de O de forme  $sp$ . Le deuxième pic (B), a un fort caractère de type  $sp$  résultant de l'interaction entre les orbitales  $s$  et  $p$  de O en forte partie avec une faible proportion des orbitales du Si à caractère  $pp$ .

Le troisième pic de caractère A, est due aux interactions fortes entre  $s$  et  $p$  de O type  $sp$ .

La bande de conduction se trouve au-delà de 6.667 eV du haut de la bande de valence. Son caractère est principalement lié aux orbitales  $s$   $p$  de Zr. La contribution des orbitales  $s$  et  $p$  de l'oxygène (O) est pratiquement nulle pour cette bande. Elle présente trois pics de caractère E F G Résultant de l'interaction entre les orbitales  $p$  de Zr et Si type  $pps^*$ , dont le premier (E) situé près du bas à 10.196eV, Le deuxième (F) plus intense à 12.221eV et le troisième (G) à 14.207eV.

### III.3. Calcul de la densité d'état

Nous présentons sur la figure III-6 l la courbe de la densité d'état totale et partielle de  $ZrSiO_4$



**Figure III-6 : Calcul de la densité d'état de ZrSiO<sub>4</sub>**

Nous avons utilisés la même base d'orbitales atomique qu'on a utilisée pour le calcul de la structure de bande pour la détermination de cette densité d'état totale et partielle. Nous reportons dans le tableau III-3 les positions des différents pics déduits à partir du calcul de la densité d'état du composé ZrSiO<sub>4</sub>.

PICS	A	B	C	D	E	F	G	H	
POSITION	14.73	12.64	10.89	-0.53	-2.43	-8.68-17.43	-18.77		
	15.23	13.00	11.21	0.08	-3.64-7.67	-17.07	-18.39		
	14.28	12.29	10.12	-3.64	-5.57-9.13	-18.04	-19.01		

**Tableau III-3 : Les positions en (eV) des différents pics déduits du calcul de la densité d'état du composé ZrSiO<sub>4</sub>**

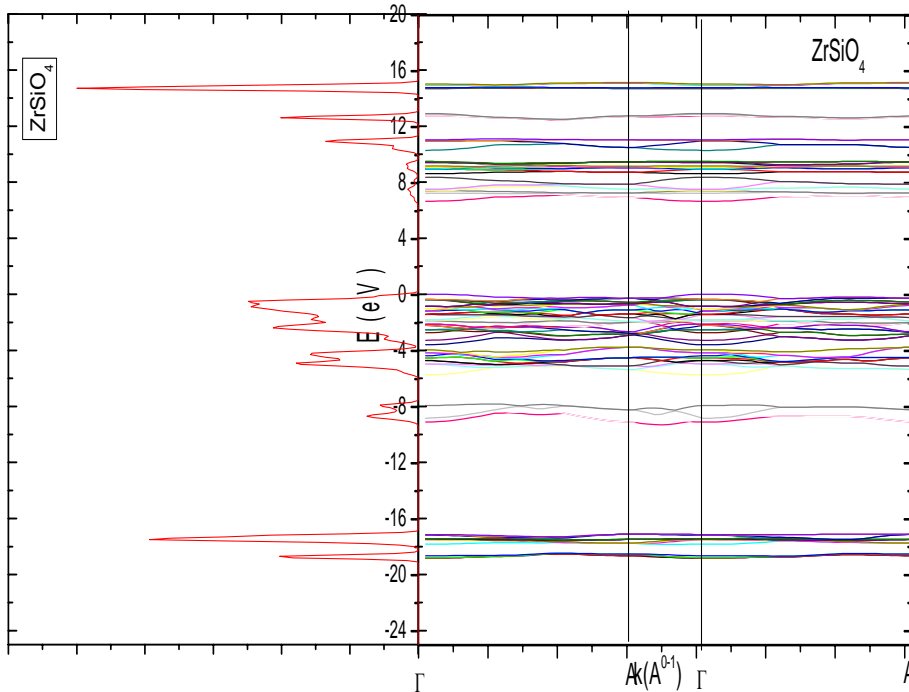
La bande de valence, à caractère principalement liée au soufre, est composée de deux parties :

- La partie la plus basse en énergie, noté I, située dans une fenêtre énergétique allant de  $[-18.771 \text{ eV}$  à  $-17.134 \text{ eV}]$ , est constituée des orbitales O  $2s$  fortement liées, et donc stabilisées de largeur  $1.637 \text{ eV}$ . Elle est caractérisée d'un pic D, a caractère  $s$ .

- La seconde partie est située dans la fenêtre  $[-9.116 \text{ eV}$ ,  $0.000 \text{ eV}]$ . Elle est formée par des orbitales O  $2p$  fortement hybridées avec les orbitales  $s-p$  en raison des interactions de type  $sps$ ,  $pps$  et  $ppp$ , sa largeur est de  $9.116 \text{ eV}$ . Elle est caractérisée par trois pics C, B et A, le premier (C) est situé près de la borne inférieure de cette région, de type  $spde$  O mélangés avec une faible proportion des orbitales  $s$  de Si, dû aux interactions entre les orbitales  $s$  et  $p$  de forme  $sp$ . Le deuxième pic (B), a un fort caractère de type  $pp$  résultant de l'interaction entre les orbitales  $s$  et  $p$  (en faible proportion de Si) avec les orbitales  $p$  de O de forme  $pp$ . Le troisième pic (A) de caractère  $\sigma$ , est due aux interactions fortes entre  $s$  et  $p$  de O de type  $sp$ . La bande de conduction se trouve au delà de  $6.667 \text{ eV}$  du haut de la bande de valence. Son caractère est principalement lié aux orbitales  $p$  de Si. La contribution des orbitales  $p$  et  $s$  de O est pratiquement nulle pour cette bande. Elle présente trois pics de caractère E, F et G résultant de l'interaction entre les orbitales  $p$  de Si et Zr de type  $pps^*$ , dont le premier (E) situé près du bas à  $10.196 \text{ eV}$ , Le deuxième (F) plus intense à  $12.221 \text{ eV}$  et le troisième (G) à  $14.207 \text{ eV}$ .

Dans le but d'éclaircir aux lecteurs nous avons présentés dans la figure (III-5) 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-7 :Présentation de la structure électronique (densité d'état total+structure de bande) de ZrSiO4**

---

## **Conclusion Générale**

---

---



## Conclusion Générale

Les interactions entre atomes jouent un rôle essentiel dans la détermination des propriétés électroniques non seulement des semi-conducteurs mais aussi dans d'autres nouveaux types de matériaux en terme d'applications technologiques tels que les semi-conducteurs magnétiques, les oxydes comme le  $ZrSiO_4$ .

Le développement de méthodes théoriques d'origine *ab initio* et semi empiriques permet de calculer avec succès ce type d'interaction qui constitue un défi majeur pour la physique des matériaux en général.

Le calcul de ces interactions entre atomes par la méthode des liaisons fortes basée sur le modèle de Harrison constitue l'objectif de ce travail de master.

Alors, afin de réaliser cet objectif, nous avons dans un premier temps développé quelques méthodes théoriques en se basant sur des approximations susceptibles pour pouvoir construire une base de projection adéquate capable à résoudre l'hamiltonien du système. Le point de départ était une base d'orbitales de type Slater orthogonalisée.

Dans un deuxième temps, nous avons utilisé une méthode semi empirique dite liaison forte basée sur le modèle de Harrison. Ce modèle propose une loi semi empirique pour la détermination des paramètres d'interaction entre orbitales atomiques.

Cette étape a été achevée avec succès. Après avoir déterminé ces paramètres, nous avons utilisé un calcul numérique pour la détermination de la relation de dispersion de l'énergie en fonction du vecteur d'onde.

Cette relation nous a permis par la suite de déterminer les états électroniques et par conséquent la densité d'état qui décrit la probabilité de présence des électrons dans chaque bande. Nous avons montrés que nos calculs donnent que ce composé a un large gap de l'ordre de  $6.667\text{eV}$ .

L'application de ces étapes à notre composé  $\text{ZrSiO}_4$ , nous donne toutes les informations possibles sur la distribution électronique pour chaque bande et surtout la bande de valence.

---



**Bibliographie**



[1]:E .ELBAZ ,mecaniquequantique,

[2]:M. L. Cohen and V. Heine, Solid State Physics 24, Eds, H. Enrenreich, F. Seitzand D. Turnbull , Academic press, New-York (1970).

[3]:J. C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev. 116, 287 (1959).

[4]:N. W. Aschroft, Phys. Rev. Lett. 23, 48 (1966).

F. Ducastelle. Contribution à l'étude de la structure électronique des métaux de transition  
et de leurs alliages. Thèse de Doctorat d'état (Orsay), 1972

[5] F. Ducastelle. Contribution à l'étude de la structure électronique des métaux de transition  
et de leurs alliages. Thèse de Doctorat d'état (Orsay), 1972

[6] M. C. Desjonquères and D. Spanjaard, Concepts in Surface Physics and references therein,  
Springer, (1995)

[7] G. F. Koster and J. C. Slater, Phys Rev. **96**, 1208 (1954)

[8] P. Hohenberg and W. Khon, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964)

[9] J. P. Perdew, in density functional method in physics, ed, Reiner M. Dreizlerand Joao da  
Providencia, NATO ASI Series (1983)

[10] R. E. Cohen, M. J. Mehl, and D. A. Papaconstantopoulos, Phys. Rev. B **500**, 14694 (1994)

[11] W. A Harrison, Phys. Rev. B **24**, 5835 (1981)

[12]] M. Helmotz and R. Hoffman, J. Am. Chem. Soc. **100**, 6093, (1978)

[13] G. Allan and M. Lannoo, J. Phys. (Paris) **44**, 1355 (1983).

[14] F. Herman, and S. Skillman, Atomic Structure Calculations (Prentice-Hall,  
New Jersey,  
**1963**)

[15]E. Clementi, D. L. Raimondi, and W. P. Reinhardt, J. Chem. Phys. **47**, 1300  
(1967)

---

[16]E. Clementi, D. L. Raimondi, and W. P. Reinhardt, J. Chem. Phys. **47**, 1300 (1967)

[17] I. Lefevbre, M. Lannoo, and G. Allan, Phys. Rev. Lett., **59**, 2471 (1987)

➤ THESES :

- ✓ CHRISTINE FRAYRET, Application de la Théorie de la fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides et des conducteurs mixtes, L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I, 19 octobre 2004 .
- ✓ Abderrachid BECHIRI, EFFETS DU DESORDRE ET DU SUBSTRATSUR LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DANS LES ALLIAGES SEMI-CONDUCTEURS III-V, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINEUMC (ALGERIE),18 janvier 2006.
- ✓ Bertrand Baurens , Génération de pseudo-potentiel atomique pour des matériaux semi-conducteur, Université Claude Bernard Lyon 1, Année : 2009/2010
- ✓ Ramzi Ben Chamekh, Fonctions d'onde locales dans le formalisme des liaisons fortesÉcole Doctorale de Physique de la Région Parisienne l'université paris VI , le 14 décembre 2012