



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Par :

M^{elle} Dendane Amina

Sur le thème

Étude ab initio des propriétés structurales, électroniques et optiques de dioxyde de Zirconium ZrO_2 dopé (Y , V)

Soutenu publiquement le 20 juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr RERBAL Benali	MCA	Université de Tlemcen	Président
Mme SAIDI Fatiha	MCA	ESGEE - Oran	Encadrante
Mme Abderrahim Fatima Zohra	MCA	Université de Chlef	Examineur
Mme DERGAL Malika	Docteur	Université de Tlemcen	Co-encadrante

Année Universitaire : 2021 ~ 2022

Remerciements

Je remercie avant tout ALLAH le tout puissant qui m'a offert volonté, patience et santé, me permettant de mener à terme ce présent travail.

Je souhaiterais dans un premier temps exprimer mes remerciements les plus profonds envers mon encadreur de mémoire, Dr .Saidi Fatiha, Maître de conférences (classe A) à l'Ecole Supérieure en Génie Electrique et Energétique (ESGEE)-Oran ,pour son aide et ces conseils les plus utiles ainsi mon co-encadreur Dr. Dergal Malika pour son aide si précieuse.

Je veux adresser tous mes remerciements à Mr Benali Rerbal Maître de conférences (classe A) à l'université des sciences Tlemcen, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

J'exprime également ma gratitude à madame Abderrahim Fatima, Maître de conférences (classe A) à l'université de Chlef, qui a accepté d'examiner ce travail et de me faire l'honneur de participer au jury.

Mes Vifs remerciements vont être adressés à Malika , Mohammed qui m'ont supporté tout au long de ce travail, et tous les membres du laboratoire d'Etude et de prédiction des Matériaux qui, de près ou de loin, ont contribué au bon déroulement de ce mémoire.

Je remercie aussi madame Senoudi Rachida responsable de la filière qui nous a fourni toutes les conditions de travail .

Je tiendrais également à remercier mes chers parents qui sont toujours à côté de moi et pour leur encouragement et leur soutien qui m'a facilité toutes les obstacles que j'ai parcourus.

Ma reconnaissance va également envers tous les enseignants qui ont contribué et participé à ma formation, du primaire à là où je suis.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Références.....	2
I.1 Introduction.....	3
I.2 Les céramiques.....	4
I.2.1 Classification des céramiques.....	5
I.2.1.1 Classification selon la nature chimique.....	5
I.2.1.2 Classification selon les propriétés physique.....	6
I.2.1.3 Classification selon la science des matériaux.....	6
I.2.2 Propriétés général des céramiques.....	6
I.3 Histoire de zircon.....	7
I.4 Abondance dans la nature.....	7
I.5 Nomenclature de zircon.....	7
I.6 L'origine de zircon.....	8
I.7 Le polyphormisme de ZrO_2	9
I.8 La structure cristalline.....	10
I.8.1 La structure monoclinique.....	11
I.8.2 La phase tétragonale de ZrO_2	11
I.8.3 la phase cubique de ZrO_2	12
I.9 Stabilité de ZrO_2	13
I.10 Les propriétés magnétiques, électriques, optiques.....	13
I.10.1 Propriétés magnétiques.....	13
I.10.2 Propriétés électriques.....	14
I.10.3 Propriétés optiques.....	14
I.11 Caractéristiques de ZrO_2	14
I.12 Les méfaits de zirconium.....	15
➤ Sur la santé humaine :.....	15
➤ Sur l'environnement :.....	16
I.13 Applications.....	16
I.14 Références:.....	20
II.1 Introduction.....	21
II.2 Equation de Schrödinger.....	21
II.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	22

II .3.1 Le principe de la DFT.....	23
II .3.2 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	23
II.4L'approximation de Born et Oppenheimer.....	24
II.5 Equation de Kohn-Sham.....	25
II.6 Potentiel d'échange de corrélation LDA et GGA.....	25
II .6.1 LDA ou approximation de la densité locale.....	26
II .6.2 GGA ou approximation des gradients généralisée.....	27
II .6.3 L'approximation du Perdew-Burke-Ernzerh (GGA-PBE).....	27
II.6.4 Modèle d'Hubbard : DFT+U.....	27
II .6.5 L'approximation meta GGA-mBJ (potentiel de Becke et Johnson modifié).....	28
II.7 Codes de calculs utilisés.....	29
II.7.1 Le code VASP.....	29
II .8Les méthodes de calculs :.....	31
II.8 .1 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	31
II .8 .2 La méthode des pseudos potentiels ab-initio.....	32
II .9Références.....	34
III.1 Étude du ZrO_2 pur.....	39
III.1.1 Structure du ZrO_2	39
III.1.2 Détails de calcul.....	39
III.1.3 Propriétés structurales.....	40
III.1.4Propriétés électroniques :.....	42
III.1.4 Densités d'états (DOS).....	42
III.1.5 Densités de charge.....	44
III.2 Etude du ZrO_2 dopé et co-dopé par V et Y.....	45
III.2.1 Détails de calcul.....	45
III.2.3 Propriétés structurales.....	47
III.2.4 Structure électronique.....	48
III.2.4.1 Densité d'états (DOS).....	48
III.2.4.2Densités de charge.....	49
III.2.5 Propriétés optiques.....	50
III.2.5.1 Etude du dioxyde de zirconium $\text{ZrO}_{2\text{pur}}$	50
III.2.5.2 Etude du dioxyde de zirconium ZrO_2 dopé V ou Y et Co-dopé (V-Y).....	52
References.....	54
Conclusion générale.....	55

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure [I.1] : Barre de zirconium cristallisée.....	5
Figure[I.2] : Cristaux de baddeleyite (à gauche), fragment de baddeleyite (au milieu) et de zircon (à droite)	6
Figure [I.3] : Polymorphe majeur de la zircone	8
Figure [I.5]: Cristallographique de zircone tétragonal.....	9
Figure [I.6]: Structure de la zircone cubique.....	10
Figure [I.7]: Lame en céramique constituée de zircone chargée en carbone	14
Figure [I.8]: Restauration de l'habillage intérieur d'un four en briques réfractaires.....	14
Figure [I-9] : détecteurs de gaz	15
Figure [I.10]: Miroirs réfléchissantes.....	15
Figure [I.11]: Gyrolaser.....	16
Figure [I.12]: Bridge dentaire en zircone même porosité que ZrO_2	16
Figure I.13: Les sondes lambda.....	17
Figure [I.14]: Perle en zircon.....	17

Chapitre II : Etude théorique des calculs ab-initio

Figure [II.1]: La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	23
Figure[II-2] : Principe du cycle auto-cohérent de VASP.	30
Figure [II .3]: Pseudo potentiel.....	33

Chapitre III :Résultats & discussions

Figure [III .1]: a): Phase monoclinique; b) phase tétragonale; c) phase cubique	39
Figure [III.2]: Variation de l'énergie totale en fonction du nombre des points spéciaux	40
Figure [III.3]: (a),(b) et (c) représentent respectivement la variation de l'énergie totale en fonction du volume,et le rapport de (c/a,b.....	41
Figure[III.4]: Les densités d'états totales de ZrO_2	43
Figure [III.5] : Densités d'états partielles du ZrO_2 calculée par PBE, GGA+U et mBj	43

Figure [III.6] : Contours de la densité de charge électronique du ZrO_2 suivant le plan (110).....	45
Figure [III .7] : Modèles de la cellule du ZrO_2 dopé V ou Y et codopé V et Y considéré dans le présent travail	46
Figure [III .8] Densités d'états électroniques totales et partielles spin-polarisées des systèmes $\text{ZrO}_2\text{:V}$, $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ et $\text{ZrO}_2\text{:VY}$ obtenues par PBE.....	48
Figure [III .9] : Densités :Densités d'états projetées des systèmes: (a) : $\text{ZrO}_2\text{:V}$, (b) : $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ et (c) : $\text{ZrO}_2\text{:VY}$ obtenues par PBE.....	49
Figure [III 10]: Contour des densités de charge électroniques des systèmes (a) : $\text{ZrO}_2\text{:V}$, (b) : $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ et (c) : $\text{ZrO}_2\text{:VY}$ obtenues par PBE.....	50
Figure[III . 11]: Représentation des propriétés optiques du ZrO_2 :l'absorption (a), et la réflectivité (b), en fonction de la longueur d'onde(nm).....	51
Figure [III.12]: la variation de coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour Zr pur et dopé avec Y et V.	52
Figure [III .13]: la variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour Zr pur et dopé avec	53

Listes des tableaux

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Tableau [I.1] : Tableau des propriétés physiques de zircones.....	7
Tableau [I.2] : Paramètres de maille de différentes zircons.....	8
Tableau [I.3] : Les propriétés mécaniques de ZrO_2	12
Tableau [I.4] : d'autres propriétés de zirconium ZrO_2	12

Chapitre III: Résultats & discussions

Tableau [III.1] : Paramètres structuraux du ZrO_2 monoclinique $P2_1/c$	39
Tableau [III.2] : Energies de gaps obtenues par les trois approximations PBE, GGA+U et mBj	43
Tableau [III .3] : Énergies totales par atome de la phase de l'élément pur calculées par PBE.....	45
Tableau [III .4] : Les enthalpies de formation (ΔH_{form}) en eV pour ZrO_2 , $\text{ZrO}_2\text{:V}$, $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ et $\text{ZrO}_2\text{:V}$	46
Tableau [III .5] : Paramètres structuraux calculés en utilisant PBE pour les systèmes $\text{ZrO}_2\text{:V}$, $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ et $\text{ZrO}_2\text{:VY}$	46

INTRODUCTION GENERALE

L'innovation des matériaux joue un véritable rôle dans notre vie quotidienne, et continue à ce jour dans le but d'économiser l'énergie et pour la recherche d'une indépendance par rapport aux matériaux stratégiques, on trouve parmi eux les céramiques qui sont des matériaux actuellement développés principalement le dioxyde de zirconium ZrO_2 . Ce dioxyde couvre un rôle important, c'est l'un des meilleurs réfractaires qui est résistant à la corrosion [1] il dispose des propriétés mécaniques et électriques exceptionnelles, une constante diélectrique élevée ainsi d'une large bande interdite.[2]

C'est un bon isolateur thermique qui limite le transfert de chaleur, grâce à cette propriété il est utilisable dans la construction des revêtement[3] sa fin de minimiser l'absorbance de la lumière ainsi de la conductivité électrique grâce à une haute résistance thermique d'interface entre le dépôt et le substrat alors c'est un bon régulateur de chaleur qui nous permis de diminuer les besoins énergétiques de climatisation.

Grace à leur absorbance intense dans l'UV, il est utilisé dans le traitement des verres antireflets qui consistent a annulé la lumière réfléchié sur les deux faces du verre pour augmenter la part de la lumière transmise que la lumière vienne de face ou de derrière.

Le zirconium se cristallise sous trois phases en variant la température : monocliniques, tétraogonales et cubiques. La phase monoclinique du ZrO_2 non dopé est thermodynamiquement stable à des températures inférieures à 1170 °C. La structure de phase tétraogonale apparaît lors du chauffage de ZrO_2 , étant stable entre 1170 °C et 2370 °C, ainsi qu'au-dessus ; par son point de fusion (2706 °C), la phase cubique est alors observée [4].

Le but de notre recherche est d'étudier l'effet du dopage et co-dopage de yttrium(Y) et Vanadium (V) sur les propriétés structurales, électronique et optiques de dioxyde de zirconium dans la phase monoclinique en utilisant le code VASP afin de modéliser les matériaux l'échelle atomique. Il repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'utilisation de l'approche périodique [5].

La présentation de ces travaux va s'articuler en 3 chapitres :

- ✓ Le premier chapitre de cette mémoire est consacré à une description générale sur les céramiques et ses différentes propriétés suivi d'une présentation bibliographique sur l'oxyde de zirconium , leurs polyphormismes et ces applications les plus répandues.

- ✓ Le second chapitre présente le formalisme théorique des méthodes ab initio, ayant permis l'étude de la structure électronique et des propriétés optiques, basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les différentes approximations utilisées.
- ✓ Le troisième chapitre fait l'objet de la présentation des résultats obtenus et leurs interprétations de l'étude ab initio des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de zinc à l'état pur et après le dopage et le co-dopage avec l'élément V et Y par différente méthode GGA ,méta GGA, GGA+U afin de déterminer le gap énergétique et de visualiser l'absorbance dans ces différent états.

Enfin, nous terminons cette mémoire par les conclusions à retenir pour les points essentiels auxquels nous avons abouti.

Références

- [1] Frances, Tommaso. "Ab initia simulation and investigation of a novel Ta-doped Zirconia material." (2015).
- [2] Garcia, Joelson Cott, et al. "Structural, electronic, and optical properties of Zr O 2 from ab initio calculations." *Journal of applied physics* 100.10 (2006): 104103.
- 3] Li, Qing, et al. "Preparation and corrosion resistance studies of zirconia coating on fluorinated AZ91D magnesium alloy." *Progress in Organic Coatings* 63.2 (2008):.
- [4] Garcia, Joelson Cott, et al. "Structural, electronic, and optical properties of Zr O 2 from ab initio calculations." *Journal of applied physics* 100.10 (2006): 104103.
- [5] Le site web du code : <http://www.vasp.at/>

CHAPITRE I



ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Introduction

Le développement de la technologie a conduit à l'évolution de certains éléments de bon marché non toxique ainsi l'innovation dans les matériaux qui prend une place fondamentale et impactent de nombreuses industries (automobile, aérospatiale, Architecture, Génie Civil, Énergie, Biomédical,). Des progrès scientifiques atteintes dans ces différents domaines déterminent le recul ou le développement de certains grands secteurs industriels. C'est Surtout dans le cas des matériaux céramiques.

Au sens étymologique, le mot céramique désigne un objet en argile. Ainsi, pendant longtemps, la céramique occupe une place importante dans la vie quotidienne. Pour les non-initiés, ils évoquent simplement la poterie, le grès, la porcelaine, les tuiles ou les briques et sont généralement classés comme céramique traditionnelle.

Ces céramiques sont caractérisées par les propriétés suivantes :

- Des liaisons chimiques covalentes, ionique et iono- covalente.
- Une structure complexe qui dépend de leurs liaisons.
- Ils sont généralement fragiles, possèdent des grandes valeurs de coefficients d'élasticité en comparaisons avec les métaux.
- Les céramiques possèdent une température de fusion très élevée qui peut dépasser 2000°C à cause de leurs liaisons chimiques qui sont fortes.
- Sont des isolants thermiques à cause de l'absence totale des électrons libres.

Cependant, face à la concurrence d'autres matériaux, notamment les plastiques, les potiers ont dû se tourner vers d'autres domaines pendant plusieurs années. Les matériaux actuellement développés sont principalement des oxydes, des carbures, des nitrures, des oxynitrures, des borures et des sulfures, appelés céramiques nouvelles ou industrielles.

On s'intéresse bien aux oxydes grâce à leurs occupations qui sont importante dans divers domaines présentés ci-dessous :

- électrique (isolants diélectriques, Ferroélectriques, piézoélectriques, semi-conducteurs).
- magnétique (ferrites).
- optique (matériaux translucides ou luminescents).

- mécanique (dureté, résistance à l'abrasion et aux effets thermiques)
- thermique (verres et fibres céramiques, réfractaires)
- biologique (matériaux biodégradables ou inertes)
- nucléaire (combustibles, modérateurs). [1]

On s'intéresse dans le secteur thermique qui contient des oxydes réfractaires tel que le dioxyde de zirconium ZrO_2 qui répond à des besoins particuliers. Il se distingue grâce à ses propriétés d'absorption du rayonnement ultra-violet et à sa position de ses bandes de valence, alors dans cette étude nous allons choisir l'un des plus importants des oxydes de métaux de transition qui se manifeste de plusieurs structures et qui est adapté aux plusieurs applications technologiques, en particulier dans le domaine photovoltaïque. C'est le dioxyde de zirconium qui possède de grandes potentialités technologiques grâce à ses propriétés et ses caractéristiques spécifiques, représentées par :

- ✓ Une haute température de fusion = $2700^{\circ}C$
- ✓ Une résistance aux effets corrosifs de différent gaz
- ✓ Une dureté acceptable pour un oxyde = 8 dans l'échelle de MOHS [2].

Son principal constituant est le zirconium qui est élément du numéro atomique 40, de symbole Zr.

I .1 Les céramiques

Le mot céramique dérive du grec « Kéramos » qui signifie argile, « kéram » signifie aussi « brûler » donc poterie ou « matière brûlée », qui implique la cuisson de matières abondantes et bon marché. Une définition un peu plus simple a été donnée par Kingery qui a défini la céramique que « l'art et la science de fabrication et l'utilisation des articles solides, qui ont, en tant que composant essentiel, et sont composées en grande partie de matériaux non métalliques inorganiques [3]. D'une façon plus simple les céramiques sont considérées comme des matériaux inorganiques et non métalliques. Elles sont les matières premières les plus abondantes de la croûte terrestre et les matériaux les plus anciens utilisés par l'homme [4]. Cependant, ils peuvent contenir à la fois des éléments métalliques et non métalliques. Cette classe de matériaux comprend à la fois des céramiques traditionnelles (telles que

l'argile, la tuile, la porcelaine et le verre), ainsi que des céramiques techniques modernes (tels que les carbures, borures, oxydes, nitrures et des différents éléments qui sont utilisés dans des applications de haute technologie). Habituellement, les céramiques atteignent leurs propriétés au cours d'un processus de frittage à haute température. Comme matériaux polycristallins monolithiques, les céramiques présentent une faible résistance mais une haute rigidité (module d'élasticité élevé), sont de mauvais conducteurs de chaleur et d'électricité. Les céramiques sont de légers composés ioniques avec des énergies de liaison atomiques élevés, ce qui conduit à des points de fusion élevés [3]. Généralement la céramique a des propriétés structurales, mécaniques, thermiques et électroniques importantes. Ces propriétés sont essentielles pour l'utilisation des céramiques comme composants de structures, dans des conditions extrêmement agressives. Cependant, à cause de leur fragilité intrinsèque, la conception et le dimensionnement de pièces sont très délicates.

Les matériaux céramiques sont à la base de liaisons ioniques ou covalentes, qui limitent le nombre de systèmes de glissement indépendants, nécessaires pour produire une déformation plastique uniforme. Contrairement aux métaux ductiles, les métaux ductiles, par le comportement de leurs systèmes de glissement, peuvent se déformer plastiquement contre les fissures, empêchant ainsi la formation de fortes concentrations de contraintes pouvant conduire à une rupture prématurée. En revanche, les céramiques sont dites plus ou moins résistantes, selon leur construction, car pour les casser, il faut exercer des forces plus ou moins importantes. En effet, les propriétés mécaniques des différentes céramiques dépendent de leur composition et de leur structure, mais aussi des défauts contenus dans le matériau.

I.2.1 Classification des céramiques

On peut distinguer entre les différentes classes de céramiques comme ceci :

I.2.1.1 Classification selon la nature chimique

Les chimistes de l'état solide attachent une importance particulière à la nature de la liaison forte, en distinguant trois types de liaisons fortes (liaison métallique, liaison ionique et liaison covalente) et différentes variantes de liaisons faibles (comme la liaison de van der Waals). Selon cette classification, Les diverses céramiques connues se répartissent en 5 grandes familles ou groupes [5].

- Les éléments légers de la colonne IVb (C, Si, Ge, Sn, Pb) qui forment des liaisons covalentes (Diamant, silicium, carbure de silicium).
- Les métaux réfractaires ou métaux de transitions.
- Les carbures et nitrures des métaux de transition (Températures de fusion très élevées) sont très durs et sont souvent utilisées comme abrasifs.
- Les oxydes (éléments de la colonne IV du tableau périodique des éléments).

I.2.1.2 Classification selon les propriétés physique

Les physiciens de l'état solide sont particulièrement intéressés à la structure électronique des solides et de leurs propriétés de conduction. Il est donc naturel pour eux de les classer en solides. En fait cette classification prédestine les domaines potentiels d'utilisation [6], on trouve: des isolateurs , des semi-conducteurs, des conducteurs et supraconducteurs.

I.2.1.3 Classification selon la science des matériaux

La science des matériaux adopte une classification ternaire qui distingue les matériaux par : Les matériaux organiques. Les matériaux métalliques et inorganiques, Les matériaux inorganiques et non métalliques

I.2.2 Propriétés général des céramiques

Les céramiques ont des propriétés intéressantes dans divers domaines qui les caractérisent, on peut citer :

- **Liaisons chimiques** : covalentes, ioniques et peuvent être mixtes.
- **Structures cristallographiques** : sont complexes et dépendent des liaisons.
- **Propriétés mécaniques** : sont généralement fragiles, possèdent des grandes valeurs de coefficients d'élasticité en comparaisons avec les métaux.
- **Propriétés thermiques** : les céramiques possèdent une température de fusion très élevée qui peut dépasser 2000°C à cause de leurs liaisons chimiques qui sont fortes.
- **Conductibilité thermiques** : les céramiques sont des isolants thermiques à cause de l'absence totale des électrons libres.

- **Propriétés électroniques** : isolants, semi-conducteurs et conducteurs mais la plupart des céramiques sont des isolants et leurs conductivités sont faibles
- **Propriétés optiques** : opaques ou transparents applications telles que pigments [7].

I.3 Histoire de zircon

Il a été découvert par Martin Heinrich Klaproth à Berlin qu'il a extrait du Zircon en 1789 sous forme d'oxyde.

Le mot « zircon », le minéral source de zirconium, a été créé par le géologue et minéralogiste Abraham Gottlob Werner en 1783, (voir figure I.1). Mais ce

n'est qu'en 1824 que Jöns Jacob Berzelius l'a isolé sous forme de métal à Stockholm, en Suède. En 1999, on a retrouvé en Australie un fin morceau de cristal de Zircon de 4,4 milliard d'années d'âge : hormis certains fragments de météorites, c'est le plus vieil objet terrestre connu [8].



Figure [I.1] : Barre de zirconium cristallisée

I.4 Abondance dans la nature

Comparé au cuivre, il est trois fois plus abondant dans la croûte terrestre, avec 0,0165 % s'étendant jusqu'à 16 km de profondeur (Bihoux P. et De Guillebon B., 2010). Il existe principalement sous forme de zircon et de zirconite, aussi appelée ZrO_2 . Les réserves estimées sont de 56 millions de tonnes, les deux tiers de l'Australie et de l'Afrique du Sud. Les États-Unis, le Brésil, l'Inde et l'Ukraine ont également d'importantes réserves. La production annuelle mondiale de zircon est d'environ 1,25 million de tonnes, avec une forte contribution de la Chine (Bihoux P. et De Guillebon B., 2010). Le zirconium est un métal de transition des groupes 4 et 5 du tableau périodique des éléments chimiques de Mendeleïev. Sa configuration électronique est $[Zr] 5s^2 4d^2$, il possède donc 4 électrons de valence et donc un état d'oxydation +IV.

I.5 Nomenclature de zirconite

Ce nom vient de perse « ZAR gun » qui signifie couleur d'or ce qui caractérise bien certaines de ces pierres précieuses [7]. La zirconite est un solide blanc particulièrement réfractaire qui

montre une très grande résistance aux hautes températures. Il ne faut pas la confondre avec le zircon de formule ZrSiO_4 .

I.6 L'origine de zircon

En pratique, le dioxyde de zirconium est obtenu à partir de minéraux Zircon naturelle. La zircon est extraite de deux minéraux naturels : Plagioclase de zircon (découvert par Joseph Badley au Sri Lanka en 1892) (Figure I.2) et du sable de zircon (ZrSiO_4 , par exemple sous forme d'Alvit) est la source principale. Le sable de zircon est trouvé sur certaines plages d'Australie, Sénégal, Floride, Brésil, Inde, Union soviétique. Les principaux gisements de Baddeleyite sont situés en Afrique du Sud. L'utilisation de la zircon à l'état naturel est limitée à la forme de poudre abrasifs ou renforts pour fissuration (**Voir figure I.2**).



Figure [I.1]: Cristaux de baddeleyite (à gauche), fragment de baddeleyite (au milieu) et de zircon (à droite) [9].

- Formule : sa formule chimique est ZrO_2
- Structure cristalline : Il se cristallise sous forme monoclinique.
- Paramètres de maille : $a=5.20$, $b=5.27$, $c=5.37$ avec des angles de : $\alpha=90$, $\beta=99.86$ $\gamma=90$.
- Volume : un volume de $143,26 \text{ \AA}^3$.
- Masse molaire : $123,223 \text{ g/mol}$.
- Aspect : Le zirconium est un métal dur de couleur argentée brillante.
- Propriétés physiques : sous pression atmosphérique, le zirconium existe sous deux formes cristallines différentes :
 1. en dessous de 863°C , il est de structure hexagonale compacte (variété α)
 2. au-dessus de 863°C , sa structure est cubique centrée (zirconium β).

Quelques propriétés physiques sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Tableau [I.1] : Tableau des propriétés physiques de zircon [10]

Rayon atomique	0,160 nm
Rayon ionique	0,080 nm
Température critique de supraconductivité	0.61K
Résistance à la traction (à l'état recuit) 350	390 MPa
Masse volumique (à 20°C)	6490 kg.m-3
Température de fusion	1855°C
Groupe d'espace	P2 ₁ /c

- **Propriétés chimiques** : Le métal est extrêmement résistant à l'oxydation du fait de la formation d'un film d'oxyde, ZrO₂, en présence d'humidité et qui est stable. Cet oxyde n'est pas affecté par les acides (à l'exception de l'acide fluorhydrique) ou les bases. Du fait de sa résistance à la corrosion le zirconium est très utilisé dans l'industrie chimique comme agent anticorrosif. De même, en raison de ses excellentes propriétés aux températures élevées, et couplées à sa faible absorption des neutrons, il est utilisé dans la construction des réacteurs nucléaires. Le zirconium est utilisé comme élément d'alliage et ceux-ci acquièrent des caractéristiques mécaniques améliorées.

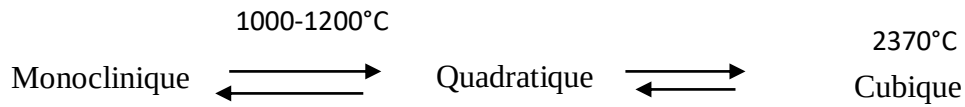
I.7 Le polyphormisme de ZrO₂

A pression atmosphérique, la zircon existe sous 3 formes allotropiques présentées comme suit :

- ✓ **La zircon α** : c'est la phase monoclinique de groupe d'espace P2₁/c, stable de la température ambiante jusqu'à 1170°C,
- ✓ **La zircon β** : c'est la phase quadratique de groupe d'espace P4₂/nmc, stable de 1170°C à 2370°C
- ✓ **La zircon γ** : c'est la phase cubique de groupe d'espace Fm3m qui est stable au-delà de 2370°C jusqu'à sa température de fusion qui est de 2680°C [10].

I.8 La structure cristalline

Le dioxyde de zirconium se présente sous 3 variétés polymorphique : les formes monoclinique, quadratique et cubique [11]. Il a une forme monoclinique à une



température ambiante, puis au-delà de 1170°C le dioxyde change sa phase en devenant quadratique et en fin se transforme dans une phase cubique à 2370°C (**Figure I.3**).

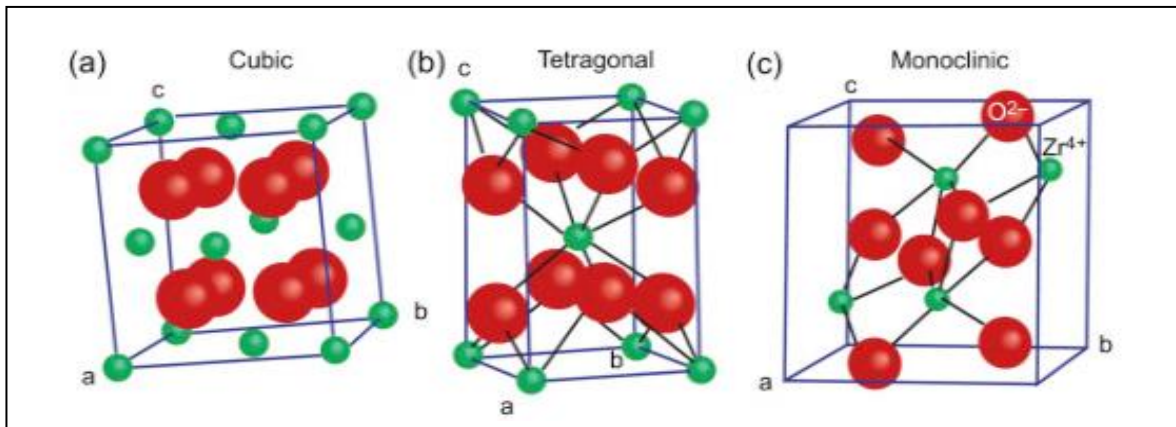


Figure [I.3] : Polymorphe majeur de la zircone [7]

La figure ci-dessus montre ce polymorphe majeur de la zircone.

Le tableau ci-dessous montre les paramètres de maille des différentes zircones [12].

Tableau [I.2] : Paramètres de maille de différentes zircones

	Orthorombique	Monoclinique	Quadratique	Cubique
Paramètres	$a = 5.042\text{\AA}$ $b = 5.092\text{\AA}$ $c = 5.257\text{\AA}$	$a = 5.156\text{\AA}$ $b = 5.191\text{\AA}$ $c = 5.304\text{\AA}$ $B = 98.9^{\circ}$	$a = 3.602\text{\AA}$ $c = 5.177\text{\AA}$	$a = 5.124\text{\AA}$
Densité	6064 Kg/m^3	5830 Kg/m^3	6100 Kg/m^3	6090 Kg/m^3

I.8.1 La structure monoclinique

C'est sous cette forme que l'on trouve la zirconite naturelle ou baddeleyite. Il se présente sous la forme d'un parallélépipède avec des ions Zr^{4+} liés à 7 ions O^{2-} . En raison de cette disposition des atomes d'oxygène, la structure des ions oxygène n'est pas très plane. Cette partie explique la tendance de la baddeleyite à former des macles (union de plusieurs cristaux identiques) Espèces minérales, mais dans des orientations différentes, partiellement interpénétrées), (Figure I.4).

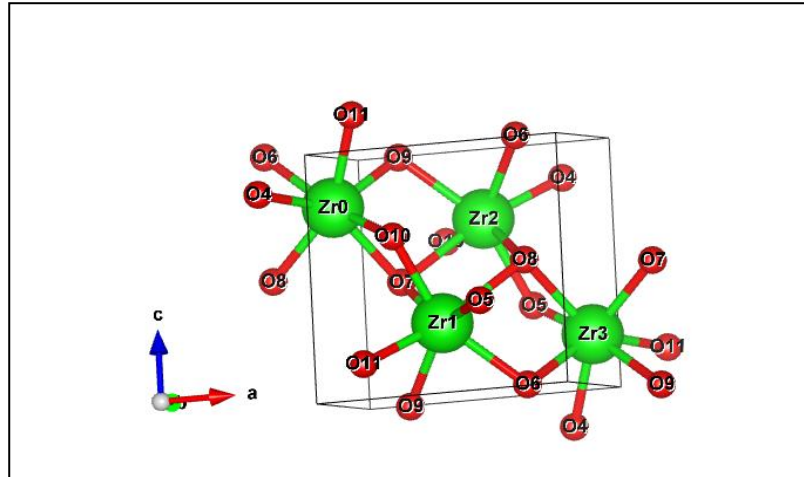


Figure [I.4]: Structure cristallographique de zirconite monoclinique

I.8.2 La phase tétragonale de ZrO_2

Se cristallise dans la structure cubique de fluorite par le déplacement des anions d'oxygènes suivant de l'un des axes cubiques, ce qui résulte une distorsion tétragonale longitudinale de cet axe. Il se trouve à la température supérieure à $1250^{\circ}C$ et par l'effet des éléments stabilisateurs ou par la réduction de la taille des cristallites, elle peut être stabilisée à des températures inférieure (Figure I.5). Les ions de Zr et les quatre oxygènes sont séparés par une liaison de distance de $2,45 \text{ \AA}$

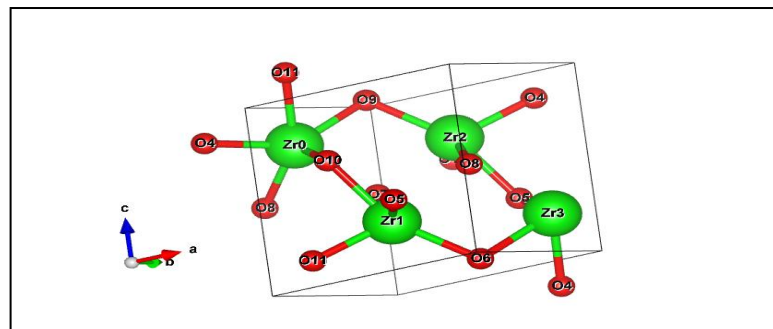


Figure [I.5]: Cristallographique de zirconite tétragonale.

I.8.3 la phase cubique de ZrO_2

Se caractérise par un réseau cubique CFC (tel que l'oxygène qui occupe tous les sites tétraédriques et le Zr occupe les sommets et les face de cube. Chaque ion de Zr est en coordonnées avec 8 atomes d'oxygènes si bien que chaque atome d'oxygène est liée à 4 atomes de Zr (Voir figure I.6). La phase cubique a une très faible conductivité thermique, elle est stable au-dessus de 2370°C jusqu'au point de fusion.

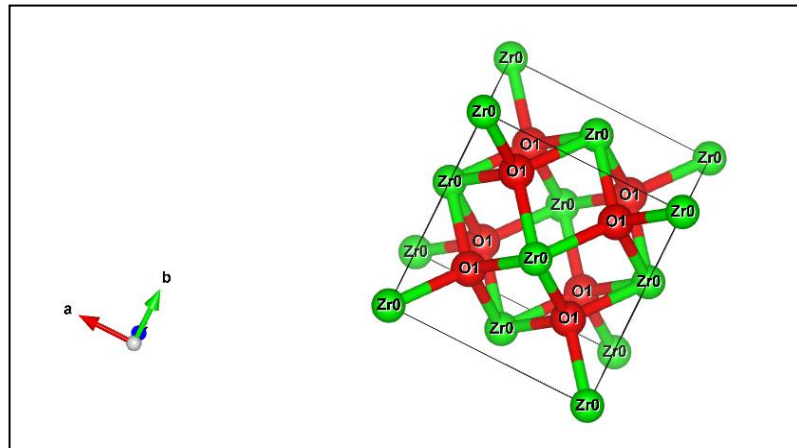


Figure [I.2]: Structure de la zircone cubique.

- Lors de la transformation de phase monoclinique vers tétragonale la zircone se dilate lors de son refroidissement et se contracte lors du chauffage.
- La transition monoclinique vers tétragonale est thermodynamiquement réversible.
- Après la contraction de volume, la ténacité à la rupture et la résistance de la zircone s'améliorent.
- Les ions sulfate peuvent stabiliser la structure de la zircone car ils retardent la formation des liaisons entre les atomes d'oxyde de zircone, cela évitera le frittage à des températures élevées, empêchant aussi la transition de phase.
- Les transformations de phase de la zircone s'inversent au refroidissement et s'accompagnent d'expansions volumiques [1].
- Le changement de volume est généré par les contraintes de cisaillement et peuvent donner des fissures, grâce à celles-ci qui l'expose, il est limité dans son application comme céramique réfractaire.
- Des additifs à la zircone tels que l'oxyde de calcium, l'oxyde de magnésium, l'oxyde de cérium et l'oxyde d'yttrium sont utilisés pour stabiliser les phases à haute température [1].

- La phase monoclinique est la phase la plus stable aux conditions normales de pression et de températures.

I.9 Stabilité de ZrO₂

La phase monoclinique est la phase la plus stable à pression et température ambiantes. Les corps minces offrent la possibilité de stabiliser à température ambiante la phase qui y était initialement métastable. Les dimensions nanométriques de la matière sont à l'origine de phénomènes quantiques, qui conduisent à de nouvelles propriétés des matériaux qui diffèrent de la matière solide. De plus, le rapport surface/volume des nano cristaux est très élevé, ce qui a un effet significatif sur leurs propriétés liées à la structure. Par conséquent, les effets de surface et d'interface sont dominants pour les nanomatériaux.

A basse température, la concentration des défauts peut être modifier par l'incorporation des dopants, l'impureté en solutions solide de type MgO, dans ZrO₂ permettre d'accroître la concentration en lacune d'oxygène, donc la conductivité est ionique[2]. La zircone subit des changements de volume pendant la transformation de phase tel que :

- Expansion thermique élevé $\alpha=11 \times 10^{-6}/K$
- Excellente isolation thermique
- Très haute résistance à la propagation des fissures [13]

I.10 Les propriétés magnétiques, électriques, optiques

I.10.1 Propriétés magnétiques

Plusieurs rapports indiquent que le ZrO₂ pur présente un ferromagnétisme à la température ambiante et qui est plus fréquent pour les structures tétraгонаles, comme Lamperti et Al ont trouvé par diffraction des rayons x en incidence rasante que l'inclusion des impuretés de matériaux ferromagnétique dans le ZrO₂ induit une amorphisation dans les couches minces de ZrO₂. La zircone peut être modifiée par dopage avec d'autre oxydes métalliques tel que l'yttria Y [1].

I.10.2 Propriétés électriques

Dans le domaine de la micro-électronique, la zircone (ZrO_2) est le matériau candidat pour des applications haut-k en raison de sa constante diélectrique élevée qui est supérieur à 20 et sa grande largeur de bande (bande gap $E_g \geq 5 \text{ eV}$).

I.10.3 Propriétés optiques

Les solutions solides $\text{Pb}(\text{Zr Ti}) \text{O}_3$ et $(\text{Pb, La}), (\text{Zr, Ti}) \text{O}_3$ sont reconnues pour leurs propriétés piézoélectriques [14]. Ces matériaux sont largement utilisés en électro-optique : écran vidéo, mémoire optique, photographie.

Les principaux pigments céramiques sont constitués d'un mélange de ZrO_2 et SiO_2 dopés avec V_2O_5 ou Fe_2O_3 [15].

- Enfin, l'oxyde de zirconium a d'excellentes propriétés optiques (indice de réfraction : 2,18) qui sont proches de celles du diamant [16].

I.11 Caractéristiques de ZrO_2

Tableau 1.3 : Les propriétés mécaniques de ZrO_2 [17].

Type de céramique	Conductivité thermique (w /m. k)	Coeff.de dilatation linéaire ($10^{-6}/\text{K}$)	Module de Young (Gpa)
Zircone ZrO_2	2 à 12	7 à 9	180 à 240

Tableau I.4 : d'autres propriétés de zirconium ZrO_2 [18].

Résistance à la compressibilité (Mpa)	Module De rupture (Mpa)	Ténacité ($\text{Mpa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}$)	Indice de réfraction
1650 à 3600	140 à 270	2 à 6,9	$n_D = (1,855-1,943)-1,985$

I.12 Les méfaits de zirconium

➤ **Sur la santé humaine :**

Le zirconium et ses sels sont généralement considérés comme ayant une faible toxicité systémique. Le zirconium n'est pas classé comme cancérigène ou cancérigène potentiel, mais semble être capable de provoquer des allergies et une sensibilisation. Le zirconium-93 (émetteur bêta inférieur à 60 KeV, donc peu nocif, sauf en cas d'ingestion).

La base de données toxicologiques ne contient que quelques références d'études sur le risque de sensibilisation du zirconium pur, mais la littérature scientifique cite des cas de sensibilisation à certains composés responsables de granulomes cutanés (lactate de zirconium et de sodium, dioxyde de zirconium, tétrachlorure de zirconium). Les allergies surviennent principalement chez les patients utilisant des sticks déodorants contenant du lactate de sodium et du lactate de zirconium ou des crèmes topiques contenant du dioxyde de zirconium destinées à traiter la dermatite. Les dommages surviennent au point de contact et 4 à 6 semaines après l'utilisation de ces produits, y compris les sels de zirconium solubles et insolubles[17].

Il provoque une irritation mécanique des yeux avec un « risque d'atteinte pulmonaire par exposition répétée ou prolongée aux poussières ». Assumons : Inflammation cutanée due au frottement, au rasage ou à certaines conditions physiologiques (transpiration, dermatite ; Des granulomes se développent chez les personnes allergiques au zirconium. Ceux formés à partir de sels de zirconium solubles disparaîtront après quelques mois. D'autres (causés par des sels insolubles) persisteront pendant des années et résisteront aux traitements dermatologiques.

Les réactions d'hypersensibilité allergique aux composés de zirconium peuvent être confirmées par des tests cutanés (patch) et intradermiques, montrant la formation de papules brun rougeâtre après environ 4 semaines et de papules discrètes sous la peau 8 à 14 jours après le traitement, respectivement. Tests (durée 6-24 mois). En 2010, selon le site REPTOX, la littérature consultée ne fait état d'aucun cas manifeste de sensibilisation respiratoire asthmatique. Dans les usines qui produisent du zirconium, des cas d'asthme bronchique et de toux chroniques ont été constatés lorsque des travailleurs respirent de l'air contenant du zirconium, mais cet air contient également des chlorures d'autres métaux et il n'est pas possible de déterminer que le zirconium puisse être en partie responsable [18].

➤ **Sur l'environnement :**

Le zirconium était peu susceptible de présenter un risque pour l'environnement. Quelques études l'ont testé pour les bactéries et poissons ; chez ces taxons (et chez les algues), ce métal ne semble pas toxique pour l'ADN ; aucun effet mutagène (test de fluctuation) ou génotoxique (test SOS Chromotest) n'a été relevé lors des expériences *in vitro* [19].

Il est généralement déconseillé d'ingérer ou inhaler le zirconium, ou de mettre certains de ses sels en contact direct avec la peau. Quand il est inhalé de manière chronique, il produit une fibrose pulmonaire parfois accompagnée d'un emphysème ; il traverse la barrière placentaire, il passe dans le lait maternel.

I.13 Applications

La zircone a des applications dans divers domaines (chimique, électrique, thermique) à basse et à haute température, on peut l'utiliser comme pièce de frottement aussi dans l'industrie du textile au tant que d'outils de coupe [2] (Figure I.7).



Figure [I.3]: Lame en céramique constituée de zircone chargée en carbone

Ces oxydes de Zr stabilisés servent à fabriquer des briques ou des revêtements réfractaires pour des fours à haute température. (Figure I.4)



Figure [I.5]: Restauration de l'habillage intérieur d'un four en briques réfractaires

Aussi utilisées dans les capteurs d'oxygènes dans le réseau cristallin. Expérimentalement, la zircone est bien connue dans divers secteurs industriels tels que : les détecteurs de gaz [20] (Figure I.9).



Figure [I-9] : détecteurs de gaz [20]

La Zircone est aussi utilisée dans les piles à combustibles à base d'oxydes solides[21], les guides d'ondes grâce à son indice de réfraction élevé, gap-bande optique large, faible dissipation des ondes optiques et diffraction dans le domaine de l'infrarouge[22]. Le ZrO_2 est utile pour réaliser des miroirs à haute réflectivité, La couche réfléchissante des miroirs utilise deux techniques principales de dépôt.

Le premier permet le dépôt d'une fine couche d'argent et la réduction chimique en recouvrant le verre d'une solution de nitrate d'argent.

Le second est le dépôt sous vide, qui produit une fine couche d'aluminium ou d'or (FigureI.10).



Figure [I.6]: Miroirs réfléchissantes.

Des gyrolasers ainsi que des filtres à larges bandes d'interférences [23] (Figure I.11).

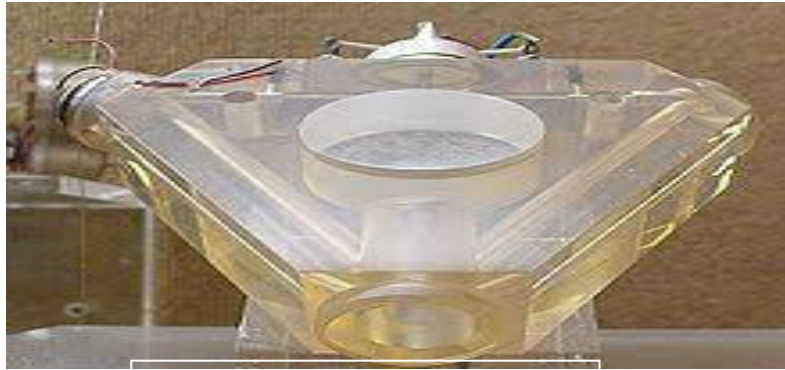


Figure [I.7]: Gyrolaser

La zircone est utilisée aussi dans les matériaux biologiques [24], les revêtements fonctionnels [25], les catalyseurs ou supports de catalyseurs [26], les filtres en céramique et les barrières thermiques [27]. Les membranes d'ultrafiltration, la zircone est utilisée en filtration aqueuse avec une Durabilité alcaline plus élevée que l'alumine et la silice [28].

De plus les membranes en zircone tolèrent la stérilisation par vapeur et le lavage par des solutions caustiques [29]. Les membranes poreuses à base de ZrO_2 sont constituées de particules sphériques ce qui permet d'augmenter le flux de perméation. Les études montraient que le flux d'eau potable à travers la membrane de ZrO_2 est 5-10 fois plus élevé que celui obtenu à travers la membrane en Al_2O_3 ayant la

On les utilise dans la fabrication de la couronne dentaire (Figure I.12).



Figure [I.8]: Bridge dentaire en zircone même porosité que ZrO_2 [30].

La zircone stabilisée notamment à l'oxyde d'yttrium dite 8YSZ est utilisée dans les sondes lambda (Figure I.13).



Figure I.9: Les sondes lambda

La zircone est utilisée en joaillerie, en bijouterie et en horlogerie (Figure I.14).



Figure [I.10]: Perle en zircon

Références:

- [1] Farid, Saad BH. Bioceramics: for materials science and engineering. Woodhead Publishing, 2018.
- [2] Orlans, Patrick. Etude physicochimique des oxydes de zirconium et du dispersoide alumine-zircone. Diss. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1987.
- [3] Kingery W. D, Bowen H. K and Uhlman D. R, "Introduction to Ceramics", 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, p.p 540-560 (1975).
- [4] Philippe Bihouix et Benoît de Guillebon, Quel futur pour les métaux ? Raréfaction de métaux : un nouveau défi pour la société, EDP Sciences, p. 203.
- [5] C. A. JOUENNE, Traité de Céramique et De Matériaux Minéraux. Ed .Septima Paris.p.100-120 (1990).
- [6] Michel W Barsoum. Fundamentals of ceramics.Series in Materials Science and Engineering, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia. USA 2003.
- [7] Makri, Hocine. Elaboration d'un composite multiphases zircon-alumine-mullite-zircone. Diss. 2018.
- [8] David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc., 2009, 90^e éd., 2804.
- [9] Kingery W. D, Bowen H. K and Uhlman D. R, "Introduction to Ceramics", 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, p.p 540-560 (1975).
- [10] Labidi, Sana. Elaboration des nanoparticules d'oxyde de zirconium par voie sol-gel : mise en forme et application pour la synthèse de biodiesel. Diss. Université Sorbonne Paris Cité, 2015.
- [11] J.D. McCULLOUGH, K.N. TRUEBLOOD, *Acta* . (7), 507, 1959.
- [12] CHEVALIER J. Etude de la propagation des fissures dans une zircone 3Y – TZP pour applications biomédicales. Thèse doctorat INSA, 1996 .

- [13] Cherouali Hacène. Role des interphases et de la rugosité dans le comportement interfacial de composites monofilamentaires a matrice fragile. These de doctorat INSA Lyon (1998).
- [14] G.H. HAERTLING, C.E. LAND, 49, 411, 1970.
- [15] C.A. SEABRIGHT, 11, 1948.
- [16] K. NASSAU, Lapidaay JOUAnaf., 11J 900-904, 922-926, 1977
- [17] Michel Dupeux, AIDE-MÉMOIRE SCIENCE DES MATÉRIAUX. Dunod, Paris, 2004.ISBN 2 10 005458 9.
- [18] Michel Redon Les alumines et leurs applications. Aluminium Editions Pechiney/Techno-Nathan 1990.
- [19] COUTURE P. ; BLAISE C. ; CLUIS D; BASTIEN C. *Zirconium toxicity assessment using bacteria, algae and fish assays [archive]* ; Revue : Water, Air, & Soil Pollution ; Éditeur : Springer Netherlands ; Volume 47, 1-2 / septembre 1989 ; Pages 87-100; (ISSN 0049-6979) (Print) (ISSN 1573-2932).
- [20] Korotcenkov, Ghenadii, Sang Do Han, and Joseph R. Stetter. “Review of electrochemical hydrogen sensors.” Chemical reviews 109.3 (2009): 1402-1433.
- [21] Badwal, S. P. S., et al. “Oxygen removal and level control with zirconia—Ytria membrane cells.” Ionics 9.5 (2003) : 315-320.
- [22] Liu, Wen-Chao, et al. « Effets de recuit et de dopage sur la structure et les propriétés optiques des couches minces de ZrO₂ dérivées de sol-gel. » Applied Surface Science 191.1-4 (2002) : 181-187.
- [23] Wind, Shalom J., David J. Frank, and H-S. Wong. “Scaling silicon MOS devices to their limits.” Microelectronic Engineering 32.1-4 (1996).
- [24] (Zhang, Zijun, et al. “Fabrication of bulk macroporous zirconia by combining sol–gel with calcination processes.” Ceramics International 37.7 (2011).
- [25] Li, Qing, et al. “Preparation and corrosion resistance studies of zirconia coating on fluorinated AZ91D magnesium alloy.” Progress in Organic Coatings 63.2 (2008).

[26] Panpranot, Joongjai, Nuttakarn Taochaiyaphum, and Piyasan Praserthdam. "Glycothermal synthesis of nanocrystalline zirconia and their applications as cobalt catalyst supports." *Materials Chemistry and Physics* 94.2-3 (2005): 207-212.

[27] (Mazzoni A. D., 2004 ; □ Ravichandran K. S., 1999 ; Viazzi C., 2006).

[28] Yazawa T., Tanaka H., Nakamichi H., Yokoyama T., *J. Membr. Sci.* 60 (1991) 307.

[29] Burggraaf A. J., Keizer K., Synthesis of inorganic membranes, in : R. R. Bhave (Ed), *Inorganic Membranes, Synthesis, Characterization and Applications*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1991, Chap 2.

[30] Cot L., Guizard C., Larbot A., *Ind. Ceramic* 83 (1988) 143.

CHAPITRE II



CADRE THEORIQUE DES CALCULS AB INITIO

II.1.1 Introduction

Dans la science des matériaux, la mécanique quantique fournit un cadre idéal pour étudier le déplacement des particules dans l'espace ce qui n'est pas possible dans la mécanique classique quand les particules croisent des obstacles. La quantique est basée sur l'une de ces équations fondamentales, c'est l'équation de « Schrödinger » qui permet de résoudre plusieurs problèmes en physique mais elle est difficile à résoudre surtout pour un système multi-corps et pour les métaux pour lesquels la redistribution énergétique des électrons en réponse aux réarrangement des atomes est impossible à décrire par de simples modèles physiques à cause de la forte interaction entre les électrons. Un traitement réaliste des métaux doit alors obligatoirement passer par une approche basée sur une description explicite de la structure électronique. Les méthodes du premier principe faisant appel à la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, qui relie l'énergie totale à la densité de charge électronique, et propose de déterminer l'énergie de l'état fondamental du système d'électrons en interaction.

Il est important de noter que c'est la formation d'orbitales liantes et anti-liantes et la distribution des électrons dans ces orbitales qui gouvernent les propriétés des matériaux que nous désirons calculer. Cette idée conduit à une grande simplification dans les calculs d'énergie totale : au lieu d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité pour traiter tous les électrons du cristal, on va se fonder sur les calculs ab-initio en particulier sur la méthode des pseudo potentiel qui permet donc de réduire le nombre d'électrons à prendre en compte dans le calcul [1].

II.1.2 Equation de Schrödinger

C'est une équation fondamentale de la mécanique quantique décrivant l'évolution temporelle du vecteur d'état $|\psi\rangle$ de tout système quantique. Comme Von Neumann l'a prouvé, cela équivaut à un problème aux valeurs propres dans la théorie des espaces de Hilbert. Son interprétation physique est généralement effectuée dans le cadre de l'interprétation de Copenhague de la mécanique quantique.

L'état du système est décrit par une fonction d'onde satisfaisant l'équation de Schrödinger donnée par cette équation :

$$\hat{H} \psi(\vec{R}, \vec{r}) = E \psi(\vec{R}, \vec{r}) \dots \dots \dots (II.1)$$

Avec

$$H = T_n + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_e \dots \dots \dots (II.2)$$

H : Opérateur Hamiltonien

$$\Psi = \Psi_e(\vec{R}_1 \dots \dots \vec{R}_N) * \Psi_n(\vec{v}_1 \dots \dots \vec{V}_M) \dots \dots \dots (II.3)$$

Ψ : représente la fonction d'onde totale du système.

T_n est l'énergie cinétique des noyaux, T_e l'énergie cinétique des électrons

$$T_n = \sum_K^M \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_k}, T_e = \sum_K^M \frac{-\hbar^2 \nabla_k^2}{2m_e}$$

V_{ee} : L'énergie potentielle répulsive entre les électrons.

$$V_{ee} = \sum_{i < j} U(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \dots \dots \dots (II.4)$$

V_{ne} : l'énergie d'attraction électrons-noyaux.

$$V_{ne} = \sum_{i < K} \frac{-Z_K e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_K|} \dots \dots \dots (II.5)$$

V_{nn} : L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux

$$V_{nn} = \sum_{i < j} U(\vec{R}_i - \vec{R}_j) = \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \dots \dots \dots (II.6)$$

Afin de simplifier l'analyse de l'équation de Schrödinger pour le calcul de la fonction d'onde d'une molécule sans générer de trop grandes erreurs et de résoudre des problèmes à plusieurs corps, il faut donc exploiter quelques approximations [1].

II.1.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

C'est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique, en principe de manière exacte. Il s'agit de l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique en raison de son application possible à des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme l'énergie.

II .1.3.1 Le principe de la DFT

La DFT repose sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn. Le premier théorème stipule qu'à une densité électronique donnée correspond une fonction d'onde unique. Le second théorème postule que l'énergie, fonctionnelle de la densité électronique, obéit au principe variationnel (**Figure II .1**).

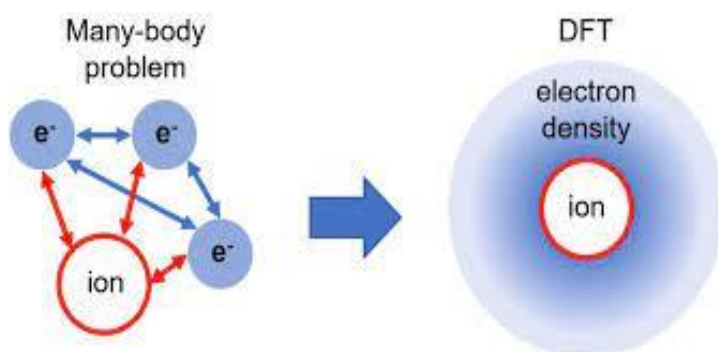


Figure [II.2]: La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1.3.2 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le formalisme initial de la DFT est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [1].

Théorème 1 : Le potentiel $v_{ion-neg} = v_{ext}$ est, à une constante près, une fonctionnelle unique de la densité négatonique. Si deux systèmes de négatons sont respectivement soumis à des potentiels v_{ext1} et v_{ext2} et possède la même densité $\rho(r)$ [3], alors on a $v_{ext1} - v_{ext2} = C^{te}$. Il en résulte que la densité négatonique $\rho_{ef}(r)$ de l'état fondamental détermine le potentiel v_{ext} et toutes les propriétés du système (énergie, fonction d'onde, ...).

Théorème 2 : l'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E = E[\rho(r)]$ et le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho(r) = \varphi_0(r)$ (principe variationnel). Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi des fonctions de cette densité électronique de l'état fondamental [4].

$$E\varphi_0 = \min E(\rho) \dots \dots \dots (II.7)$$

φ_0 : la densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = F[\varphi(r)] + \int v_{ext}(r) \rho(r) d^3r \dots \dots \dots (II.8).$$

La fonctionnelle $F[\varphi]$ est valable pour quel système à plusieurs électrons.

II.1.4 L'approximation de Born et Oppenheimer

L'approximation de Born et Oppenheimer permet de simplifier l'équation de Schrödinger d'une façon rigoureuse pour le calcul de la fonction d'onde d'une molécule. Cette méthode a été publiée en 1927 par Born et Oppenheimer elle est toujours utilisée en chimie quantique.

L'hypothèse de Born et Oppenheimer peut s'énoncer de cette façon : on estime que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, en considérant que leur mouvement est beaucoup plus lent que celui des électrons : on les estime comme fixes dans l'étude du mouvement des électrons de la molécule. On traite alors les distances

internucléaires comme des paramètres. Elle a une conséquence calculatoire instantanée, qu'on appelle hypothèse adiabatique. Dans cette approximation, on recherche une solution de la fonction sous la forme :

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_n(\vec{R}) \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \dots \dots \dots (II. 9)$$

$\phi_e[\{r_i\}, \{R_i\}]$ est la fonction d'onde électronique.

$\phi_n[\{R_i\}]$ est la fonction d'onde nucléaire.

On s'intéresse à la fonction d'onde électronique $\phi_e[\{r_i\}, \{R_i\}]$ qui doit satisfaire l'équation $H_e \phi_e = E_e \phi_e$, Où l'Hamiltonien électronique H, donné par l'équation suivante :

$$H = H_e = H = T_e + V_{ne} + V_{ee} \dots \dots \dots (II. 10)$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_i^{Ne} \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_i^{Ne} \nabla_i^2 + \sum_{i < j}^{Ne} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \dots \dots \dots (II. 11)$$

La seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme l'énergie.

II .1.5 Equation de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham ont publié une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. L'approche de Kohn et Sham propose de remplacer un système (gaz d'électrons) en interaction qui est impossible de le résoudre par un autre équivalent fictif où les particules évoluent dans un potentiel effectif (ces particules n'interagissent pas). Ce nouveau système a la même densité $\rho(r)$ que le système réel (en interaction). Les équations de Kohn-Sham est donnée par la formule suivante [5].

$$H_{KS} \psi_i = T_e(r) + [V_{eff}] \psi_i = \xi_i \psi_i \dots \dots \dots (II. 12)$$

Où ξ_i l'énergie de l'état $\psi_i(r)$

$T_e(r)$ est l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction.

Les particules fictives subissent un potentiel effectif V_{eff} , qui est la somme de trois potentiels :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \dots \dots \dots (II. 13)$$

V_{XC} : le potentiel d'échange-corrélation

V_H : est le potentiel de Hartree

Ces deux potentiels s'expriment en fonction de la densité électronique :

$$V_{XC}(r) = e^2 \int \frac{\varphi(r')}{|r-r'|} d^3r \dots \dots \dots (II . 14)$$

$$V_H(r) = \frac{\sigma E_{XC}[\varphi]}{\delta \varphi(r)} \dots \dots \dots (II . 15)$$

II .1.6 Potentiel d'échange de corrélation LDA et GGA

Comme décrit plus haut la théorie DFT est, au stade des équations de Kohn-Sham, une théorie parfaitement exacte (mises à part l'approximation de Born-Oppenheimer et les approches numériques discutées précédemment) dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable car le potentiel d'échange-corrélation (contenant également la correction à l'énergie cinétique) reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation locale ou LDA et l'approximation du gradient généralisé ou GGA ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

II .1.6.1 LDA ou approximation de la densité locale

L'approche de la densité locale est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons et constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation. Celle-ci est décrite comme

$$E_{XC}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}[n] d \dots \dots \dots (II . 16)$$

où

$E_{XC}[n]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons. La fonction $E_{XC}[n]$ peut être décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_x[n]$ et

de corrélation $\varepsilon_c[n]$ [6]

$$\varepsilon_{xc}[n] = \varepsilon_x[n] + \varepsilon_c[n] \dots \dots (II . 17)$$

à contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac

$$-\frac{3}{4} (3/\pi)^{1/3} \int n(r)^{4/3} d^3r \dots \dots (II.18)$$

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA (pour local spin densité approximation). Cette approche fut initialement proposée par John C. Slater (1900-1976)²⁴ et permet de résoudre certains problèmes liés à une approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants. En prenant en compte l'approximation LSDA, la fonctionnelle d'échange est exprimée comme :

$$-2^{1/3} \cdot \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n_{\alpha}(r)^{4/3} n_{\beta}(r)^{4/3} d^3r \dots \dots (II.19).$$

où α et β expriment les spins *up* et *down*.

II .1.6.2 GGA ou approximation des gradients généralisée

L'approximation GGA est une correction des défauts de la LDA en implémentant une dépendance au gradient de $\rho(r)$ au terme d'échange-corrélation. Cela dans le but de décrire les variations locales de la densité électronique [7].

$$E_{XC}^{GGA}[\rho\alpha, \rho\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho\alpha, \rho\beta, \nabla\rho\alpha, \nabla\rho\beta) dr \dots \dots (II.20)$$

Où :

E_{XC}^{GGA} , représente : l'énergie d'échange et corrélation calculée en GGA

ε_{xc} : l'énergie d'échange et corrélation par électron baignant dans un gaz de densité uniforme ρ

II .1.6.3 L'approximation du Perdew-Burke-Ernzerh (GGA-PBE)

L'approximation PBE [8] est la nouvelle version de l'approximation GGA dont l'énergie d'échange peut être déterminée comme une intégrale de la densité d'échange :

$$E_x^{\text{PBE}}(\vec{r}) = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_x^{\text{PBE}}(\rho(\vec{r}), s(\vec{r})) \dots \dots \dots (II.21)$$

Où $s = |\nabla|/(2k_F\rho)$ est la réduction de gradient avec $k_F = (3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}}$.

$$\varepsilon_x^{\text{PBE}}(\rho(\vec{r}), s(\vec{r})) = \varepsilon_x^{\text{LDA}}(\rho(\vec{r})) \times F_x^{\text{PBE}}(s(\vec{r})) \dots \dots \dots (II.22)$$

$$F_x^{\text{PBE}}(s) = -\frac{8}{9} \int_0^\infty y dy J^{\text{PBE}}(s, y) \dots \dots \dots (II.23)$$

Où $J^{\text{PBE}}(s, y)$ est la partie d'échange de la fonctionnelle PBE.

L'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats par rapport à la LDA mais pour des largeurs de bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs, restent beaucoup trop faibles.

II.1.6.4 Modèle d'Hubbard : DFT+U

Pour les systèmes avec des orbitales d ou f fortement localisées, la répulsion coulombienne efficace dans le champ entre les électrons localisés, représentée par le terme de Hubbard U, est forte par rapport à la bande passante. Par conséquent, les méthodes LDA ne sont pas suffisantes et les corrélations intra-atomiques doivent être prises en compte. La version de DFT+U simple, proposée par Dudarev et al. [9] est basée sur un Hamiltonien de la forme :

$$\hat{H}_{\text{Hubbard}} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \dots \dots \dots (II.24)$$

Où $\hat{n}_{m,\sigma}$ est l'opérateur qui donne le nombre d'électrons occupant une orbitale de nombre quantique magnétique m et de spin σ à un site particulier. U est le paramètre d'Hubbard moyenné sphériquement, qui décrit le coût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur un site particulier, $U = E(F^{n+1}) + E(F^{n-1}) - 2E(F^n)$, où J représente l'énergie d'échange écrantée. U dépend de l'extension spatiale des fonctions d'onde et de l'écrantage, J est une approximation du paramètre d'échange de Stoner. Les paramètres U et J caractérisent la répulsion coulombienne intrasite.

L'Hamiltonien de Mott-Hubbard contient les contributions de l'énergie déjà comptabilisées par la fonctionnelle DFT. Après soustraction des termes comptés deux fois à l'énergie donnée par la méthode DFT classique, l'énergie de la fonctionnelle DFT+U en polarisation de spin de Dudarev et al. [10] est obtenue :

$$E_{\text{DFT}+U} = E_{\text{DFT}} + \frac{(U - J)}{2} \sum_{m\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m\sigma}^2) \dots \dots \dots (II.25)$$

Dans cette approche U et J n'interviennent pas séparément mais par leur différence ($U_{\text{eff}} = U - J$).

II.1.6.5 L'approximation meta GGA-mBJ (potentiel de Becke et Johnson modifié)

L'approximation meta GGA-mBJ (potentiel de Becke et Johnson modifié) : Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson (2006) [11], a été récemment publiée par Tran et Blaha [12]. La meta GGA a implémenté dans la dernière version du code ab-initio la fonctionnelle mbj (modified Becke Johnson) (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha). Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs les plus souvent utilisés tel que LDA [14] et GGA [13]. Messieurs Tran et Blaha proposent dans leur article publié le 3 Juin 2009 dans le journal Physical Review Letters, une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [11], sous la forme :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \dots \dots \dots (II.26)$$

Avec :

$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\nabla \Psi_{i,\sigma}(r)|^2$: la densité des électrons

$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla \Psi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \Psi_{i,\sigma}(r)$: la densité de l'énergie cinétique.

$V_{x,\sigma}^{BR}(r) = \frac{-1}{b_{\sigma}(r)} (1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)})$: est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [Becke (1989)] qui a été proposé pour minimiser le potentiel coulombien.

L'indice σ est la notation de spin. Le terme x_{σ} a été déterminé à partir de $\rho_{\sigma}(r), \nabla \rho_{\sigma}(r), \nabla^2 \rho_{\sigma}(r)$ et $t_{\sigma}(r)$. Tandis que le terme $b_{\sigma}(r)$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_{\sigma}(r) = \left(\frac{x_{\sigma}^3(r) e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi \rho_{\sigma}(r)} \right)^{\frac{1}{3}} \dots \dots \dots (II.27)$$

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater utilisé dans Beck et Johnson [11]. La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre c dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend $c=1$ on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [11]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne $\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)}$.

La forme proposée pour c est la suivante :bohr

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (II. 28)$$

α et β sont deux paramètres libre, V_{cell} le volume de la cellule unitaire du système.

$\alpha = -0.012$ sans dimension et $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{1/2}$.

II.1.7 Codes de calculs utilisés

II.1.7.1 Le code VASP

Dans notre travail, on a utilisé le code VASP pour étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques du ZrO_2 .

Le code VASP (Vienna ab-initio Simulation Package) est un programme informatique permettant de modéliser des matériaux à l'échelle atomique et est un logiciel de simulation des propriétés électroniques de la matière condensée qui repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'utilisation de l'approche périodique [14]. Dans cette approche, le système est défini par une super cellule. Cette approche est parfaitement adaptée pour les solides et les surfaces car elle permet de simuler des systèmes infinis et résout, par la même occasion, le problème des effets de bords. Le calcul est effectué de manière itérative et auto-cohérente, c'est-à-dire que les données de sortie du pas $n-1$ servent de données d'entrée au pas n . Le point de départ est donné par un ensemble de fonctions d'onde d'entrée de densité ρ_0 . La construction et la résolution de l'hamiltonien de Kohn-Sham permet de construire un nouveau jeu de fonctions d'ondes dont les occupations donnent une nouvelle densité ρ_1 . Ces deux densités sont ensuite mélangées et la résultante ρ_2 est soumise aux tests de convergence. (Figure II_2).

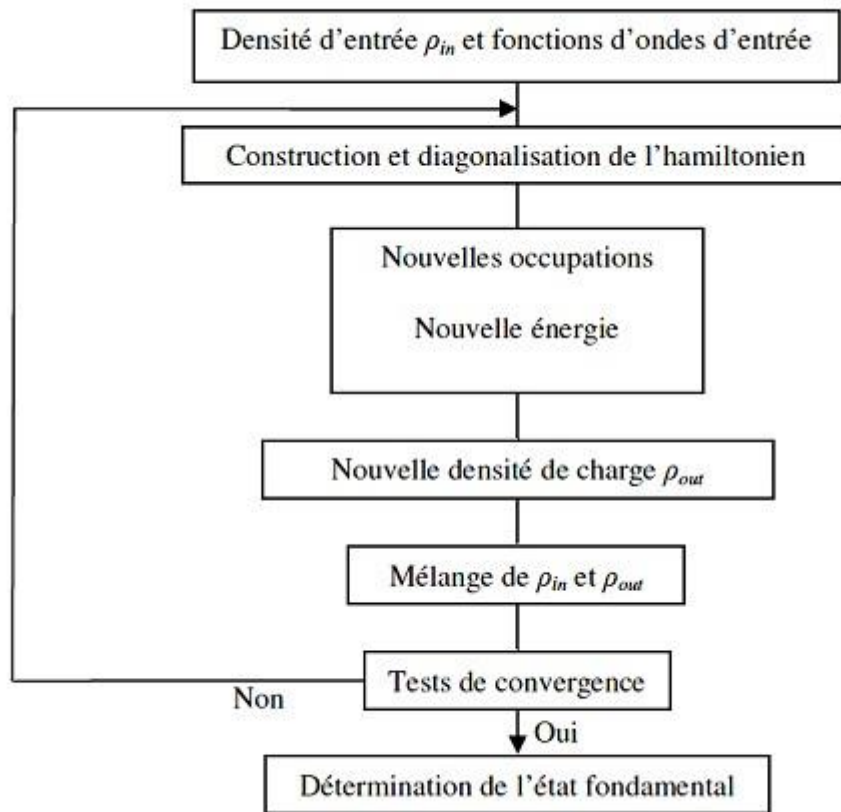


Figure [II-2] : Principe du cycle auto-cohérent de VASP.

Le VASP utilise des fonctions d'onde qui sont développées sur une base d'ondes planes adaptée aux calculs périodiques et présentent l'avantage d'être facilement mises en œuvre avec des calculs utilisant des pseudo-potentiels de PAW. Blöchl [15] et Kresse et al. [16] ont montré que la méthode PAW est particulièrement bonne pour les oxydes de métaux de transition, lanthanides et actinides et les systèmes magnétiques.

Les fonctions d'onde développées dans l'espace réciproque sont définies pour un nombre infini de points k de la zone de Brillouin, chaque point contribuant au potentiel électronique. Pour l'évaluation numérique des intégrales portant sur les états occupés de chacun des points, le calcul est effectué avec une grille de points k de taille finie. Pour générer automatiquement cette grille de points k dans le code VASP, la méthode de Monkhorst et Pack [14] est utilisée.

II .1.8 Les méthodes de calculs :

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les

fonctions d'onde prises comme base. Parmi eux il y'a la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) et la méthode des pseudos potentiels.

II.1.8 .1 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

Les fonctions de bases de La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW:linearized augmented plane wave), sont des ondes planes, développée par Andersen [15] sous la forme de fonctions radiales $u_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivés par rapport à l'énergie. Les fonctions sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l'(r) = r u_l(r) \dots \dots \dots (II .26)$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_0(I) \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} u_l'(r)] Y_{lm}(r) & r < r_0(MT) \end{cases} \dots \dots \dots (II. 27)$$

Où:

A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction U_l

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction U_l'

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de $E_l[f]$ comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) U_l'(E_l, r) + 0(E - E_l)^2 \dots \dots (II .28)$$

où :

$0(E - E_l)^2$ représente l'erreur quadratique énergétique. Avec cette procédure la précision est moins bonne que celle de la méthode APW. Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie, sont de l'ordre $(E - E_l)^2, (E - E_l)^4$ respectivement. Les

fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

II .1.8 .2 La méthode des pseudos potentiels ab-initio

Cette méthode consiste à ne traiter explicitement que les électrons de valence, qui se déplacent alors dans un potentiel externe effectif, produit par ces cœurs ioniques inertes, appelé pseudo potentiel.

Le pseudo potentiel permet donc de réduire le nombre d'électrons à prendre en compte dans le calcul et aussi de réduire le nombre d'ondes planes nécessaire à la description des fonctions d'ondes du solide. Ceci conduit à réduire le volume de calcul et d'abrégé le temps d'exécution. Puisque les électrons de valence se comportent pratiquement comme des électrons libres, dans les métaux, et qu'un solide est modélisé par un arrangement périodique d'atomes, la base naturelle pour faire les calculs numériques est donc la base d'ondes planes [16].

Le pseudo potentiel doit satisfaire les critères suivants :

1. Il doit tenir en compte de l'interaction avec le noyau écrantée, la répulsion électronique (Hartree), la répulsion due au principe de Pauli et l'interaction échange corrélation.
2. L'effet relativiste des électrons de cœur pour les atomes lourds.
3. il doit assurer la continuité de la fonction d'onde. Il y a des pseudos potentiels pour la plupart des éléments du tableau périodique qui ont été calculés par plusieurs groupes de recherches, comme il y a des codes de calcul spécial pour générer ces pseudos potentiels.

Le pseudo potentiel idéal est celui qui conduira à une transférabilité maximale tout en utilisant un nombre minimal d'ondes planes [17] (Figure II .3).

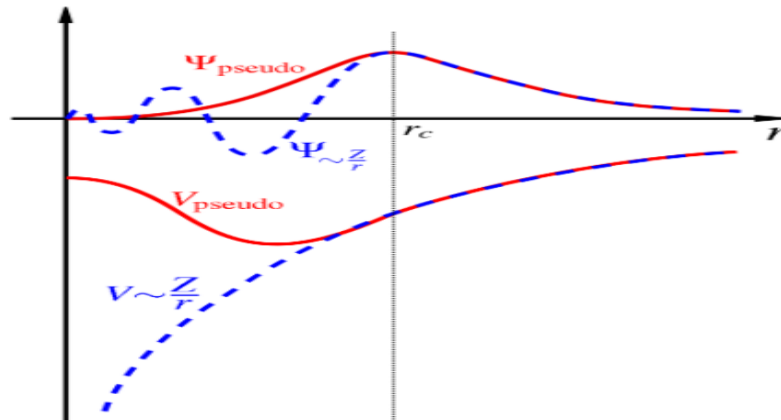


Figure [II .3] : Pseudo potentiel

La comparaison d'une fonction d'onde dans le potentiel de Coulomb du noyau (bleu) à celle du pseudo potentiel (rouge). La fonction d'onde et les potentiels réels et pseudo correspondent au-dessus d'un certain rayon de coupure r_c .

II.1.9 Références

- [1] Melle Imène MEDJAOUi, Etude du premier principe de la phase de Laves de l'alliage $\text{CaLi}_{2-x}\text{Mg}_x$ mémoire de magister université de science Tlemcen ,2010.
- [2] O.K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975)
- [3] D. BENTAIFOUR, «Étude des propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage Heusler quaternaire NiCoMnGexSn_{1-x} », Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem Master,(2017).structurales
- [4] bekkouche sabrina, mémoire master physique de (étude et prédiction des propriétés.Structurales,électroniques et magnétiques des alliages semi-Heusler RhYAs ($\text{Y}=\text{Cr}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}$)).
- [5] P.A.M. Dirac, « Quantum Mechanics of Many-Electron Systems », Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, vol. 123, n° 792, **1929**, p. 714-733 : The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known,and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble.
- [6] LO. Maylis, «Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre», Université Joseph Fourier, Thèse Doctorat (2007)
- [7] Ranaivoson, R. T., et al. "Density Functional Theory and its applications in Nanotechnology." (2018).
- [8] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, "Electron energy loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study", Phys. Rev. B (57) (1998), 1505-1509.
- [9] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, "Electron energy loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study", Phys. Rev. B (57) (1998), 1505-1509.

- [10] S.L. Dudarev, A.I. Liechtenstein, M.R. Castell, G.A.D. Briggs, A.P. Sutton, “Surface states on NiO (100) and the origin of the contrast reversal in atomically resolved scanning tunneling microscope images”, Phys. Rev. B 56 (1997), 4900-4908.
- [11] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. chem. Phys. 124. 221101 (2006).
- [12] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev. Lett 102, 226401 (2009).
- [13] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930), 62, 795 (1930).
- [14] I. Sosnowska, W. Schäfer, W. Kockelmann, K.H. Andersen, and I.O. Troyanchuk, « Crystal structure and spiral magnetic ordering of bifeo doped with manganese ». Appl. Phys. A : Mater. Sci. Proc., 74 : s1040, 2002.
- [15] P.E. Blöchl, « Projector augmented-wave method » Tapez une équation ici.. Phys. Rev. B 50 (1994), 17953-17979.
- [16] G. Kresse, D. Joubert, « From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave Method ». Phys. Rev. B 59 (1999), 1758-1775.
- [17] Le Bacq, Olivier. Contribution à l'étude quantitative des défauts dans les métaux de transition par les calculs de structure électronique: calculs ab-initio et développement de modèles de liaisons fortes spd. Diss. Grenoble INPG, 1999.

CHAPITRE III



RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Notre travail consiste à étudier théoriquement l'effet du dopage et co-dopage du dioxyde de zirconium (ZrO_2) avec le Vanadium (V) et Yttrium (Y) sur les propriétés structurales, électroniques et optiques à l'aide des calculs de premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode pseudo potentielle implémentée dans le code VASP.

III.1 Étude du ZrO_2 pur

III.1.1 Structure du ZrO_2

Dans les conditions ambiantes de température et de pression et jusqu'à 1170°C , le ZrO_2 cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$ (n° 14). De 1170°C à 2370°C , il prend la structure tétragonale d'où le groupe d'espace $P4_2/nmc$ (n° 137). Plus de 2370°C il présente une structure cristalline cubique avec un groupe d'espace $Fm3m$ (n° 225). Les structures cristallines cubique et tétragonales ne sont pas stables à température ambiante. Les trois phases sont présentées dans la **Figure III.1**:

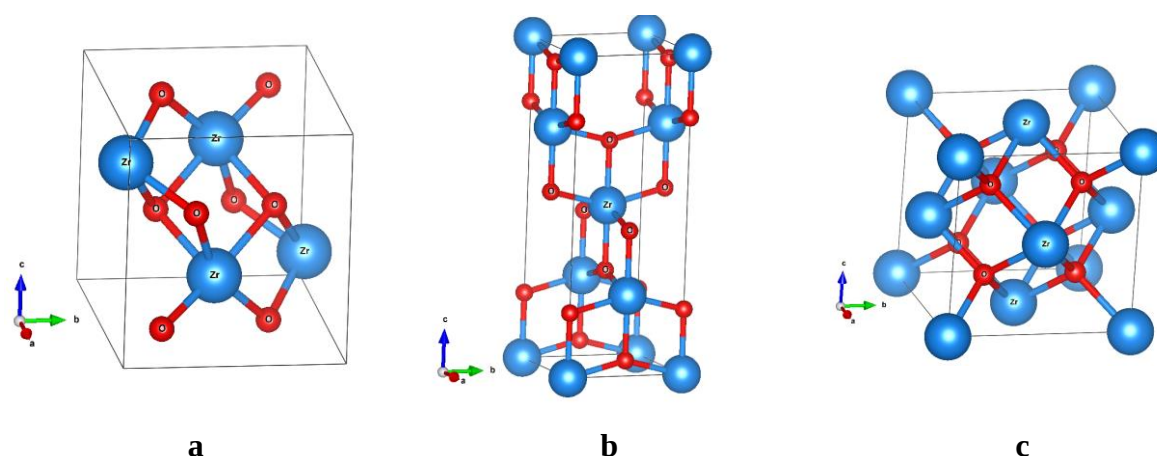


Figure III.1: a): Phase monoclinique; b) phase tétragonale; c) phase cubique

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés par l'étude du ZrO_2 dans la phase monoclinique la plus stable (**Figure III.1: a)**).

III.1.2 Détails de calcul

Nos calculs des structures électroniques ont été effectués à l'aide du code VASP et en utilisant la méthode PAW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Pour traiter les effets d'échange-corrélation, nous avons adopté différents niveaux

d'approximations. En premier lieu l'approximation du gradient généralisé Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) puisqu'elle est capable de capturer les principales propriétés de la structure électronique. Par conséquent, elle est utilisée pour la relaxation de la structure complète. L'introduction de l'approximation (GGA+U) a permis de corriger les faiblesses de la GGA-PBE concernant l'estimation du gap énergétique. Le paramètre U a été fixé à 10 pour les états d-Zr. Une autre approximation appelée metaGGA: mBj est utilisée pour calculer la structure électronique et les propriétés optiques. Les pseudopotentiels ont été générés dans les configurations d'électrons de valence [Kr] 5s4d5p pour l'atome de Zirconium, [He] 2s2p pour l'oxygène avec des rayons de cœur respectivement de: 1,625 ; 0.820 Å. Ces calculs ont été réalisés sur une base d'ondes planes avec une énergie de coupure de 450 eV. Le critère de convergence de l'énergie a été fixé à 10^{-6} eV. Les grilles Monkhorst-Pack sont obtenues en optimisant le nombre de points spéciaux «k» pour le maillage de la première zone de Brillouin (PZB) sachant que la convergence a été obtenue à partir d'une mèche de 6x6x6 selon la **Figure III.2**

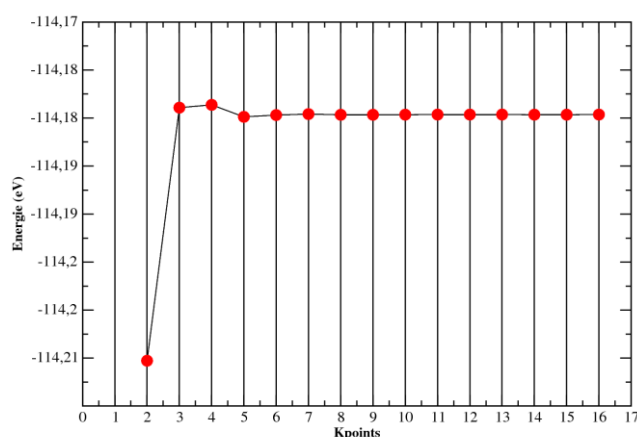


Figure III.2: Variation de l'énergie totale en fonction du nombre des points spéciaux.

III.1.3 Propriétés structurales

La phase monoclinique étudiée est décrite par le groupe d'espace $P2_1/c$ (n° 14). Nous avons évalué l'énergie totale pour les valeurs des paramètres de maille pour avoir une bonne description des propriétés d'équilibre pour le ZrO_2 monoclinique. Les calculs ont été effectués par le code VASP pour réduire le temps de calcul. L'énergie totale a été calculée en variant le volume dans le but de d'avoir les paramètres d'équilibre du réseau et le module de compressibilité. Les courbes $E=f(V)$ obtenues ont été fittées par l'équation d'état de **Murnaghan** [1] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad \dots\dots\dots(III.1)$$

Où E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement : l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre.

B'_0 est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression d'équilibre.

Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe $E = f(V)$ par la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

Afin d'examiner les propriétés structurales du ZrO_2 dans son état stable nous avons optimisé les paramètres de maille calculée par la GGA-PBE. Nous avons étudié la variation de l'énergie totale en fonction du rapport de paramètre de maille (b/a), (c/a) et du volume présenté dans la **Figure III.3** ci-dessous.

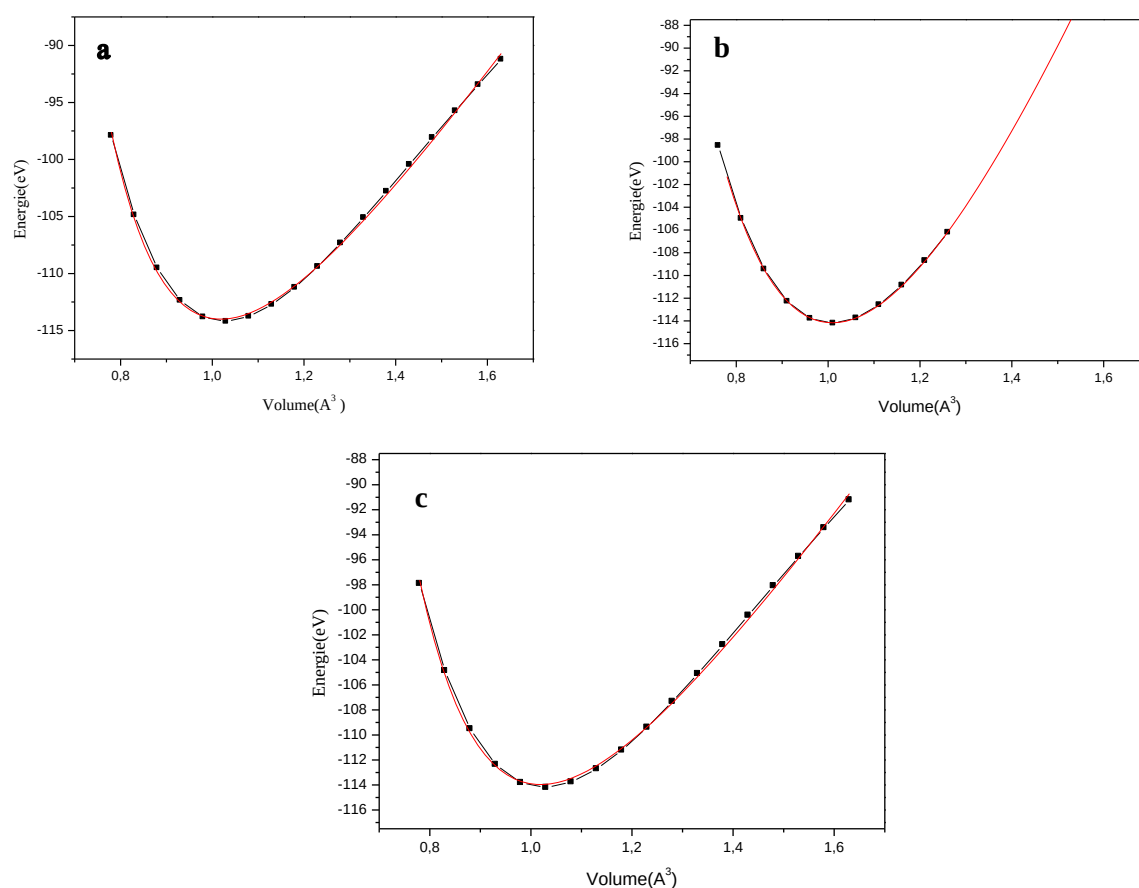


Figure III.3: (a), (b) et (c) représentent respectivement la variation de l'énergie totale en fonction du volume, et le rapport de (c/a , b/a , a)

L'interpolation des graphes permet d'estimer le module de compression B , sa dérivée B' ainsi que le volume d'équilibre et l'énergie de l'état fondamental. Les résultats obtenus sont regroupés dans le **Tableau III.1**. Les paramètres de maille a en (Å), b/a , c/a et le module de compression B_0 en (GPa), en comparaison avec d'autres données expérimentales.

Tableau III .1: Paramètres structuraux du ZrO₂ monoclinique $P2_1/c$ (n° 14)

		$a(\text{Å})$	b/a	c/a	$V(\text{Å}^3)$	$B_0(\text{GPa})$	B_0'
Expérimental ^a		5,150	1,011	1,032	142,72	-	-
Expérimental ^b		5,197 ^b	1,019	1,029	147,31	-	-
Ce travail	PBE	5,208	1,011	1,030	145,27	241,2	4,3

^a Ref [2]; ^bRef [3]

Les résultats listés dans le **Tableau III.1** représentent les paramètres structuraux relaxés du ZrO₂ monoclinique, avec les données expérimentales à titre de comparaison. Il est clair que la PBE est en bon accord avec les travaux précédents. En outre, en comparant avec l'expérimental, le paramètre de réseau a est surestimé d'environ 0,21% et 1,12% par rapport aux résultats expérimentaux [2,3], b/a est en très bon accord avec l'expérimental et sous-estimé de 0,78% par rapport au deuxième référence^b. Le c/a est sous-estimé d'environ 0,19% comparé au premier résultat expérimental et surestimé d'environ 0,09% par rapport au premier résultat expérimental. En conclusion, ces résultats montrent une bonne concordance avec l'expérimental.

III.1.4 Propriétés électroniques :

III.1.4 Densités d'états (DOS)

Dans cette partie nous avons calculé les densités d'états électroniques (DOS) et les distributions de charges électroniques du ZrO₂, afin de déterminer la nature des liaisons dans le composé et son caractère ainsi ces états localisés.

Les densités d'états (DOS) totales et partielles (PDOS) du ZrO₂ en utilisant la PBE, la GGA+U et la mBj sont présentées dans les **Figure III.4** et **III.5** respectivement. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies ($E_{\text{Fermi}} = 0$).

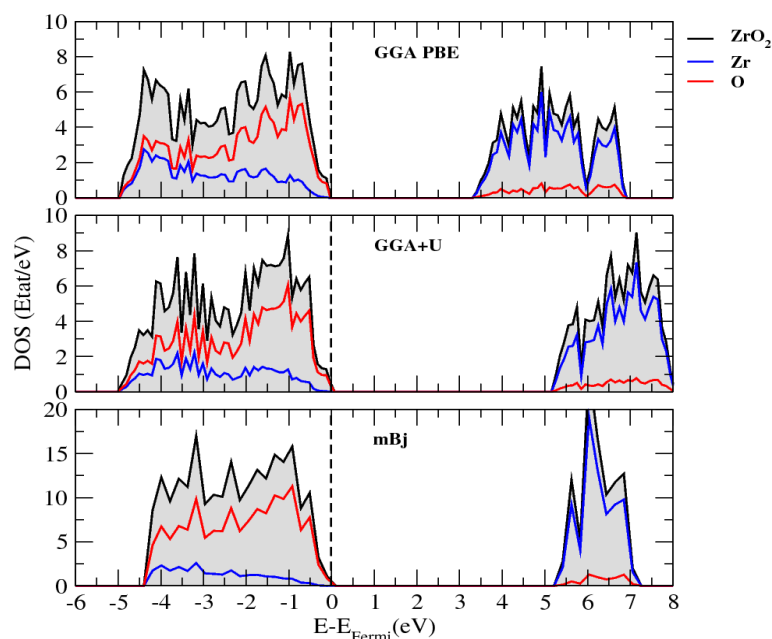


Figure III.4: Les densités d'états totales de ZrO_2 pur

Selon la **Figure III.4**, l'énergie de gap du ZrO_2 est 3,6 eV (**Tableau III .1**) sous-estimée par rapport à celle expérimentale (5,8 eV) [1] ce qui est bien connu pour la fonctionnelle PBE. Afin de corriger cette sous-estimation nous avons fait appel à deux autres approximations, la GGA+U et la mBj. Des méthodes formulées pour améliorer la description de l'état fondamental des systèmes corrélés. L'introduction du terme d'Hubbard, pour la GGA+U, pour décrire les fortes interactions coulombiennes intra-site écrantées entre les électrons 4d du Zr nous a permis de reproduire la valeur expérimental du gap en augmentant la valeur de celle-ci de 3,6 eV jusqu'à 5,1 eV. En outre, la mBj nous a offert une correction de la valeur du gap d'environ 5,21 eV. La GGA+U et la mBj ont élargi le gap en poussant le minimum de la bande de conduction vers une énergie plus haute avec une reconstruction de la bande de conduction.

Tableau III.2: Energies de gaps obtenues par les trois approximations PBE, GGA+U et mBj

	PBE	GGA+U	mBj	Expérimental ^a
$E_{\text{gap}}(\text{eV})$	3,6	5,1	5,21	5,6

^aRef [1]

Dans la **Figure III.4**, On remarque deux bandes énergétiques différentes: la bande de conduction et la bande de valence séparées par le niveau de Fermi. Il est clair que le composé est un semiconducteur non-magnétique de type p.

Dans la bande de valence la région $[-5, 0]$ eV pour PBE et GGA+U et $[-4,5, 0]$ eV pour mBj est dominée par les états 2p de O avec une faible contribution des états 4d du Zr (**Figure III.5**). On remarque qu'il y a une hybridation entre les états 4d de Zr et les états 2p d'O.

La bande de conduction de 3,5 allant jusqu'à 7 eV pour PBE et de 5 jusqu'à 8 eV pour GGA+U et de 5 jusqu'à 7,5 eV pour mBj est dominée par les états Zr 4d. Les états Zr 4d et O 2p sont antiliants. L'excitation à travers le gap va des états O 2p aux états Zr 4d.

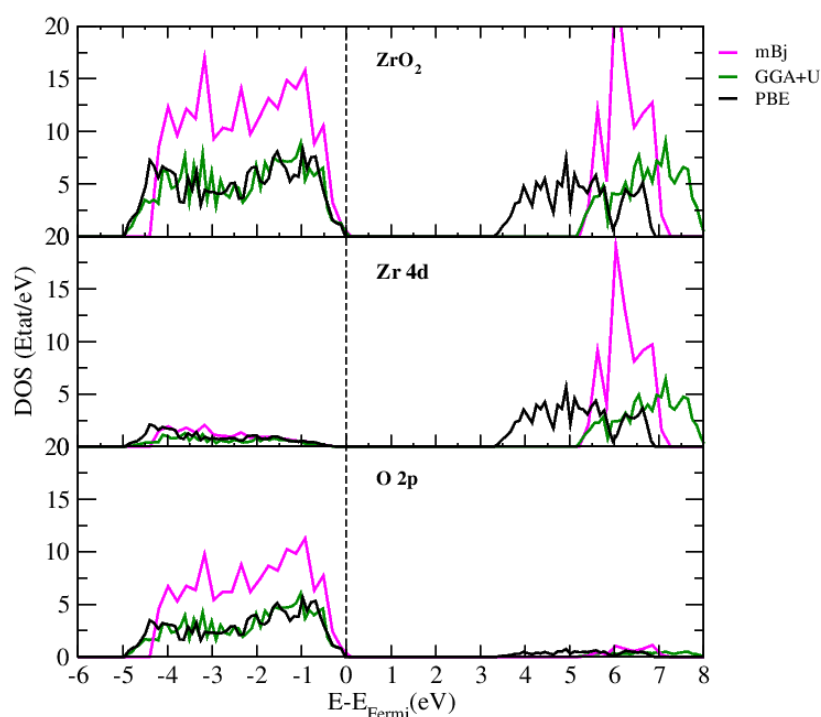


Figure III .5 : Densités d'états partielles du ZrO_2 calculée par PBE, GGA+U et mBj

III.1.5 Densités de charge

Pour connaître la nature et le caractère des liaisons entre les atomes, et pour expliquer le transfert de charge, nous avons calculé les densités de charge de valence dans les plans les plus denses (110).

La **Figure III.6** représente les contours de la densité de charge électronique du ZrO_2 elle indique un caractère covalent entre les monoatomes Zr-Zr et aussi O-O. On voit aussi une distribution des électrons autour de Zr et O ce qui indique l'existence d'un caractère ionique. Donc la liaison est covalente avec un caractère ionique entre les atomes mixtes Zr et O.

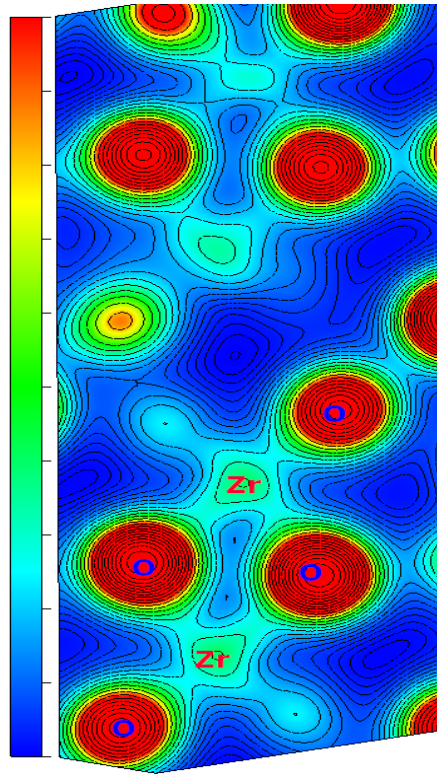


Figure III.6: Contours de la densité de charge électronique du ZrO₂ suivant le plan (110).

III.2 Etude du ZrO₂ dopé et co-dopé par V et Y

III.2.1 Détails de calcul

Toujours dans le cadre de la DFT et afin de voir l'effet du dopage et de Co-dopage par V et Y, nous avons choisi d'utiliser la fonctionnelle GGA-PBE pour effectuer les calculs des systèmes Zr_{1-x}V_xO₂, Zr_{1-y}Y_yO₂ et Zr_{1-x-y}V_xY_yO₂ car la fiabilité de ces fonctionnelles pour de nouveaux systèmes et propriétés peut souvent être prédite. L'approche de la supercellule a été utilisée avec une concentration de 3% avec une stœchiométrie Zr₃₁O₆₄V, Zr₃₁O₆₄Y et Zr₃₀O₆₄VY. Les pseudopotentiels ont été générés dans les configurations d'électrons de valence [Ar] 3d4s4p pour le V et [Kr] 4s4p4d5s pour le Y avec des rayons de cœur respectivement de: 1,323 et 1,815 Å. L'énergie de coupure a été optimisée à 450 eV. La convergence de l'énergie a été fixée à 10⁻⁶ eV. L'échantillonnage de la zone de Brillouin était 4x4x4 pour les trois systèmes.

Les cellules de ZrO₂ dopé V ou Y et co-dopé V et Y considérée dans le présent travail sont respectivement montrées sur la **Figure III.7**

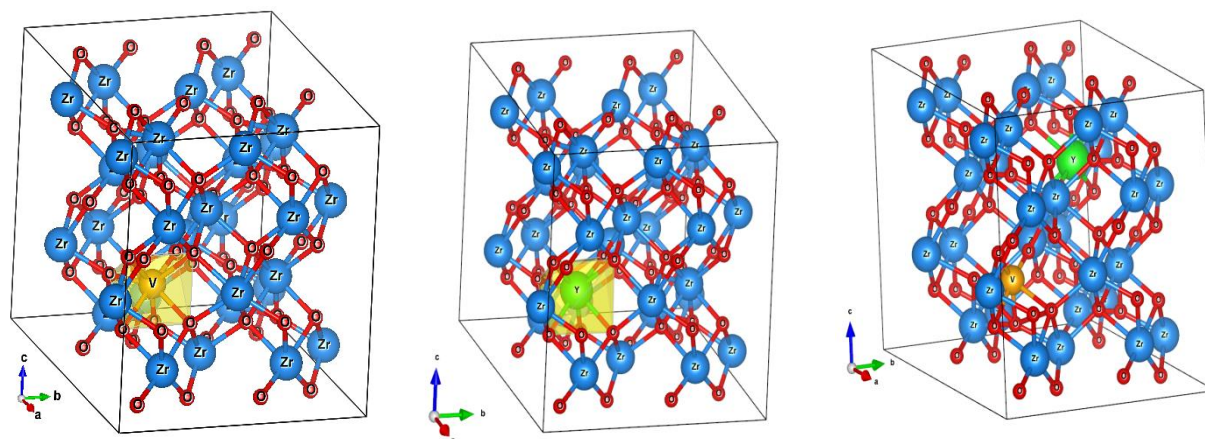


Figure III.7: Modèles de la cellule du ZrO_2 dopé V ou Y et codopé V et Y considéré dans le présent travail.

III.2.2 Stabilité énergétique

La stabilité énergétique de ZrO_2 et des différentes configurations dopées et codopée aux Y et V a été étudiée en évaluant les enthalpies de formations données par :

$$\Delta E_{\text{form}}^{\text{ZrO}_2} = E_{\text{tot}}^{\text{ZrO}_2} - (E_{\text{tot}}^{\text{Zr}} + 2\mu_{\text{O}}) \quad (\text{III. 2})$$

$$\Delta E_{\text{form}}^{\text{dopé}} = E_{\text{tot}}^{\text{dopé}} - E_{\text{tot}}^{\text{ZrO}_2} + E_{\text{tot}}^{\text{Zr}} - E_{\text{tot}}^{\text{M}} \quad (\text{III. 3})$$

A température 0 K et pression 0 Pa, les enthalpies et les énergies de formations sont identiques. C'est-à-dire $\Delta E_{\text{form}} = \Delta H_{\text{form}}$ [6, 7]. Où $E_{\text{tot}}^{\text{ZrO}_2}$, $E_{\text{tot}}^{\text{dopé}}$ représentent les énergies totales du dioxyde de zirconium pur et dopés respectivement. $E_{\text{tot}}^{\text{Zr}}$ l'énergie par atome de Zr dans leur état solide. μ_{O} est le potentiel chimique d'Oxygène déterminée par l'énergie de la molécule O_2 ($\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{O}_2}/2$). est l'énergie par atome de Y ou V dans sa structure la plus stable. Pour le calcul de l'énergie totale, les éléments relatifs sont pris comme listés dans le **Tableau III.3:**

Tableau III .3: Énergies totales par atome de la phase de l'élément pur calculées par PBE.

Élément	Groupe d'espace	Structure	$E(\text{eV})$
Zr	P6 ₃ /mmc [194]	hcp	-4.273
V	Im3m [229]	bcc	-9.079
Y	P6 ₃ /mmc [194]	hcp	-3.232

Les enthalpies de formation pour le dioxyde de Zirconium pur et dopé par le Y et V calculées à partir de l'équation (III.2) et (III.3) avec différentes approximations sont présentées dans le **Tableau III.4**

Tableau III.4: Les enthalpies de formation (ΔH_{form}) en eV pour ZrO_2 , $\text{ZrO}_2\text{:V}$, $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ et $\text{ZrO}_2\text{:VY}$

Système	$\Delta H_{\text{form}} \text{ (eV)}$
$\text{ZrO}_2\text{:V}$	-0,0028
$\text{ZrO}_2\text{:Y}$	-0,045
$\text{ZrO}_2\text{:VY}$	-0,051

À partir du **Tableau III.4**, les enthalpies de formation pour tous les systèmes prennent des valeurs négatives, signifiant l'existence et la stabilité énergétique de ces composés.

III.2.3 Propriétés structurales

Le calcul des propriétés structurales a été effectué à l'aide de l'approximation PBE implémentée dans le code de calcul VASP. Les paramètres calculés: Paramètres de maille (a), le paramètre de distorsion (c/a) le volume V et l'angle β obtenus pour les systèmes $\text{ZrO}_2\text{:V}$, $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ et $\text{ZrO}_2\text{:VY}$ sont listées dans le **Tableau III.4**.

Tableau III.4: Paramètres structuraux calculés en utilisant PBE pour les systèmes $\text{ZrO}_2\text{:V}$, $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ et $\text{ZrO}_2\text{:VY}$.

	$a(\text{\AA})$	b/a	c/a	$V(\text{\AA}^3)$	β°
ZrO_2	10,409	1,012	1,031	1159,73	99,840
$\text{ZrO}_2\text{:V}$	10,383	1,012	1,032	1153,53	99,815
$\text{ZrO}_2\text{:Y}$	10,475	1,007	1,027	1172,16	99,964
$\text{ZrO}_2\text{:VY}$	10,413	1,011	1,031	1160,75	99,862

Le système ZrO_2 pur $a = 10,409 \text{ \AA}$ puisqu'on a doublé la cellule (2x2x2). La substitution de l'atome Zr par l'atome V a causé un léger changement au niveau des paramètres de maille sous forme de rétrécissement. Le petit rayon atomique du V (1,323 $\text{\AA}$) par rapport à celui du

Zr ($1,625\text{\AA}$) est le responsable de ce changement. Le cas de l'atome de Y est le contraire car le rayon atomique du Y ($1,815\text{\AA}$) est supérieur à celui du Zr.

III.2.4 Structure électronique

III.2.4.1 Densité d'états (DOS)

Les densités d'états totales et projetées (DOS et PDOS) des systèmes $\text{ZrO}_2\text{:V}$, $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ et $\text{ZrO}_2\text{:VY}$ comparées à celle du ZrO_2 pur sont présentées dans les **Figures III.8** et **III.9**.

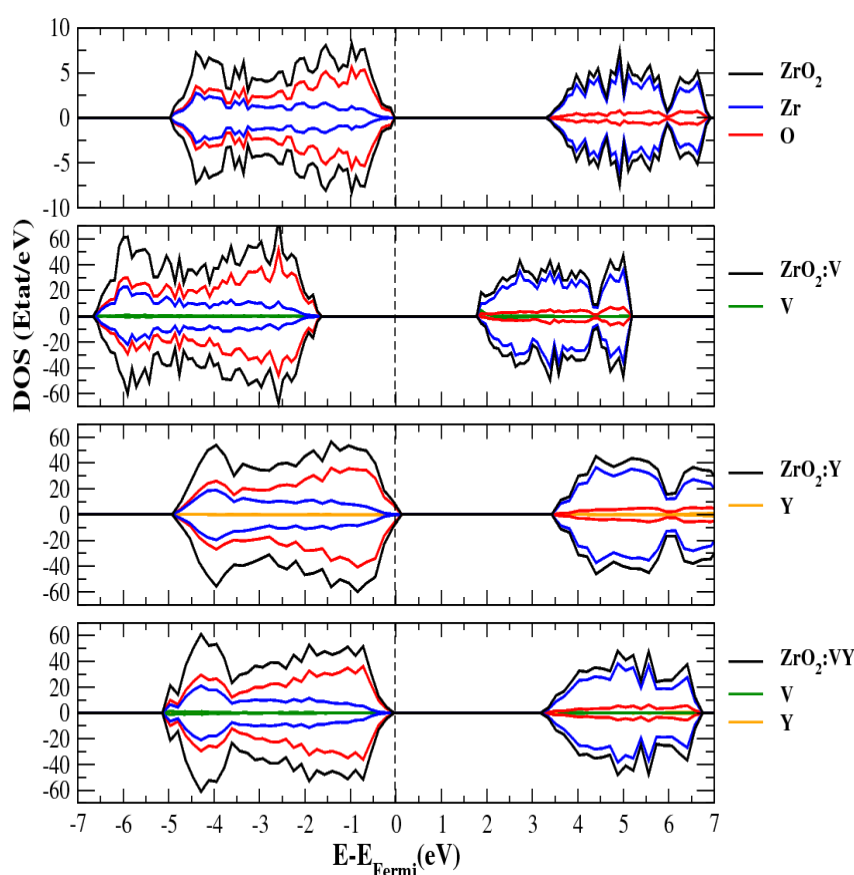


Figure III.8: Densités d'états électroniques totales et partielles spin-polarisées des systèmes $\text{ZrO}_2\text{:V}$, $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ et $\text{ZrO}_2\text{:VY}$ obtenues par PBE.

D'après la **Figure III.8**, le système $\text{ZrO}_2\text{:V}$ est un semiconducteur, l'introduction de l'atome V a changé la densité d'état du ZrO_2 . Le V apporte 5 électrons de valence pour substituer 4 du Zr donc les états 3d du V sont partiellement occupés comme indiqué dans la **Figure III.9 (a)**. Pas des états isolés dans la bande interdite à cause de la faible concentration du V (3%). la nature symétrique des états spin up et spin down rend le moment magnétique total nul. La bande de valence et de conduction s'éloigne l'un de l'autre et donnant un gap de

3,65 eV élevé par rapport à celui du ZrO_2 pur (3,6 eV) et le niveau de Fermi s'est décalé vers le milieu de la bande interdite.

Dans le cas du système $\text{ZrO}_2\text{:Y}$, l'ajout de l'atome de Y apportant 3 électrons pour substituer 4 du Zr a poussé le maximum de la bande de valence vers le niveau de Fermi et aussi pas des états isolés dans la bande interdite à cause de la faible concentration du Y (3%). Les états 4d du Y sont complètement inoccupés ce qui est montré dans la **Figure III.9 (b)**.

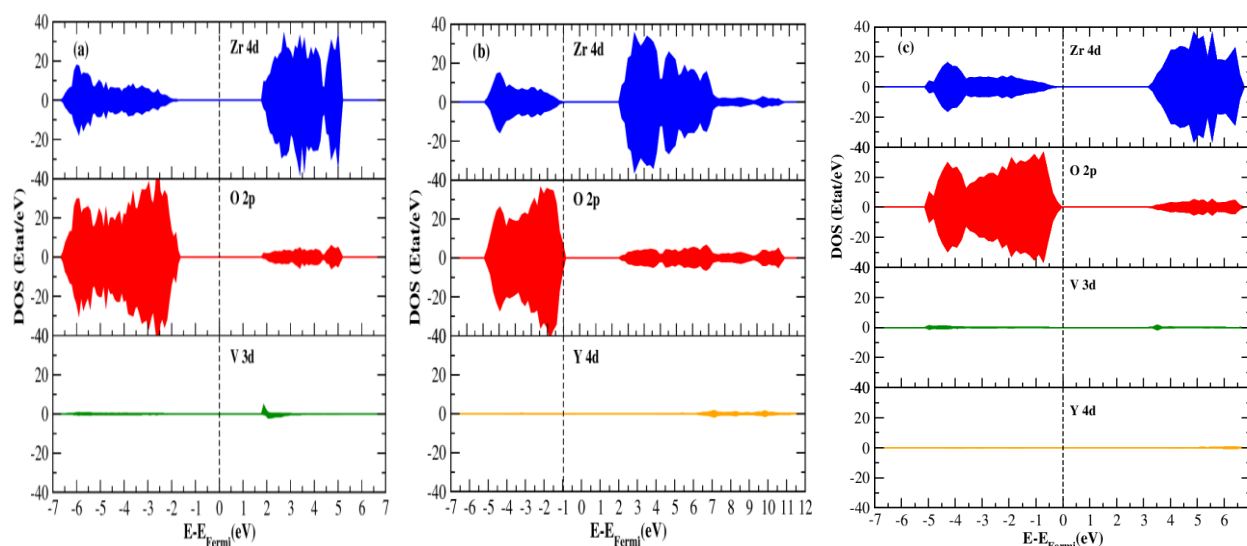


Figure III.9: Densités d'états projetées des systèmes: (a): $\text{ZrO}_2\text{:V}$, (b): $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ et (c): $\text{ZrO}_2\text{:VY}$ obtenues par PBE.

Les densités d'états totales et projetées dans les Figure **III.8** ($\text{ZrO}_2\text{:VY}$) et **III.9 (c)** montrent que le système $\text{ZrO}_2\text{:VY}$ est un semiconducteur de type p et que la valeur de son gap s'est réduit par rapport à celle du ZrO_2 pur. On constate clairement que les états proches du niveau de Fermi sont attribués aux états O 2p avec une hybridation avec les états Zr 4d. L'introduction des atomes V et Y a poussé le maximum de la bande de valence un peu loin du niveau de Fermi comparé au système $\text{ZrO}_2\text{:Y}$.

III.2.4.2 Densités de charge

La **Figure III.10** présente la distribution de charge dans les systèmes (a): $\text{ZrO}_2\text{:V}$, (b): $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ et (c): $\text{ZrO}_2\text{:VY}$ obtenues par PBE. La liaison entre Zr et O et entre V et O est principalement covalent à cause de l'hybridation des états Zr 4d et O 2p. L'hybridation entre les orbitales V 3d et O 2p, Y 4d et O 2p est observé ce qui favorise les liaisons covalentes à caractère ionique et ceci selon la répartition de la charge, puisque chaque atome possède un facteur d'électronégativité différent.

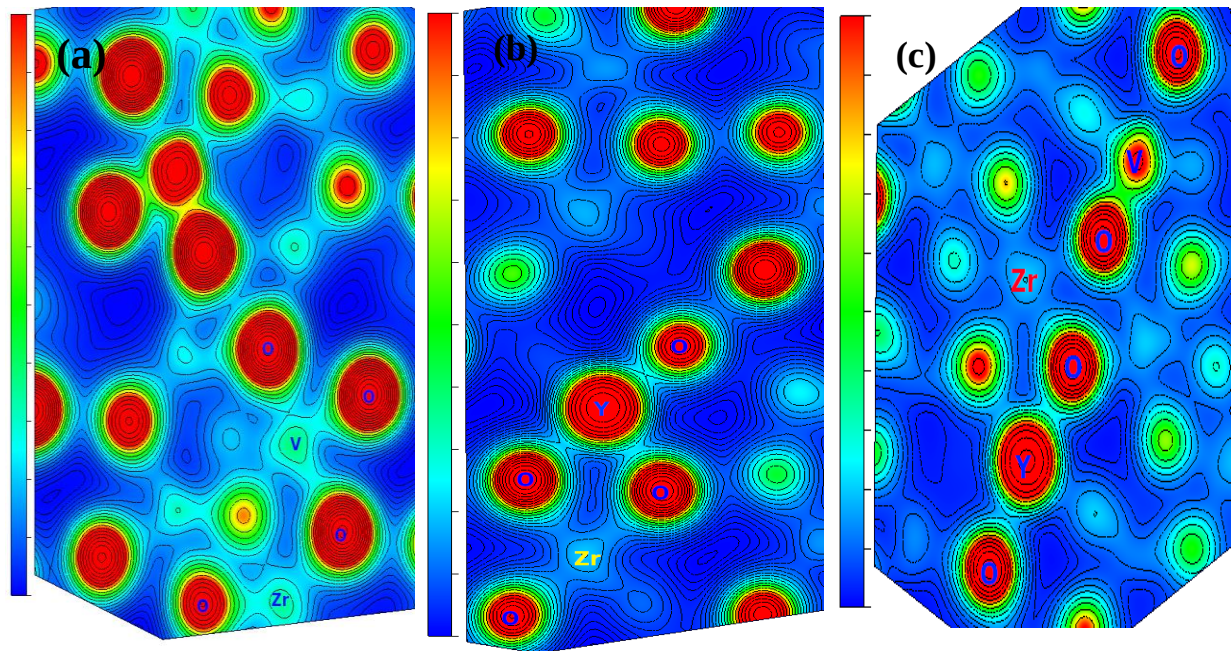


Figure III.10: Contour des densités de charge électronique des systèmes (a):ZrO₂:V, (b):ZrO₂:Y et (c):ZrO₂:VY obtenues par PBE.

III.2.5 Propriétés optiques

III.2.5.1 Etude du dioxyde de zirconium ZrO₂_{pur}

L'ensemble des effets intrinsèques théoriquement correspondant aux processus d'interaction lumière-matière est contenu dans la fonction diélectrique noté $\epsilon(\omega)$, qui contient deux composantes :

1. Partie imaginaire reliée à l'absorption optique.
2. Partie réelle reliée à la dissipation.

Le calcul théorique des propriétés optiques du ZrO₂ stœchiométrique dans cette section est basé sur DFT. Dans ce travail, nous constatons qu'à travers la méthode de calcul utilisée, on trouve une valeur du gap qui permet de reproduire des propriétés optiques comparables avec les valeurs expérimentales. Le coefficient d'absorption peut être déduit de l'indice d'extinction $k(\omega)$. On rappelle que l'absorption de la lumière par un milieu est définie comme étant un processus dans lequel l'énergie des photons est absorbée par la matière, via des électrons.

Nous présentons dans la (Figure III.11) les propriétés optiques de ZrO_2 pur obtenues par les approximations GGA, GGA+U et GGA_mBj, consistent en les parties réelles et imaginaires, l'absorption, la réflectivité ont été étudiées dans toutes les énergies de photons ($E=h\nu$) en eV

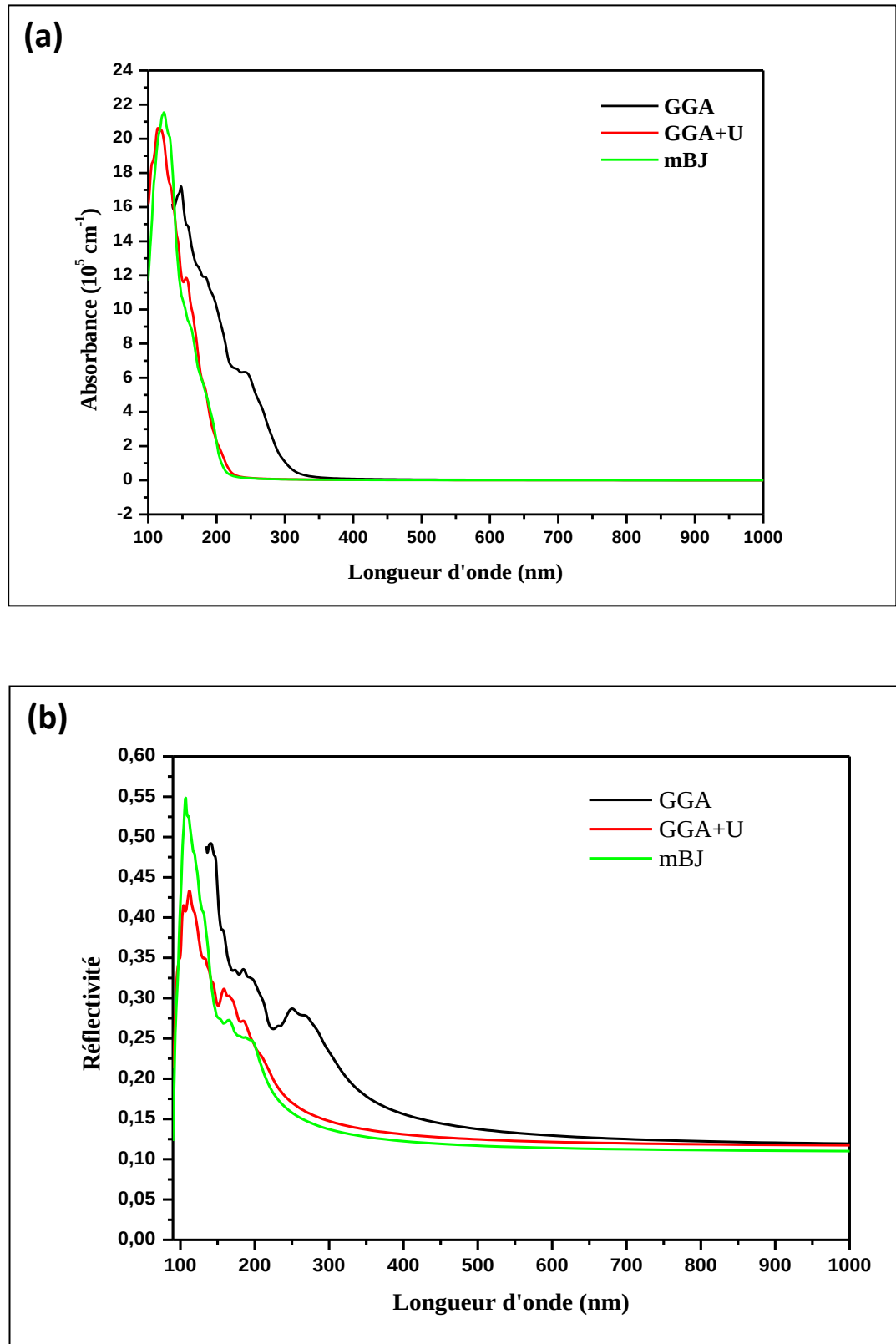


Figure [III.11]: Représentation des propriétés optiques du ZrO_2 :l'absorption (a), et la réflectivité (b), en fonction de la longueur d'onde (nm).

On constate une petite variation entre les spectres obtenus par les trois approximations GGA, GGA+U et par la GGA_mBj.

Dans le spectre d'absorption, on constate une absorption nulle dans le domaine de visible entre [380,750] nm. En revanche, un grand pique apparait dans le domaine ultraviolet (Inférieur à 380 nm), cela indique que le ZrO_2 est un bon absorbeur dans ce domaine des UV. Ce qui est en bonne accord avec les résultats expérimentaux. Cependant, en comparant entre les trois approximations, on remarque que le taux d'absorption varie légèrement, mais c'est la GGA_mBj qui démontre une très bonne absorption. Par ailleurs, une très faible absorption est dénotée dans la région infra rouge (Supérieur à 750nm), ce qui implique que le matériau est transparent dans cette gamme spectrale.

Tandis que, la réflectivité est plus élevée dans le domaine ultraviolet ce qui en bon accord avec l'expérimental.

III.2.5.2 Etude du dioxyde de zirconium ZrO_2 dopé V ou Y et Co-dopé (V-Y)

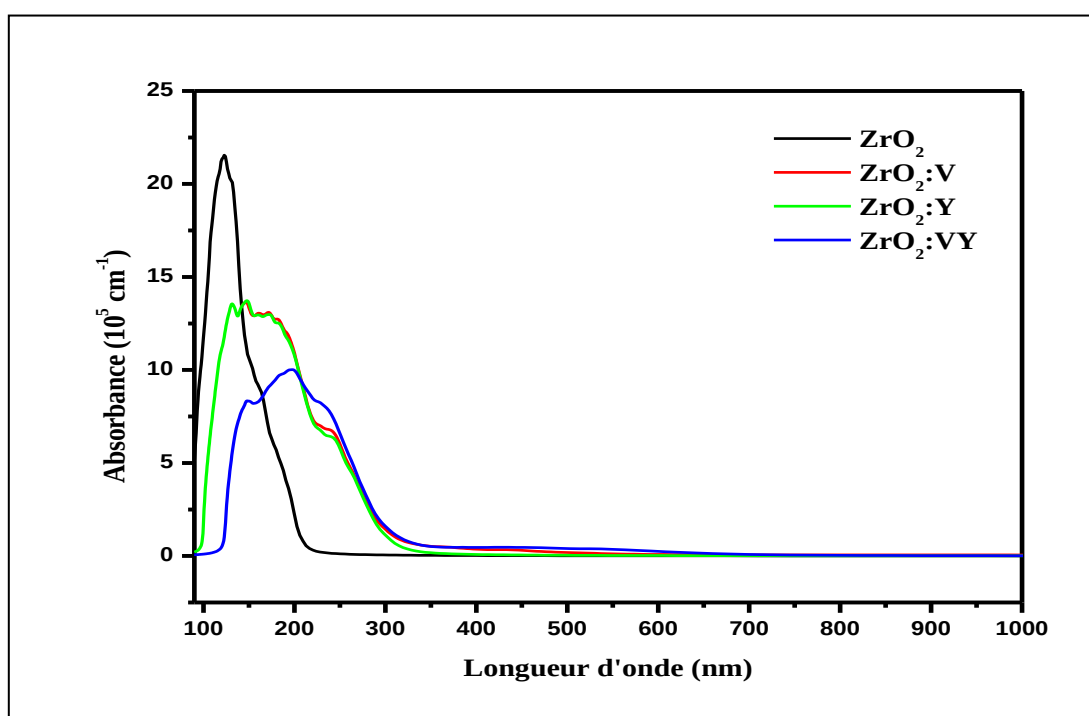


Figure [III .12] : la variation de l'absorbance en fonction de l'énergie pour ZrO_2 pur , dopé (V , Y) et co-dopé (V-Y).

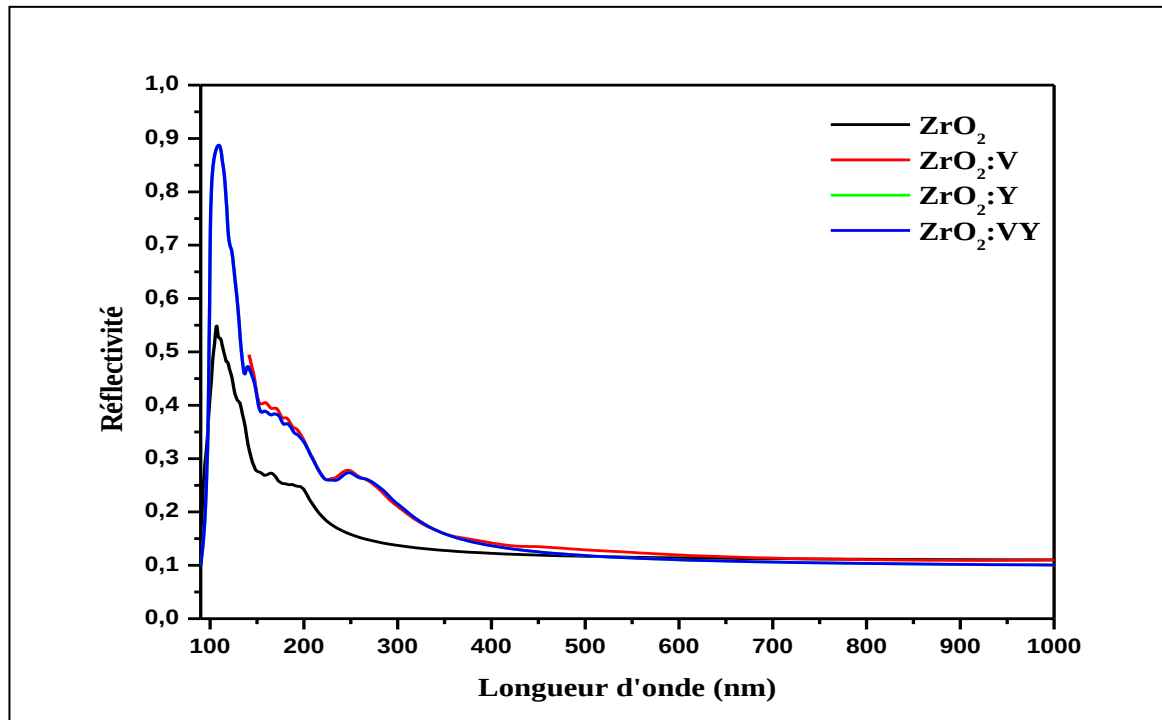


Figure [III.13]: la variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour ZrO_2 pur, dopé avec Y et V et Co-dopé (V-Y)

Nous constatons d'après la figure [III .12] et [III .13] que:

- **Dans le domaine de visible [380,750] nm :** L'absorbance augmente légèrement avec le dopage du Vanadium (V) et reste nulle pour le dopage du Yttrium (Y). Ce qui indique que le Vanadium améliore légèrement l'absorption dans le domaine du visible. Tandis que, la réflectivité reste nulle dans cette région.
- **Dans le domaine ultraviolet [Inférieur à 380 nm]:** Un grand pique d'absorption est apparent pour le ZrO_2 pur et qui diminue avec le dopage V et Y. On remarque aussi un petit déplacement du spectre du ZrO_2 dopé en comparant avec le pur. Ce qui indique que l'absorbance dans les UV diminue avec le dopage. Tandis que, la réflectivité augmente dans cette région, le pique du ZrO_2 diminue avec le dopage V et augmente avec le dopage Y.
- **Dans le domaine infrarouge [Supérieur à 750nm]:** l'absorption et la réflectivité sont toujours nulle en insertion du dopant V et Y.
- D'après les Figure, on remarque que le pique obtenu par le codopage est beaucoup plus petit que celui obtenu par de dopage et du ZrO_2 pur, ce qui indique que le

codopage avec V et Y diminue clairement l'absorbance et augmente la réflectivité dans le domaine ultraviolet (**Inférieur à 380 nm**).

- Dans le domaine visible une légère augmentation de la réflectivité est apparue en codopant avec du vanadium et du yttrium. Tandis que dans le domaine de l'ultraviolet les mêmes tendances sont remarquées.

References

- [1] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, 5390 (1944).
- [2] J. M. Cullough and K. Trueblood, "the crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO_2)", pp.507-511, 1959.
- [3] <https://digitalcommons.unl.edu/chemfacpub/18>.
- [4] S.M. Park, T. Ikegami, K. Ebihara, Thin Solid Films 513 (2006) 90–94.
- [5] Lassar, O., et al. "A hybrid density functional study of optical and electronic properties of Al\Ga-codoped ZnO." *Optik* 179 (2019): 566-573.
- [6] C.M. Fang, M.A. Van Huis, H.W. Zandbergen, Comput. Mater. Sci. 51 (2012) 146.
- [7] Hsuan-Chung Wu,^{1, 2} Sheng-Hong Li,¹ and Syuan-Wei Lin,¹ « Effect of Fe Concentration on Fe-Doped Anatase TiO_2 from GGA +U Calculations », 10.1155/2012/823498.

CONCLUSION GENERALE

Les oxydes de métaux de transition représentent actuellement une classe très importante des matériaux dans les domaines industriels et technologiques. En effet, ils sont très largement utilisés dans l'industrie électronique, spécialement le dioxyde de Zirconium (ZrO_2), qui se cristallise dans les trois structures : Le cubique, tétragonale, et monoclinique.

Dans ce cadre, qui revêt un caractère théorique, nous avons fait usage des techniques ab-initio dite méthode des ondes plane linéairement augmentées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons étudié le dopage et le Co-dopage de dioxyde de zirconium par deux éléments de métaux de transition (V et Y) et ceci afin d'améliorer les propriétés électroniques et optique duquel nous avons fait appel à trois approximations GGA-PBE, GGA+U et la méta GGA_mBj.

Dans la première partie, nous avons calculé les propriétés structurales, tels que le volume d'équilibre, les paramètres de maille, le module de compressibilité B et sa dérivée du ZrO_2 à l'état pur, en utilisant les trois approximations. Par la suite, nous avons étudié les propriétés électroniques tels que la densité d'état (DOS), les densités de charge et finalement, nous avons étudié les propriétés optiques de ZrO_2 pour la phase monoclinique la plus stable. Les DOS du ZrO_2 obtenus par les trois approximations (GGA, GGA+U et la meta GGA_mBj) ont permis de confirmer que le ZrO_2 possède un gap de 3,7, 5,3 et 5, 6 respectivement ce qui a confirmé que l'approximation mBj estime bien le gap énergétique en comparant avec la GGA et GGA+U qui sous-estime le gap énergétique. L'étude des propriétés optique de ZrO_2 pur a révélé que le ZrO_2 absorbe que dans la région de UV.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié l'effet de dopage et du codopage avec les deux éléments de métaux de transition Y et le V sur les propriétés électroniques et optiques de ZrO_2 en utilisant le GGA_PBE qui reste prédictive et plus proche de la réalité. Les résultats ont démontré qu'une petite amélioration de gap énergétique a été engendré.

Cependant, pour les propriétés optiques nous avons constaté que dans le domaine du visible, l'absorbance augmente légèrement avec le dopage du Vanadium (V) et reste nulle pour le dopage du Yttrium (Y). Ce qui indique que le Vanadium améliore légèrement l'absorption dans le domaine du visible. Tandis que, la réflectivité reste nulle dans cette région. Pour le domaine ultraviolet, nos résultats démontrent clairement un grand pique d'absorption pour le ZrO_2 pur et qui diminue avec le dopage V et Y. On remarque aussi un petit déplacement du spectre du ZrO_2 dopé en comparant avec le pur. Ce qui indique que

l'absorbance dans les UV diminue avec le dopage. Tandis que, la réflectivité augmente dans cette région, le pique du ZrO_2 diminue avec le dopage V et augmente avec le dopage Y.

Finalement, le Co-dopage du ZrO_2 avec V et Y diminue clairement l'absorbance et augmente la réflectivité dans le domaine ultraviolet. Tandis que dans le domaine visible, une légère augmentation de la réflectivité est apparue en Co-dopant avec du vanadium et du yttrium. Tandis que dans le domaine de l'ultraviolet les mêmes tendances sont remarquées.

Nos résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, ce qui justifie son usage dans les traitements antireflets, donc il est utilisé au tant que couche mince dans les deux faces des verres afin d'éliminer la lumière réfléchie.

Les perspectives envisageables à l'issue de ce travail sont nombreuses. Cette étude peut être enrichie par l'étude d'autres propriétés notamment les propriétés électriques. D'autre part, il serait, intéressant d'étudier l'influence du dopage et du Co-dopage, avec d'autre éléments, sur les propriétés électroniques et optiques du ZrO_2 dopé et Co-dopé.

Résumé

Les matériaux céramiques ont un rôle industriel et technologique important, parce qu'ils élargissent les capacités de conception du fabricant en matière de propriétés et de comportements, ce qui les rend les céramiques les mieux indiquées pour des applications industrielles à haute température. Parmi eux, le dioxyde de zirconium ZrO_2 se distingue grâce à ses propriétés d'absorption du rayonnement ultra-violet et la valeur de son grand gap qui signifie un meilleur comportement d'isolant. Ces propriétés optiques changent en insérant des dopants (Y,V) et des co-dopants dont l'absorbance en visible va être améliorée en dopant avec le V tandis que dans l'UV elle se diminue par le dopage et le codopage. But de ce travail est d'étudier, théoriquement par la méthode des pseudo-potentiels ab initio, implémentée dans le code VASP, les propriétés électroniques et optiques de ZrO_2 dopé par le vanadium V et l'yttrium Y et codopé par le (Y,V), dans ce travail on a utilisé différentes méthodes le GGA, GGA+U, mBJ dans le but d'améliorer l'absorbance dans l'UV.

Mots clés : dioxyde de Zirconium ;calcul ab initio ;propriétés optique ;VASP

ملخص

تلعب مواد السيراميك دورًا صناعيًا وتكنولوجيًا مهمًا، لأنها توسع من قدرات التصميم الخاصة بالشركة المصنعة من حيث الخصائص والسلوكيات، مما يجعلها أنسب سيراميك للتطبيقات الصناعية ذات درجات الحرارة العالية. من بينها، يبرز بفضل خصائصه في امتصاص الأشعة فوق البنفسجية وقيمة فجوة كبيرة مما يعني سلوك عزل ثاني أكسيد الزركونيوم أفضل. تتغير هذه الخصائص الضوئية عن طريق إدخال المنشطات المساعدة التي سيتم تحسين امتصاصها المرئي بينما يتم تقليلها في الأشعة فوق البنفسجية عن تعاطي المنشطات. الغرض من هذا العمل هو الدراسة نظريًا بواسطة طريقة الاحتمال الزائف المنفذة في كود فاسب لخصائص الإلكترونية والبصرية بواسطة الفاناديوم و الاتريوم في هذا العمل استخدمنا طرقًا مختلفة من أجل تحسين الامتصاص في الأشعة فوق البنفسجية.

الكلمات المفتاحية

- أكسيد الزركونيوم , حساب(اب انيسيو) , الخصائص البصرية

Abstract

Ceramic materials have an important industrial and technological role, because they extend the manufacturer's design capabilities in terms of properties and behaviors, which makes them the most suitable ceramics for high temperature industrial applications. Among them, zirconium dioxide ZrO_2 stands out thanks to its properties of absorption of ultraviolet radiation and the value of its large gap value which means better insulating behavior. These optical properties change by inserting dopants (Y, V) and co-dopants whose visible absorbance will be improved by doping with the V while in the UV it is reduced by doping and co-doping. Purpose of this work is to study, theoretically by the ab initio pseudo-potential method, implemented in the VASP code, the electronic and optical properties of ZrO_2 doped by vanadium V and yttrium Y and codoped by (Y,V), in this work we used different methods the GGA, GGA + U, mBJ in order to improve the absorbance in the UV.

Keywords: Zirconium dioxide; ab initio calculation; optical properties; VASP