

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
ACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBÈS

THESE DE DOCTORAT DE 3^{ème} CYCLE

Présentée par

Mme BOUKABRINE Fatiha

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Intitulé de la formation : Simulation en Physique des Matériaux

Intitulée

**Etude des propriétés physiques des
matériaux High-k:
ZrSiO₄, HfSiO₄ et ZrGeO₄**

Soutenue le 12-4-2017

Devant le jury composé de :

Président :	YAKOUBI Abdelkader	Professeur	Université de Sidi Bel Abbes
Examineurs :	KHENATA Rabah	Professeur	Université de Mascara
Directeur de thèse :	CHIKER Fafa	Docteur	Université de Sidi Bel Abbes
Co-Directeur de thèse :	KHACHAI Houari	Professeur	Université de Sidi Bel Abbes

Année universitaire : 2016/2017

Remerciements

Je remercie le bon DIEU qui ma aider à élaborer cette thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes sincères reconnaissances à mon encadreur le Dr. F.CHIKER Maitre de conférence(A) à l'université Djilali Liabés de sidi bel -Abbés, qui ma proposée ce sujet et à supervisé ce travail. Je la remercie pour sa grande patience et sa disponibilité totale durant tout la période d'élaboration de ce travail.

J'exprime aussi ma gratitude à monsieur Yakoubi abdelkader Professeur à l'Université de Djilali Liabes de Sidi bel -Abbes, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury.

Je remercie et j'exprime toute ma reconnaissance aux membres de jury, Monsieur R. KHENATA Professeur à l'Université de Mascara d'avoir accepté d'examiner ce travail et me faire l'honneur de participer au jury. Ainsi Monsieur H. KHACHAI, Professeur à l'université Djilali Liabés de sidi bel -Abbés pour son dévouement et son aide et d'avoir accepter de Co-encadrement.

Mes remerciements vont également à mes collègues et amis qui m'ont aidée de prés ou de loin durant toute ma formation.

En fin je remercie Dr BOUKABRINE FOUZIA, Maitre de conférence (A) à l'université Djilali Liabés de sidi bel -Abbés qui ma soutenue et aider.

Dédicace

« Je dédie ce travail à mes chers parents que dieu les protège et leurs accorde une longue vie pour être toujours fiers de moi, à ma petite famille surtout mon mari qui ma soutenue, à mes sœurs et frères et à toute personne qui aime la science et respecte la matière. »

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I : Etat de l'art des matériaux High- k de type zircon	6
I.1 Définition et chimie du zircon :	6
I.2 Etymologie du nom zircon :	6
I.3 Quelques propriétés physique et morphologie du zircon.....	6
I.4 Formation de zircon et géologie.....	8
I.5 Niveau de radiation et datation en utilisant des isotopes de zircon.....	9
I.6 Utilisation dans l'énergie nucléaire.....	10
I.7 Géologie du zircon.....	10
I.8 Utilisation dans le domaine de la microélectronique.....	11
I.9 Différentes applications technologiques.....	12
I.10 Critères de sélection des oxydes High-k dans la micro électrique....	13
I.11 Stabilité thermodynamique et cinétique par rapport au silicium.....	13
I.12 Largeur de bande interdite et constante diélectrique	14
I.13 Etat de cristallisation et stabilité des phases.....	14
I.14 Références.....	16
Chapitres II : Description de la méthode FP-LAPW dans la formation de la théorie de la fonctionnelle de densité.....	18
II.1 Théorie de la fonctionnelle de densité.....	19
II.2 L'approximation de la densité locale (LDA).....	22
II.3 L'approximation de la densité du gradient généralisé (GGA)	23
II.4 Solution des équations de KS.....	24
II.5 Les méthodes de calcul	26

II.6 La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW).....	26
II.6.1 Principe de la méthode FP-LAPW	29
II.6.2 Représentation de la densité de charge et le potentiel.....	31
II.6.3 La structure du programme	32
II.7 La méthode de Tran-Blaha du potentiel modifié de Beck-Johnson(TB-mBJ).....	33
II.8 Modèle quasi-harmonique de Debye.....	34
II.9 Références.....	36
Chapitre III : Résultats et discussions	38
III.1 Détail de calculs	38
III.2 Présentation de la structure étudiée.....	39
III.3 Test de convergence des points-k spéciaux	41
III.4 Propriétés structurales.....	42
III.5 Propriétés électroniques.....	50
III.5.1 Les structures de bandes	50
III.5.2 Les densités d'états	57
III.6 Propriétés thermodynamiques	61
III.6.1 Variation du volume	61
III.6.2 Le module de compressibilité B	63
III.6.3 La température de Debye et le paramètre de Grneisen	67
III.6.4 La capacité calorifique	71
III.6.5 Le coefficient de la dilatation thermique	75
III.6.6 Enthalpie , entropie et énergie libre.....	79
III.7 Références.....	83
Conclusion générale	85

Liste des figures

Chapitre 1

FigureI. 1 : Les zircons sont utilisés en joaillerie.....	7
FigureI. 2: Cristal de zircon.....	8
FigureI. 3: Chronologie de formation du zircon, de la thorite, du xénotime et de la coffinite...	9
FigureI. 4: Utilité de zircon dans la datation.....	9
FigureI. 5: les gisements de zircon dans le monde.....	11
FigureI. 6: Le nombre de transistors par unité de surface double en moyenne tous les 2 ans...	12
FigureI.7: largeur de la bande interdite en fonction de la constante diélectrique statique des oxydes de grille potentiels [30].....	14
FigureI.8: les trois phases cristallines des Orthosilicates (ABO_4 avec $A=Zr, Hf, B=Si, Ge$)....	15

ChapitreII

FigureII.1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	25
Figure II.2 : Potentiel « Muffin-Tin ».....	27

Chapitre III

Figure III.1: Maille élémentaire et conventionnelle de la structure cristalline zircon de $ZrSiO_4$	40
FigureIII. 2: Variation de l'énergie totale du système en fonction du nombre de point spéciaux-k de matériau $ZrSiO_4$	41
FigureIII. 3: Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre interne (u) des trois matériaux $ZrSiO_4, ZrGeO_4, HfSiO_4$ respectivement.....	44
FigureIII. 4: Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre interne (v) des trois matériaux $ZrSiO_4, ZrGeO_4, HfSiO_4$ respectivement.....	45
FigureIII. 5: Variation de l'énergie totale en fonction du rapport (c/a) des trois matériaux $ZrSiO_4, ZrGeO_4, HfSiO_4$ respectivement.....	46
Figure III.6: Variation de l'énergie totale en fonction du volume des trois matériaux $ZrSiO_4, ZrGeO_4, HfSiO_4$ respectivement.....	49
FigureIII. 7: 1 ^{ère} Zone de Brillouin de la structure zircon.....	50
Figure III.8: La structure de bande de $ZrSiO_4$ calculée avec la méthode GGA-mBJ. Le niveau de Fermi est posé égale à zéro.....	54
FigureIII. 9: La structure de bande de $ZrGeO_4$ calculée avec la méthode GGA-mBJ. Le niveau de Fermi est posé égale à zéro.....	55
FigureIII. 10: La structure de bande de $HfSiO_4$ calculée avec la méthode GGA-mBJ. Le niveau de Fermi est posé égale à zéro.....	56

FigureIII. 11: Densités d'états totale et partielle calculées pour le composé ZrSiO ₄	58
FigureIII. 12: Densités d'états totale et partielle calculées pour le composé ZrGeO ₄	59
Figure III.13: Densités d'états totale et partielle calculées pour le composé HfSiO ₄	60
FigureIII. 14: La variation du volume d'équilibre en fonction de température des trios matériaux ZrSiO ₄ , ZrGeO ₄ et HfSiO ₄	62
FigureIII. 15 (a): La variation du module de compressibilité B en fonction de la température et à différentes pressions (en GPa) du matériau ZrSiO ₄	64
FigureIII. 15 (b): La variation du module de compressibilité B en fonction de la température et à différentes pressions (en GPa) du matériau ZrGeO ₄	65
FigureIII.15 (c): La variation du module de compressibilité B en fonction de la température et à différentes pressions (en GPa) du matériau HfSiO ₄	66
FigureIII. 16 (a): La variation de la capacité calorifique à volume constant (C_V) en fonction de la température et à différentes pressions (en GPa) du matériau ZrSiO ₄	72
FigureIII. 16 (b): La variation de la capacité calorifique à volume constant (C_V) en fonction de la température et à différentes pressions (en GPa) du matériau ZrGeO ₄	73
Figure III.16 (c): La variation de la capacité calorifique à volume constant (C_V) en fonction de la température et à différentes pressions (en GPa) du matériau HfSiO ₄	74
FigureIII. 17 (a): La dépendance du coefficient de la dilatation thermique (α_V) en fonction de la température aux différentes pressions pour le composé ZrSiO ₄	76
FigureIII. 17 (b): La dépendance du coefficient de la dilatation thermique (α_V) en fonction de la température aux différentes pressions pour le composé ZrGeO ₄	77
FigureIII. 17 (c): La dépendance du coefficient de la dilatation thermique (α_V) en fonction de la température aux différentes pressions pour les composés HfSiO ₄	78
FigureIII. 18 (a) : Les différentes énergies calculées (S, U et G) en fonction de la température et à pression nulle (P = 0 GPa) pour le composé ZrSiO ₄	80
FigureIII. 18 (b): Les différentes énergies calculées (S, U et G) en fonction de la température et à pression nulle (P = 0 GPa) pour le composé ZrGeO ₄	81
Figure III.18 (c): Les différentes énergies calculées (S, U et G) en fonction de la température et à pression nulle (P = 0 GPa) pour le composé HfSiO ₄	82

Liste des tableaux

Tableau.III.1: les paramètres structurales calculés dans la structure zircon des trois composés **ZrSiO₄**, **ZrGeO₄** et **HfSiO₄**.....48

Tableau.III.2a: Les valeurs des énergies (en eV) aux différents points de haute symétrie Γ , H, N et P entre le maximum de la bande de valence (HVB) et le minimum de la bande de conduction (LCB) pour les composés **ZrSiO₄** et **ZrGeO₄** comparés avec d'autres calculs [15] effectués avec la LDA et MBPT utilisant les approximations GW_0 et $GW_0\Gamma$51

Tableau.III.2b : Les valeurs des énergies (en eV) aux différents points de haute symétrie Γ , H, N et P entre le maximum de la bande de valence (HVB) et le minimum de la bande de conduction (LCB) pour le matériau **HfSiO₄** comparés avec d'autres calculs [15] effectués avec la LDA et MBPT utilisant les approximations GW_0 et $GW_0\Gamma$52

Tableau.III.3 : Les valeurs des énergies de gap (en eV) pour les trois matériaux **ZrSiO₄**, **ZrGeO₄** et **HfSiO₄** comparés avec d'autres valeurs expérimentale [17-20] et théorique [15-16] effectués avec la LDA et MBPT utilisant les approximations GW_0 et $GW_0\Gamma$53

Tableau.III. 4: La température de Debye $\theta(K)$ et la constante de Grüneisen γ en fonction de températures $T (K)$ et pressions $P (GPa)$ pour le composé **ZrSiO₄**.....68

Tableau.III.5: La température de Debye $\theta(K)$ et la constante de Grüneisen γ en fonction de températures $T (K)$ et pressions $P (GPa)$ pour le composé **ZrGeO₄**.....69

Tableau.III.6: La température de Debye $\theta(K)$ et la constante de Grüneisen γ en fonction de températures $T (K)$ et pressions $P (GPa)$ pour le composé **HfSiO₄**.....70

Tableau.III.7: les valeurs calculées de l'énergie Libre (G), enthalpie (U) et entropie (S) à la température ambiante et à $P = 0$ GPa.....79

Introduction générale

La science des matériaux a contribué dans la révolution technologique dans tous les domaines et toutes les disciplines, comme la communication, la santé et l'astronomie, ce qui a rendu la vie quotidienne plus facile et moderne, mais les industries multiplient la demande et exigent des matériaux performants. Cet intérêt repose sur la relation entre les propriétés physiques et chimiques, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent. D'où l'orientation vers des matériaux à propriétés uniques permettant de nombreuses applications technologiques.

Même s'ils peuvent prendre des formes diverses et présenter des propriétés extrêmement variées, les matériaux sont tous constitués d'atomes. L'étude de leurs propriétés revient dès lors en principe à décrire le comportement d'un ensemble d'électrons et de noyaux en interaction et à essayer de comprendre comment l'arrangement des atomes et la manière dont ils peuvent interagir confèrent à l'ensemble ses propriétés particulières.

L'étude du comportement de noyaux et d'électrons en interactions est envisageable sur la base des lois fondamentales de la mécanique quantique, de l'électromagnétisme et de la physique statistique et permet d'établir un lien formel entre la structure à l'échelle atomique d'une part et les propriétés macroscopiques d'autre part. La résolution explicite des équations associées aux matériaux réels est cependant extrêmement complexe, pour ne pas dire a priori totalement impossible.

Depuis la dernière décennie, avec l'engouement technologique et industriel pour ce type de matériaux en a vu l'émergence de nouvelles méthodes de simulation et de modélisation numériques très avancées dans le calcul des structures électroniques des solides dites méthodes *ab initio* ou de premier principes [1-3], et qui se divisent en deux familles:

méthodes fonctionnelles de la densité « DFT » et de Hartree-Fock « HF ». Les résultats obtenus par ces deux types d'approches ne sont pas toujours équivalents, elles sont dites *ab initio* du fait qu'elles ne nécessitent l'emploi de paramètres ajustables sur des propriétés connues expérimentalement et ne prennent en compte que les caractéristiques de base (masse, nombre de charges, structure atomique ..) des éléments considérés [4-7].

Cependant, le développement dans le domaine de la science des matériaux a facilité la tâche pour créer de nouveaux dispositifs surtout en microélectronique, précisément, le transistor MOSFET qui n'a pas cessé d'évoluer depuis plus d'un demi-siècle vers des tailles nanoélectroniques. La réduction de la longueur de grille a permis d'augmenter la densité d'intégration des transistors sur une puce et d'améliorer la rapidité des circuits suivant la fameuse loi de MOORE [8] qui prédit que le nombre de transistors doublera tous les deux ans. Ceci augmentera donc les opérations de plus en plus complexes tout en augmentant la fréquence de fonctionnement. La réduction des dimensions induit l'émergence des effets parasites tels que les effets de canaux courts ainsi que les effets liés à la mécanique quantique qui tendent à modifier les caractéristiques électriques du transistor MOSFET [9]. Avec la réduction du canal, l'épaisseur de l'oxyde de grille doit être réduite pour maintenir le contrôle de la grille or ceci engendre un courant de fuite tunnel à travers ce dernier.

L'intégration continue du transistor MOSFET conventionnel requiert de nouvelles innovations pour contrecarrer ces limites physiques obligeant les chercheurs à trouver des solutions pour pouvoir réaliser des transistors plus fiables. Afin de réduire les effets néfastes dus à la miniaturisation de transistors MOSFET, plusieurs solutions ont été utilisées dans les technologies les plus avancées pour améliorer les performances du transistor. Parmi ces progrès, l'utilisation de nouveaux oxydes de grille à haute permittivité (high-K) [10-17], ces matériaux autorisent l'augmentation de la densité de capacité de l'oxyde de grille tout en gardant une épaisseur physique acceptable de façon à limiter le courant de fuite.

L'introduction d'oxydes à plus grandes permittivité que SiO_2 dans les dispositifs de la nanoélectronique a déjà commencé. En effet, la substituions de la silice SiO_2 par l'oxynitruure SiON ou par l'alumine Al_2O_3 a été réaliser avec succès [10]. Cependant, les constantes diélectriques de ces oxydes restent modérées (K-compris entre 6-9), ce qui rend leur utilisation limitée dans le temps. Ce remplacement ne peut malheureusement pas se réaliser sans obstacles à franchir, car il est impossible d'obtenir avec le couple Si/«high-k» tous les avantages qu'avait le couple Si/ SiO_2 [11-12]. En effet, le cahier de charges est très contraignant. Au delà d'une grande permittivité, le diélectrique dit avoir, entre autre nombreux pré requis, un état structural et chimique dans son volume et à l'interface avec le substrat semi-conducteur homogène et contrôlé.

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques des diélectriques high-k, on a choisis l'étude de trois composés de type zircon: ZrSiO_4 , HfSiO_4 et ZrGeO_4 . Nous avons utilisé des méthodes théorique plus sollicités, dite méthodes ab-initio qui permet de décrire les propriétés physico-chimiques à l'état fondamentales. Elles ont donné des résultats fiables en les comparants avec les mesures expérimentales. Parmi ces méthodes ab-initio, la méthode linéaire des ondes planes augmentées «FP-LAPW» est l'une des plus précises pour calculer la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui vise à rendre compte de l'état fondamental du système, et l'application numérique a été rendue possible par le code Wien2K. Le travail que nous présentons dans ce mémoire est composé de trois chapitres organisé comme suit:

1. **Le premier chapitre** est destiné à la présentation du contexte générale de cette étude.
2. **Le deuxième chapitre** présente le cadre théorique qui repose sur certain nombre d'approximations, ainsi que la formulation de la théorie de la fonctionnelle de densité

(DFT) et les principes de base de la méthode linéaire des ondes planes augmentées FPLAPW.

3. Dans **le troisième chapitre** ; nous présenterons et discuterons les résultats de nos calculs Concernant les propriétés structurales électroniques et thermodynamiques respectivement. Enfin, nous terminerons par une conclusion générale.

Référence:

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136, B 864 (1964).
- [2] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [3] A. Zunger, A. J. Freeman, Phys. Rev. B 15, 5049 (1977).
- [4] J. Koringa, Physica 13, 392 (1947).
- [5] W. Kohn, N. Rostoker, Phys. Rev. 94, 1111 (1954).
- [61] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [7] D.J. Singh, « *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW methode* » Kluwer Academic, Washinton (1994).
- [8] G.Moore, Cramming more components onto integrated circuits, Electronics, 38(1965).
- [9] D. Frank, R. Dennard, P. Nowak, solomon, Y. Taur, et H. S. Wong, Device scaling limits of Si MOSFEET and their application dependences, Proc. IEEE, 2001.
- [10] M. L.Green, E. P. Gusev, R. Degraeve, et E. L. Garfunkel, Ultrathin (<4nm) SiO₂ and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microelectronics: understanding the processing, structure, and physical and electrical limits, J. Appl. Phys.,90(2001), pp.2057-2121.
- [11] L. Aguilera, M. Porti, M. Nafria, X. Aymerich ; “Charge trapping and degradation of HfO₂/ SiO₂ MOS gate stacks observed with enhanced CAFM” ; IEEE Electron Device Letters, Vol. 27, N° 3 (2006).
- [12] L. Aguilera, E. Amat, R. Rodriguez, M. Porti, M. Nafria, X. Aymerich ; “Analysis of the degradation of HfO₂ / SiO₂ gate stacks using nanoscale and device level techniques” ;

Microelectronic Engineering, Vol. 84 (2007).

- [13] A. V. Shaposhnikov, D. V. Gritsenko, I. P. Petrenko, O. P. Pchelyakov, V. A. Gritsenko, S. B. Érenburg, N. V. Bausk, A. M. Badalyan, Yu. V. Shubin, T. P. Smirnova, H. Wong et C. W. Kim, *J. Exp. Theor. Phys.* **102**(5), 799 (2006)
- [14] J. Robertson, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 327 (2006)
- [15] H. Wong et H. Iwai, *Microelec. Eng.* **83**, 1867 (2006)
- [16] J. M. J. Lopes, M. Roeckerath, T. Heeg, E. Rije, J. Schubert, S. Mantl, V. V. Afanas'ev, S. Shamuilia, A. Stesmans, Y. Jia et D. G. Schlom, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 222902 (2006).
- [17] X. Zhao and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **65**, p. 75105, (2002).

Chapitre I : Etat de l'art des matériaux High-k de type zircon

I.1 Définition et chimie du zircon:

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

I.2 Etymologie du nom zircon:

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

I.3 Quelques propriétés physiques et morphologie du zircon:

Les spécimens transparents sont utilisés en joaillerie (voir figure1) pour des utilisations similaires à celles du diamant[4-9]. Les zircons ont une couleur naturelle qui varie du doré, à rouge brun il peut être jaune, vert, bleu et naturelle chauffées aussi incolore, bleu clair, jaune. La couleur de zircon brun(ou frappé) peut être modifiée par traitement thermique [10-11] et passer selon le degré de chauffage à translucide bleu ou dorée.



Figure I . 1 :Les zircons sont utilisés en joaillerie

Il ne faut pas confondre entre le nom zircon et la zircone qui est l'oxyde de zirconium de composition ZrO_2 . Car le terme de zircon est utilisé à tort pour désigner la zircone. La zircone à l'état naturel est extraite industriellement pour servir de substitut peu onéreux au diamant. le zircon a une densité qui varie de 3.9 à 4.8, son indice de réfraction allant entre 1.78 et 1.91 pour les zircons bas (métamictes) et entre 1.92 et 1.99 pour les zircons hauts, dont le processus de désintégration lié aux isotopes radioactif n'a pas ou peu débuté. Sur l'échelle de Mohs il présente une dureté entre 6.5 pour les zircons métamictes (bas) et 7.5 pour les zircons hauts (nom métamictes).

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



Figure I.2: Cristal de zircon.

I.4 Formation de zircon et géologie:

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

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

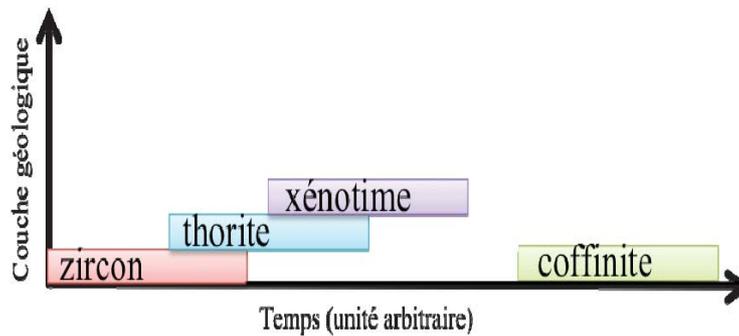


Figure I.3: Chronologie de formation du zircon, de la thorite, du xénotime et de la coffinite.

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

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

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

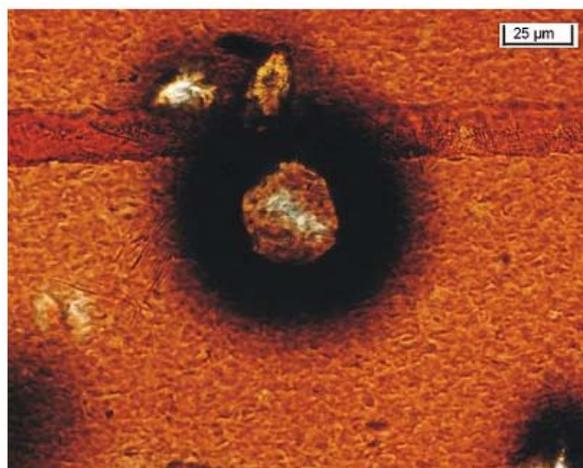


Figure I.4:Utilité de zircon dans la datation**I.6 Utilisation dans l'énergie nucléaire:**

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

I.7 Géologie du zircon :

Les zones où on trouve du zircon sont planétaires, on rencontre les zircons de qualité gemme plus souvent dans les alluvions métallifères comme à Uralla, Sapphire, Inverell et d'autres endroits en Nouvelle, New South Wales, Australie Webster 1970 [19]. Les zircons possédant des cristaux avec des formes définies est un lustre très brillant sont trouvés dans les montagnes d'Ilmen au sud de l'Oural. Le Sri Lanka, fournit depuis plus de 2000 ans où on nommait la petite ville qui en sortait une importante quantité « le diamant de Matara ». La région des hauts plateaux située sur la frontière du Laos du Cambodge et de la Thaïlande est un important producteur de zircons gemmes qui subissent systématiquement à Bangkok un traitement thermique. Les zircons du Harts Range des Territoires du Nord, Australie sont exploités pour la taille. Les alluvions les plus riches en zircons se trouvent en Inde, aux États-Unis, en Australie, à Ceylan ou en Afrique du Sud (voir figure 5). Zircon de qualité industrielle est extrait de gisements terrestres et maritimes d'origine alluviale dans de nombreuses régions du monde Australie, Afrique du sud, la Chine, l'Indonésie, le Mozambique, le Brésil, et le Kenya.



Figure I.6 : les gisements de zircon dans le monde

I.8 Utilisation dans le domaine de la microélectronique:

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

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

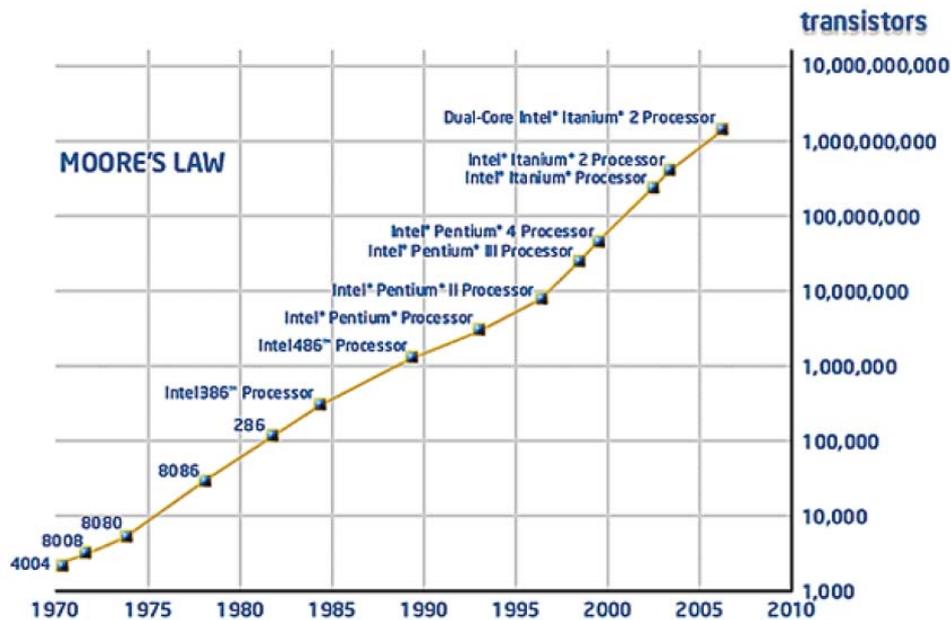


Figure I.7 :Le nombre de transistors par unité de surface double en moyenne tous les 2ans.

I.9 Différentes applications technologiques:

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

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

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

Les critères de sélection des oxydes High-k candidats au remplacement de la silice comme oxyde de grille dans les structures CMOS sont définis par un consortium, fixant chaque année, une feuille de route appelée ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors). Les diélectriques de grille doivent remplir un certain nombre de critères, notamment par rapport au substrat de silicium. Les propriétés à considérer pour la sélection de l'oxyde High-k sont les suivantes :

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

I.11 Stabilité thermodynamique et cinétique par rapport au silicium

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

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

I.12. Largeur de bande interdite et constante diélectrique:

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

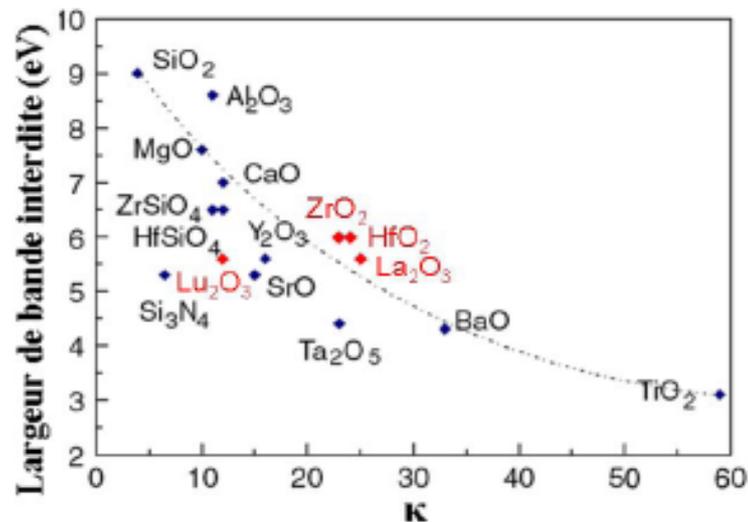
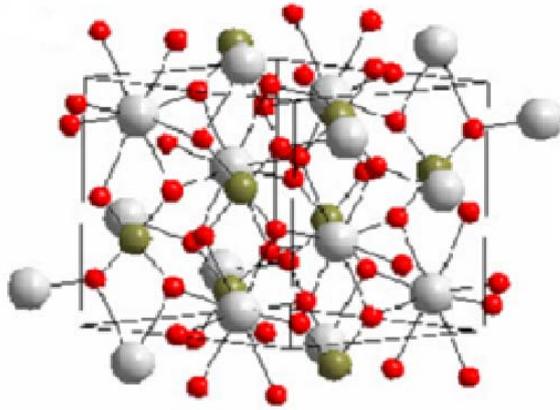


Figure I.8: largeur de la bande interdite en fonction de la constante diélectrique statique des oxydes de grille potentiels [30].

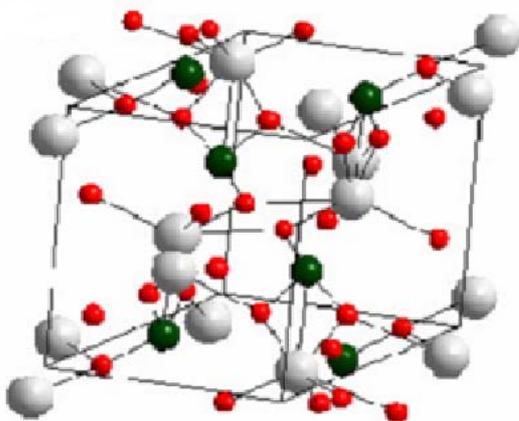
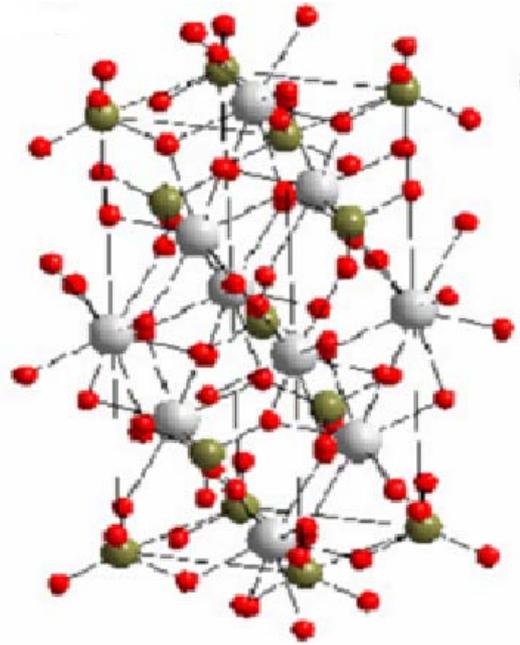
I.13. Etat de cristallisation et stabilité des phases :

Les matériaux high-k de type orthosilicates ABO_4 ($A=Zr, Hf, Th...$ et $B=Si, Ge$) possèdent plusieurs formes allotropiques[31-32]. On lui connaît trois phases à différentes pression: la scheelite existe à pression 23GPa, qui a une structure quadratique centrée (body centered tetragonal), appartient au groupe spatial $I4_1/a$, l'huttonite qui est une structure monoclinique appartenant au groupe spatial $P2_1/n$, et finalement le zircon qui a aussi une structure tétragonale centrée avec un groupe spatial noté $I4_1/amd$ (N°.141). Dans la structure zircon chaque atome $M=Zr, Hf$ est lié à huit atomes d'Oxygènes tandis que chaque atome Si ou Ge est lié à quatre atomes d'Oxygène, et de sorte que chaque atome d'oxygène O est lié à deux atomes de $M=Hf, Zr$ et un des atomes de Si .



←La structure Zircon

La structure Sheelite⇒



←La structure Huttonite

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

I.14. Références

- [1] A. Boitet, « Traité pratique du bijoutier-joaillier », Librairie Garnier Frères, Paris, p-312, (1935-1946).
- [2] H. J. Rösler, « Lehrbuch der Mineralogie », Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 5^{ème} éd., ISBN 3-342-00288-3 (1991).
- [3] P. Bariand, J.P. Poirot, Larousse des pierres précieuses. Larousse, France, 285 pages (1998).
- [4] F.H. Forestier, « Histoire d'un des gisements de gemmes le plus anciennement connu d'Europe Occidentale: saphirs, grenats et hyacinthes du Puy-en Velay (43)(le Riou Pezzouilloux ,commune d'Espaly -Saint - Marcel). L'éveil de la haute Loire , Le Puy – en Velay. 75 pages (1993).
- [5] Hanchar & Hoskin, Zircon. Rev. Mineral. Geochem., 53, 500 (2003)
- [6] D. J. Cherniak, E. B. Watson, Pb diffusion in zircon. Chemical Geology 172, 5-24 (2000)
- [7] A. N. Halliday, Nature 409, 144-145 (1999).
- [8] K. Mezger et E. J. Krogstad, Interpretation of discordant U-Pb zircon ages: An evaluation, Journal of metamorphic Geology 15, 127-140 (1997)
- [9] J. P. Pupin, Zircon and Granite petrology. Contrib. Mineral. Petrol. 73, 207-220, (1980)
- [10] Dictionnaire de géologie, Foucault et Raoult, 6e édition, Dunod, 2005
- [11] http://www.lemonde.fr/sciences/article/2014/02/24/le-plus-ancien-materiau-terrestre-a-4-4-milliards-d-annees_4372019_1650684.html
- [12] J.A. Speer, P.H. Ribbe, Mineral. Soc. Am., Rev. Min.5, 113-135 (1980).
- [13] C. M. Pointer, J. R. Ashworth, R.A. Ixer; Mineral. Petr.38, 245-262 (1988).
- [14] D. C. Kamineni, R. J. Lemire; Chem. Geol.90, 133-143(1991).
- [15] Z. Johan, V. Johan; Mineral. Petr.83, 113-150 (2005).

- [16] A. Foucault Guide du géologue amateur. Dunod, Paris, P-250 (2007).
- [17] G. Vavra, "On the kinematics of zircon growth and its petrogenetic significance: a cathodoluminescence study". *Contrib. Mineral. Petrol.* 106, 90-99, (1990)
- [18] G. Vavra, Systematics of internal zircon morphology in major Variscan granitoid types. *Contrib. Mineral. Petrol.* 117, 331-344 (1994).
- [19] R. Webster, "Gems: their sources, descriptions and identification", Second Edition, Butterworth and co.(publishers) Ltd, p-836 (1970).
- [20] G. Moore, Cramming more components onto integrated circuits, *Electronics*, 38(1965).
- [21] M. Houssa, L. Pantisano, L.A. Ragnarsson, R. Degraeve, T. Schram, G. Poutois, S. De Gendt, G. Groeseneken et M.M. Heyns, *Mat. Sci. Eng.* R 51, 37 (2006)
- [22] G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.* 89(10), 5243 (2001)
- [23] D. G. Schlom and J. H. Haeni, *MRS Bull.* 27, 198 (2002)
- [24] L. Aguilera, M. Porti, M. Nafria, X. Aymerich; "Charge trapping and degradation of HfO₂/ SiO₂ MOS gate stacks observed with enhanced CAFM"; *IEEE Electron Device Letters*, Vol. 27, N° 3 (2006).
- [25] L. Aguilera, E. Amat, R. Rodriguez, M. Porti, M. Nafria, X. Aymerich; "Analysis of the degradation of HfO₂ / SiO₂ gate stacks using nanoscale and device level techniques"; *Microelectronic Engineering*, Vol. 84 (2007).
- [26] S. Bécu, S. Crémer, J. L. Autran ; "Microscopic model for dielectric constant in metalinsulator- metal capacitors with high-permittivity metallic oxides"; *Applied Physics Letters*, Vol. 88, 052902 (2006).
- [27] A. Avellan, E. Miranda, D. Schroeder, W. Krautschneider ; "Consistent model for the Voltage and temperature dependence of the soft breakdown conduction mechanism in Ultrathin gate oxides"; *Microelectronic Engineering*, Vol. 72 (2004).
- [28] A. Avellan, E. Miranda, D. Schroeder, W. Krautschneider; "Model for the voltage and

temperature dependence of the soft breakdown current in ultrathin gate oxides” ;

Journal of Applied Physics, Vol. 97, 014104 (2005).

[29] A. V. Shaposhnikov, D. V. Gritsenko, I. P. Petrenko, O. P. Pchelyakov, V. A.

Gritsenko, S. B. Érenburg, N. V. Bausk, A. M. Badalyan, Yu. V. Shubin, T. P.

Smirnova, H. Wong et C. W. Kim, *J.Exp. Theor. Phys.* 102(5), 799 (2006)

[30] J. Robertson, *Rep. Prog. Phys.* 69, 327 (2006).

[31] Z. Mursic, T. Vogt, H. Boysen, and F. Frey, *J. Appl. Crystallogr.* 25, 519 (1992).

[32] M. Hirano, H. Morikawa, M. Inagaki, and M. Toyoda, *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 1915 (2002).

Chapitre II : Description de la méthode FP-LAPW dans le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité

II.1 .Théorie de la fonctionnelle de densité :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II. 1})$$

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction: Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{total} = T_n + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_e \quad (\text{II. 2})$$

T_n est l'énergie cinétique des noyaux, V_{nn} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, V_{ne} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, V_{ee} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et T_e l'énergie cinétique des électrons. La solution de l'équation (II. 1) avec H_{total} conduit à la résolution d'un problème à N corps.

A cause du nombre énorme de particules, le problème devient très complexe et on ne peut résoudre cette équation. Pour cela on résoudra le problème par la méthode d'approximation à un

électron ou on tient compte de l'effet de tous les électrons sur un électron ou l'on suppose que chaque électron se déplace indépendamment dans un potentiel moyen dû à tous les autres électrons et dans un autre potentiel dû aux ions.

Cette approximation est encore insuffisante et doit être améliorée. L'amélioration apportée est la théorie de la fonctionnelle de densité qui traite le cristal à partir des données fondamentales, le paramètre de maille (a) et le nombre de proton (Z).

Cette théorie montre que l'énergie totale d'un système électronique (atomique, moléculaire ou cristallin) dans son état fondamental, est en fonction de la densité. Cette dernière notée par suite n , le minimum de l'énergie totale E est atteint lorsque n correspond à la distribution de charge réelle du système dans son état fondamental.

La théorie de la fonctionnelle de densité est due à HOHENBERG & KOHN (1964) [1] et améliorée ensuite par KOHN & SHAM (1965) [2]. Son but principal est la modélisation de l'interaction électron-électron. Elle décrit le comportement des électrons fortement liés en présence du champ électrostatique des ions. Ainsi, l'électron se trouve plongé dans un potentiel effectif non local (global).

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn[1]. L'Hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe V_{ext} est donné par :

$$H = T + U + V = \sum_i^N (-\nabla_i^2) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_j^N \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^N V_{ext}(r) \quad (\text{II. 3})$$

Où T est l'énergie cinétique, U la répulsion coulombienne électron-électron et V l'interaction avec le potentiel extérieur.

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que le potentiel extérieur est rigoureusement représenté par une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité électronique $n(r)$, donc la fonctionnelle de l'énergie s'exprime en fonction de $n(r)$.

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle = F[n] + \int V_{ext}(r) n(r) dr \quad (\text{II. 4})$$

$$F[n] = \langle \Phi | T + U | \Phi \rangle$$

Soit, en tenant compte de l'approximation de Hartree

$$F[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{2 n(r) n(r')}{|r - r'|} dr dr' + G[n] \quad (\text{II. 5})$$

$G[n]$ est une fonctionnelle qu'on définira par la suite. Elle représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique $F[n]$ et $G[n]$ sont valables quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn[1] montrent que la vraie densité de l'état fondamentale est la densité qui minimise $F[n]$.

Par conséquent, si la fonctionnelle universelle $F[n] = \langle \Phi | T + U | \Phi \rangle$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser ce principe variationnel pour déterminer l'énergie fondamentale et la densité électronique pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn[1] ne donne aucune indication de la forme de $F[n]$.

Il est utile de noter que ce théorème s'applique également en l'absence d'interaction entre les électrons.

$$H_s = T + V = \sum_i^N (-\nabla_i^2) + \sum_i^N V_s(r_i) \quad (\text{II. 6})$$

Donc, l'équation de Schrödinger est :

$$[-\nabla_i^2 + V_s(r)] \Psi_j(k, r) = E_j \Psi_j(k, r) \quad (\text{II. 7})$$

où la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$n(r) = \sum_{jk}^{occ} |\Psi_j(k, r)|^2 \quad (\text{II. 8})$$

Kohn et Sham[2] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé la propriété variationnelle pour obtenir une description de la détermination de l'énergie de l'état fondamental et de la densité donnant la fonctionnelle $E_{xc}[n]$.

Par suite, $G[n]$ est de la forme :

$$G[n] = T_s[n] + E_{xc}[n] \quad (\text{II. 9})$$

Où T_s est l'énergie cinétique d'une particule libre et $E_{xc}[n]$ une fonctionnelle de l'échange et de la corrélation.

$$\langle \Phi_s | T | \Phi_s \rangle = \sum_{jk}^{\text{occ}} \int \Psi_j^*(k,r) (-\nabla^2) \Psi_j(k,r) dr \quad (\text{II. 10})$$

Nous avons ainsi isolé deux termes : Le terme de Hartree dans l'équation (II. 5) et celui de l'énergie cinétique dans l'équation (II. 9), dont tous les deux jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont vraisemblablement les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des particules libres ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans la fonctionnelle de l'énergie $E_{xc}[n]$.

II.2. L'approximation de la densité locale (LDA):

L'approximation de la densité locale (LDA) consiste à écrire

$$E_{xc}[n] = \int \varepsilon_{xc}(n(r)) dr \quad (\text{II. 11})$$

ce qui est exacte si les densités varient lentement. Le terme d'échange et de corrélation $\varepsilon_{xc}(n)$ est approché par une fonction locale de la densité qui reproduit habituellement l'énergie connue du gaz électronique dont la distribution est supposée uniforme. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970 avec les travaux de Zunger et Freeman [3], ainsi que ceux de

Moruzzi et al. [4]. Il existe à présent d'excellents ouvrages sur le sujet (Lundqvist et March [5], Callaway et March[6], Dreizler et Provincia[7], Parr et Yang [8]).

La fonctionnelle de l'énergie s'écrit désormais sous la forme :

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle = \langle \Phi_s | T | \Phi_s \rangle + \int \left\{ \frac{1}{2} \int \frac{2n(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext}(r) + \varepsilon_{xc}(n(r)) \right\} n(r) dr \quad (\text{II. 12})$$

La recherche de la valeur minimale de la densité conduit aux équations de Kohn-Sham (KS).

$$\left\{ -\nabla^2 + \int \frac{2n(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext}(r) + V_{xc}(n(r)) \right\} \Psi_j(k,r) = E_j(k) \Psi_j(k,r) \quad (\text{II. 13})$$

où $V_{xc}(n(r))$ est le potentiel pour l'échange et la corrélation

$$V_{xc}(n(r)) = \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n(r)} \equiv \alpha(n(r)) \quad (\text{II. 14})$$

L'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}(n)$ est écrite avec l'approximation de la densité locale (LDA) sous la forme :

$$E_{xc}[n] = \int d^3r n(r) \varepsilon_{xc}(n(r)) \quad (\text{II. 15})$$

Les estimations les plus utilisées de $\varepsilon_{xc}(n)$ ont été données par Hedin et Lundqvist[9-12].

II.3. L'approximation de la densité du gradient généralisé (GGA):

Ce potentiel a été par la suite étendu au cas des métaux magnétiques par von Barth et Hedin[13] puis par Moruzzi[4]. Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [14].

Dans cette approximation, une expression similaire à l'équation (II. 21) est utilisée, mais avec $\varepsilon_{xc}(n)$ remplacé par une fonction locale de la densité et de la grandeur de son gradient, $\varepsilon_{xc}(n, |\nabla n|)$.

$$E_{xc}^{GGA}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int d^3r f(n_\uparrow, n_\downarrow, \nabla n_\uparrow, \nabla n_\downarrow) \quad (\text{II. 16})$$

La logique voudrait que l'on utilise une meilleure description de l'énergie E_{xc} , ce qui a été réalisé par différents auteurs (Langreth et Perdew[15], Langreth et Mehl[16], Becke [17], Perdew et al [14] et les références incluses).

II.4. Solution des équations de KS:

Les orbitales de KS sont décrites par :

$$\Psi_j(k,r) = \sum C_{ji} \Phi_i(k,r) \quad (\text{II. 17})$$

Où $\Phi_i(k,r)$ sont les fonctions de base et les C_{ji} sont les coefficients du développement.

La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution des équations de KS se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (II. 1). On commence par injecter la densité de charge initiale n_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire : $(H - \varepsilon_i S) = 0$ (H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement).

Ensuite, la nouvelle densité de charge n_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II. 14). Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge n_{in} et n_{out} de la manière suivante :

$$n_{in}^{i+1} = (1-\alpha) n_{in}^i + \alpha n_{out}^i \quad (\text{II. 18})$$

i représente la i^{eme} itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

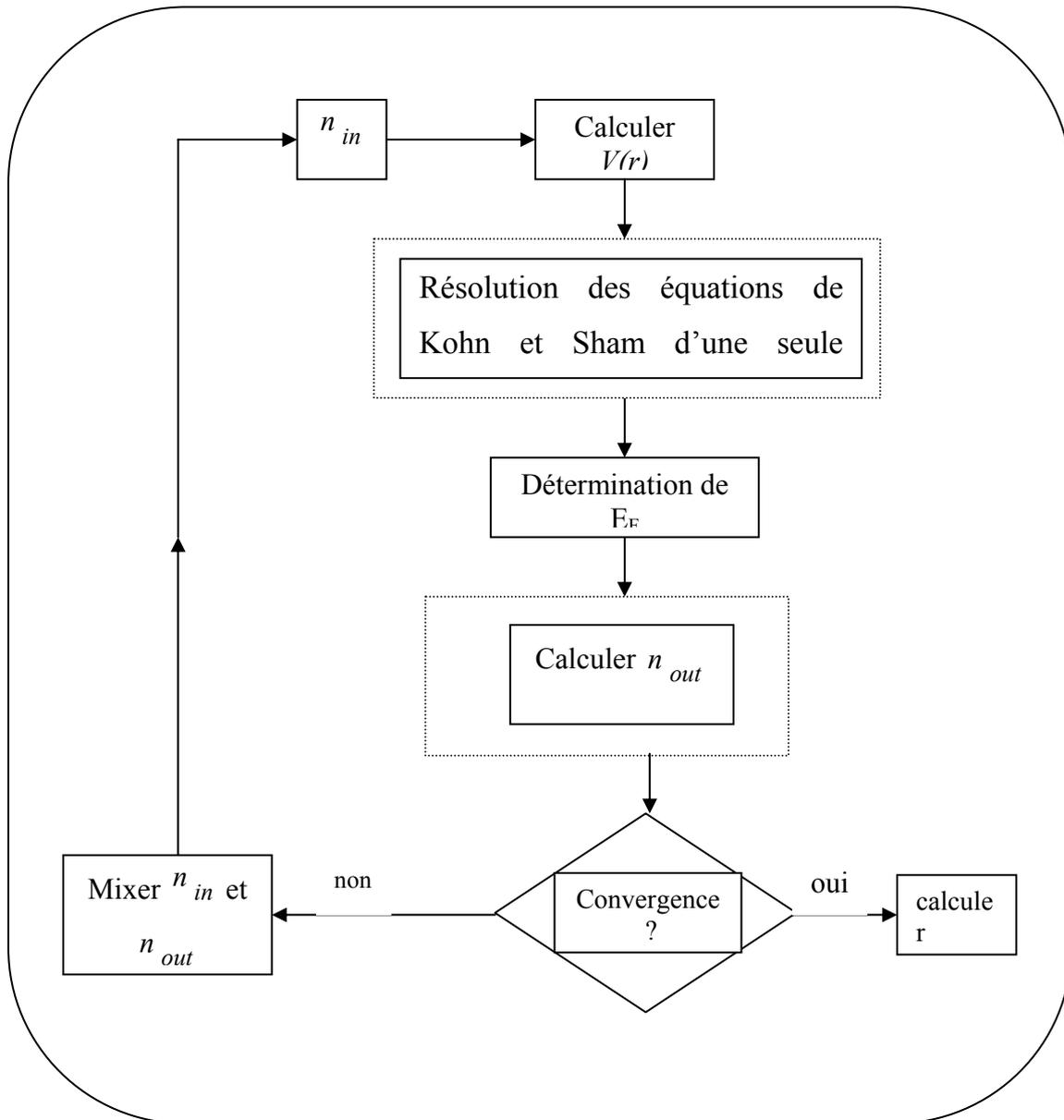


Figure II. 1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.5. Les méthodes de calcul:

Il existe plusieurs méthodes de calcul de structure de bande électronique pour les solides, citons comme exemple la méthode des ondes planes augmentés (APW) [18], la fonction de Green de la méthode KKR [19-20], et la méthode linéaire des orbitales Muffin-tin (LMTO) [21].

II.6. La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) :

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [21], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [22][23] (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks[24]). Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [25] à été ajouté à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « *muffin-tin* » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II. 19})$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « *full-potential LAPW* ».

Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW. Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [22]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « *Muffin-Tin* » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_+ . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure II.2).

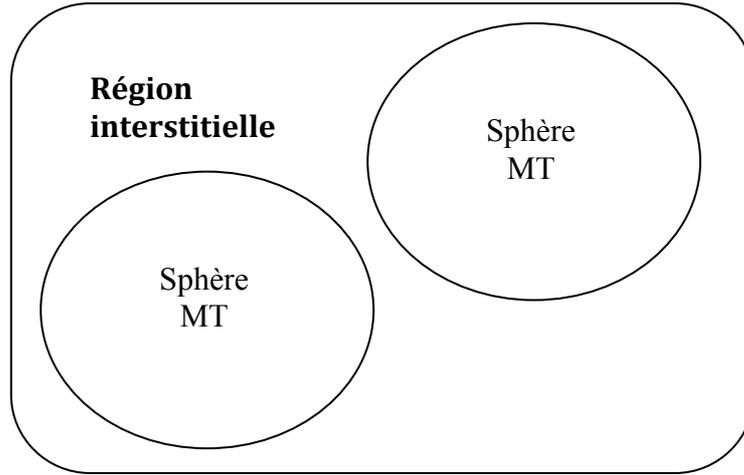


Figure II.2 : Potentiel « Muffin-Tin »

Alors la fonction d'onde $R(r)$ est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \text{Exp}[i(G+K)r] & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 20})$$

où R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} . La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II. 21})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II. 21) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [21] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II. 22})$$

où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.22) et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le

potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_ℓ est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients $A_{\ell m}$ doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{\ell m} = \frac{4\pi i^\ell}{\sqrt{\Omega} U_\ell(r)} \sum_G C_G J_\ell(|K+G|R) Y_{\ell m}^*(K+G) \quad (\text{II. 23})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients $A_{\ell m}$ sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G .

Les paramètres d'énergie E_ℓ sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_ℓ . En conséquence, l'énergie E_ℓ doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_\ell(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II. 23). En effet, suivant la valeur du paramètre E_ℓ , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par

Koelling[26] et par Andersen [21]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_\ell(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_\ell(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.6.1. Principe de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_\ell(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_\ell(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_ℓ sont définies comme dans la méthode APW (I.28) et la fonction $\dot{U}_\ell(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r \dot{U}_\ell(r) = r U_\ell(r) \quad (\text{II. 24})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_ℓ et \dot{U}_ℓ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \text{Exp}[i(G+K)r] & r > R_s \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_\ell(r) + B_{lm} \dot{U}_\ell(r)] Y_{lm}(r) & r < R_s \end{cases} \quad (\text{II. 25})$$

où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_ℓ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_ℓ diffère un peu de l'énergie de bande E , une

combinaison linéaire reproduite mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction U_ℓ peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_ℓ et de l'énergie E_ℓ .

$$U_\ell(r) = U_\ell(\varepsilon_\ell, r) + (\varepsilon - E_\ell)\dot{U}_\ell(r) + O((\varepsilon - E_\ell)^2) \quad (\text{II. 26})$$

où $O((\varepsilon - E_\ell)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique. La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_\ell)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_\ell)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs 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 \dot{U}_ℓ 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 FL-LAPW.

Takeda et Kubler[27] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre $E_{\ell 1}$ de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée.

On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N=2$ et $E_{\ell 1}$ proche de $E_{\ell 2}$, tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [28-29] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II.6.2. Représentation de la densité de charge et le potentiel :

L'efficacité de la méthode *LAPW* se base surtout sur le bon choix des représentations des fonctions d'ondes dans les différentes régions. En particulier, le développement des harmoniques sphériques sur une grille radiale à l'intérieur des sphères et des ondes planes à l'extérieur. Selon ce choix, la méthode devient très adaptée aux calculs des systèmes à plusieurs particules. Cependant, la variation rapide des fonctions d'ondes implique une variation rapide de la densité de charge et du potentiel ce qui donne une meilleure flexibilité de ces derniers.

La solution dans la méthode *LAPW* consiste à utiliser une représentation duale en ce qui concerne la charge, le potentiel et les fonctions d'ondes. Le développement des ondes planes est utilisé dans la région interstitielle et le développement des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères. Ceci devra conduire à un nombre limité de paramètres. Notons, que la limite des ondes planes pour la densité de charge a besoin d'être deux fois plus petite que celle des fonctions d'onde. Par conséquent, la symétrie est utilisée pour réduire le nombre de paramètres à stocker. Afin de simplifier la construction de la densité de charge et d'accélérer ainsi la synthèse de la matrice Hamiltonienne, on a.

A l'intérieur des sphères, la densité à la symétrie du site.

- La densité interstitielle à la symétrie du groupe d'espace.
- La densité est une quantité réelle.
- Les densités à l'intérieur des atomes, reliées par les opérateurs de symétrie (atomes équivalents) sont identiques à part celle de la rotation.

II.6.3. La structure du programme :

Dans ce travail, on a utilisé la méthode *LAPW*, et exactement le code *Wien*[30-32] qui est une implémentation de cette méthode. Ce code est réalisé par une équipe de l'université d'Autriche sous la direction de professeur *P. Blaha, K. Schwarz, et P. Sorantin*[31].

Dans ce qui suit, on donne un bref aperçu sur ce programme:

➤ **La méthode de solution des équations de KS :**

Les orbitales de *Kohn et Sham* sont développées dans une base d'onde plane linéairement augmentés qui est utilisée dans la construction des équations séculaires généralisées (i.e. *inclus même la base de la matrice de chevauchement*) à partir d'un potentiel de départ qui est la superposition des potentiels atomiques tronqués au rayon muffin-tin (*le rayon des sphères non chevauchées centrées à chaque site nucléaire*).

➤ **Définition des programmes:**

1. **LSTART** : Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.
2. **LAPW0** : Ce programme utilise la densité d'électron pour calculer le potentiel $V_{coul} = V_{Ne} + V_{ee}, V_{XC}$ et $V_{tot} = V_{coul} + V_{XC}$ (Appendice 1-2).
3. **LAPW1** : dans ce programme, la matrice **H** de l'hamiltonien de Kohn et Sham et la matrice de chevauchement **S** sont construits, les valeurs et les vecteurs propres sont aussi obtenus (Appendice 4).
4. **LAPW2** : dans lequel les valeurs et les vecteurs propres (solution de l'équation de *Kohn et Sham*) trouvées par LAPW1, sont utilisées pour calculer l'énergie de Fermi et le développement de la densité du spin. Ceci est fait pour chaque état occupé et à chaque point-k dans la zone de *Brillouin*. A partir de ce développement, les charge correspondantes (partielle) sont obtenues par intégration.
5. **CORE** : Il est utilisé dans la résolution des états du cœur de la partie sphérique du potentiel total.
6. **MIXER** : dans ce programme, les densités d'électron (*d'entrée et sortie*) sont combinées et mixées.

II .7.La méthode de Tran-Blaha du potentiel modifié de Becke-Johnson [TB-mBJ]:

Récemment, Tran et Blaha[33] ont proposé un approche alternative pour améliorer l'énergie du band gap calculé avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) on modifiant le potentiel de Becke-Johnson qui est représenté par la relation suivante:

$$v_{x,\sigma}^{BJ}(r) = v_{x,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II. 29})$$

Ici $\rho_{\sigma} = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}|^2$ est la densité d'électron; $t_{\sigma} = (1/2) \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla^* \Psi_{i,\sigma} \nabla \Psi_{i,\sigma}$ est la densité de l'énergie cinétique; et:

$$v_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right) \quad (\text{II. 30})$$

est le potentiel d'échange de Becke-Roussel (BR), qui a été proposé au model du potentiel de Coulomb crée par l'échange de trou.

Dans l'équation (2), x_{σ} est déterminé à partir de la relation non linéaire introduisant ρ_{σ} , $\nabla \rho_{\sigma}$, $\nabla^2 \rho_{\sigma}$ et t_{σ} .

b_{σ} est calculé par: $b_{\sigma} = \left[x_{\sigma}^3 e^{-x_{\sigma}} / (8 \pi \rho_{\sigma}) \right]^{1/3}$

Tran et Blaha ont introduit un paramètre 'c' pour changer les poids relative aux deux termes dans le potentiel de BJ et le potentiel modifié (TB-mBJ) se formule comme suit:

$$v_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(r) = c v_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II. 31})$$

Une description pour calculé c est représentée dans la référence [33] par:

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right) \quad (\text{II. 32})$$

Où V_{cell} est le volume de la cellule unitaire et α et β sont des paramètres libres dont leurs valeurs sont:

$\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{-1/2}$ selon l'ajustement des résultats expérimentaux.

II.8 Modèle quasi-harmonique de Debye

Nous avons utilisé le modèle quasi harmonique de Debye [34-35], implémenté dans le pseudo-code Gibbs, pour rendre compte des réactions d'un matériau aux variations de la température et de la pression. Dans ce modèle la fonction non-équilibrée de Gibbs $G^*(V;P;T)$ peut s'écrire sous la forme suivante :

$$G^*(V; P; T) = E(V) + PV + A_{Vib}[\theta_D(V); T] \quad (\text{II. 33})$$

où $E(V)$ est l'énergie totale par unité de cellule, PV correspond à constante hydrostatique $\theta_D(V)$ est la température de Debye et A_{vib} est le terme vibrationnel de l'énergie libre de Helmholtz. En utilisant le modèle de Debye de la densité de modes et en tenant compte de l'approximation quasi-harmonique, le terme vibrationnel A_{vib} s'écrit Comme:

$$A_{Vib}(\theta_D; T) = nkT \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\theta_D/T} \right) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad (\text{II. 34})$$

où $D(y)$ représente l'intégral de Debye donnée par:

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (\text{II. 35})$$

avec $y = \frac{\theta_D}{T}$

n est le nombre d'atomes par formule-unité, θ_D est la température de Debye, qui est une caractéristique de chaque substance et pour le solide isotrope est déterminée [34-35] par:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[6\pi^2 V^{1/2} n \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (\text{II. 36})$$

où M est la masse moléculaire par formule-unité, B_S est le module de compression adiabatique, qui peut être estimé par la compressibilité statique [34-35]

$$B_S \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{II. 37})$$

ou E est l'énergie totale du matériau à 0K. Etant donné que l'énergie du matériau considéré (E) en fonction du volume (V) est calculée au moyen de la méthode de FP-LAPW à l'état statique ($T=0K$), le modèle quasi-harmonique de Debye permet de reproduire la température de Debye, θ_D à partir des équations (II-36) et (II-37). et $f(\sigma)$ est une fonction (scaling function) donnée par [36-37].

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (\text{II. 38})$$

ou σ est le coefficient de Poisson.

Par conséquent, la fonction de Gibbs Non-équilibrée $G^*(V;P;T)$ en fonction (V,P,T) peut être minimisée en respectant le volume V .

$$\left(\frac{\partial G^*(V;P;T)}{\partial \sigma} \right)_{P,T} = 0 \quad (\text{II. 39})$$

En résolvant l'équation (II-39) nous obtenons l'équation d'état thermique EOS $V(P,T)$ et le module de compression isotherme B_T ,

$$B_T(P; T) = V \left(\frac{\partial^2 G^*(V;P;T)}{\partial V^2} \right)_{P;T} \quad (\text{II. 40})$$

La capacité thermique C_V et le coefficient de dilatation thermique α_V sont donnés respectivement par [37]

$$C_V = 3nk \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_{D/T}}{e^{\theta_{D/T}-1}} \right] \quad (\text{II. 41})$$

$$\alpha_V = \frac{\gamma c_V}{B_T V} \quad (\text{II. 42})$$

ou γ est le paramètre de Grüneisen, est exprimé par:

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta_D(V)}{d \ln V} \quad (\text{II. 43})$$

II.9.Références:

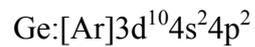
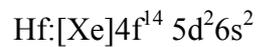
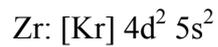
- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136, B 864 (1964).
- [2] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [3] A. Zunger, A. J. Freeman, Phys. Rev. B 15, 5049 (1977).
- [4] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, A. R. Williams, "Calculated electronic properties of metals", Pergamon, New York, (1978).
- [5] S. Lundqvist, N. H. March, "Theory of the inhomogeneous electron gas", Plenum, New York, (1983).
- [6] J. Callaway, N. H. March, Solid. State. Physics, 38, 135 (1984).
- [7] R. M. Dreizler, J. Provincia, "Density Functional Methods in Physics", Plenum, New York, (1985).
- [8] R. G. Parr, W. Yang, "Density Functional Theory of Atoms and Molecules", Oxford University Press, New York, (1989).
- [9] L. Hedin, B. I. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [10] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [11] J. C. Slater, Phys. Rev. 165, 655 (1968).
- [12] R. Gasper, Acta. Phys. Hung. 3, 263 (1954).
- [13] U. Von. Barth, L. Hedin, J. Phys. C 5, 1629 (1972).
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [15] C. Langreth, J. P. Perdew, Phys. Rev. B 21, 5469 (1980).
- [16] C. Langreth, M. J. Mehl, Phys. Rev. B 28, 1809 (1983).
- [17] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3089 (1988).
- [18] T. L. Loucks, Phys. Rev. 144, 504 (1966).
- [19] J. Korringa, Physica 13, 392 (1947).
- [20] W. Kohn, N. Rostoker, Phys. Rev. 94, 1111 (1954).

- [21] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [22] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [23] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [24] T.L. Loucks, « *The Augmented Plane Wave Method* », Benjamin, New York (1967).
- [25] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev B 24,864 (1981).
- [26] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [27] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [28] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [29] D.J. Singh, « *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW methode* » Kluwer Academic, Washinton (1994).
- [30] P. Blaha, D.J. Singh, P.I. Sorantin and K. Schwarz, Phys. Rev. B 46, 1321 (1992).
- [31] P. Blaha, K. Schwartz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, in Comput. Phys. Commun. 59, 399 (1990)
- [32] D.J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [33] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401, (2009).
- [34] M.A. Blanco, A. Martin Pendás, E. Francisco, J.M. Recio and R. Franco, J. Molec . Struct. Theochem. 368,247(1996).
- [35] M. Florez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco and A. Martin Pendás, Phys. Rev. B 66, 144112(2002)
- [36] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco and A. Martin. Pendás, J. Phys. Chem. 102, 1595 (1998).
- [37] E. Francisco, M.A. Blanco and G. Sanjurjo, Phys. Rev. B 63, 094107(2001).

Chapitre III : Résultats et discussions

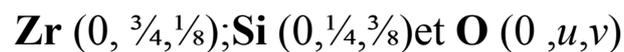
III. 1. Détails de calculs:

Dans ce travail, notre étude a porté surtout sur la recherche des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques des trois matériaux importants de type ABO_4 : $ZrSiO_4$, $ZrGeO_4$, et $HfSiO_4$. Pour cela, nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéairement augmentées à potentiel total (FP-LAPW)[1-3] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2k[4]. Cette méthode est considérée comme une méthode la plus efficace pour l'étude précise des propriétés physiques des matériaux. Dans cet approche le potentiel d'échange et de corrélation est calculé par l'approximation du gradient généralisé (GGA) comme paramétrisé par Perdew et al [5]. Bien que la DFT de Kohn et Sham est une méthode fiable et plus rapide pour calculer la structure électronique et les propriétés d'état excités, malheureusement l'énergie de gap reste souvent sous estimé surtout pour les semi conducteurs et les isolants. Récemment, Tran et Blaha ont proposé une alternative méthode pour améliorer le calcul de l'énergie de gap dans la DFT en utilisant le potentiel modifié de Becke-Johnson (m-BJ)[6-7]. Ce potentiel dépend de la correction au niveau de la densité d'électron de spin et de son gradient ainsi que sur la densité de l'énergie cinétique de l'électron dans le cristal. Dans ce travail les ondes planes sont limitées à $R_{mt} \times k_{max} = 8$ (ou R_{mt} est le plus petit rayon des sphères MT et k_{max} est le maximum du vecteur d'onde K) et le développement des fonctions d'ondes se fait jusqu'à $l_{max}=10$ à l'intérieur des sphères muffin-tin. Pour l'intégration des points spéciaux, on a utilisé une maille de $4 \times 4 \times 4$ points-k dans la première zone de Brillouin. Les valeurs des rayons des sphères muffin-tin (R_{mt}) sont pris pour les matériaux $ZrSiO_4$ et $HfSiO_4$ comme suit: $R(Zr \text{ et } Hf) = 2$, $R(Si) = 1.8$, et $R(O) = 1.2$, tandis que pour le matériau $ZrGeO_4$ les valeurs sont : $R(Zr) = 2.2$, $R(Ge) = 1.8$, et $R(O) = 1.5$. La configuration électronique de chaque élément est:



III. 2. Présentation de la structure étudiée:

Les orthosilicates possèdent plusieurs formes allotropiques. On lui connaît trois phases à différentes pressions : la scheelite, l'huttonite et le zircon. Seule la structure zircon présente un intérêt technologique, cette phase est tétragonale centrée. (Voir la figure III-1), dont la maille contient huit atomes. Dans cette structure chaque atome M= Zr, Hf) est lié à huit atomes O tandis que chaque atome Si ou Ge) est lié à quatre atomes d'oxygène, et de sorte que chaque atome d'oxygène O est lié à deux atomes de M=Hf,Zr et un des atomes de Si. La maille élémentaire de cette phase appartient au groupe spatial $I4_1/amd$ (N°.141) elle possède une symétrie tétragonale avec les positions atomiques suivantes:



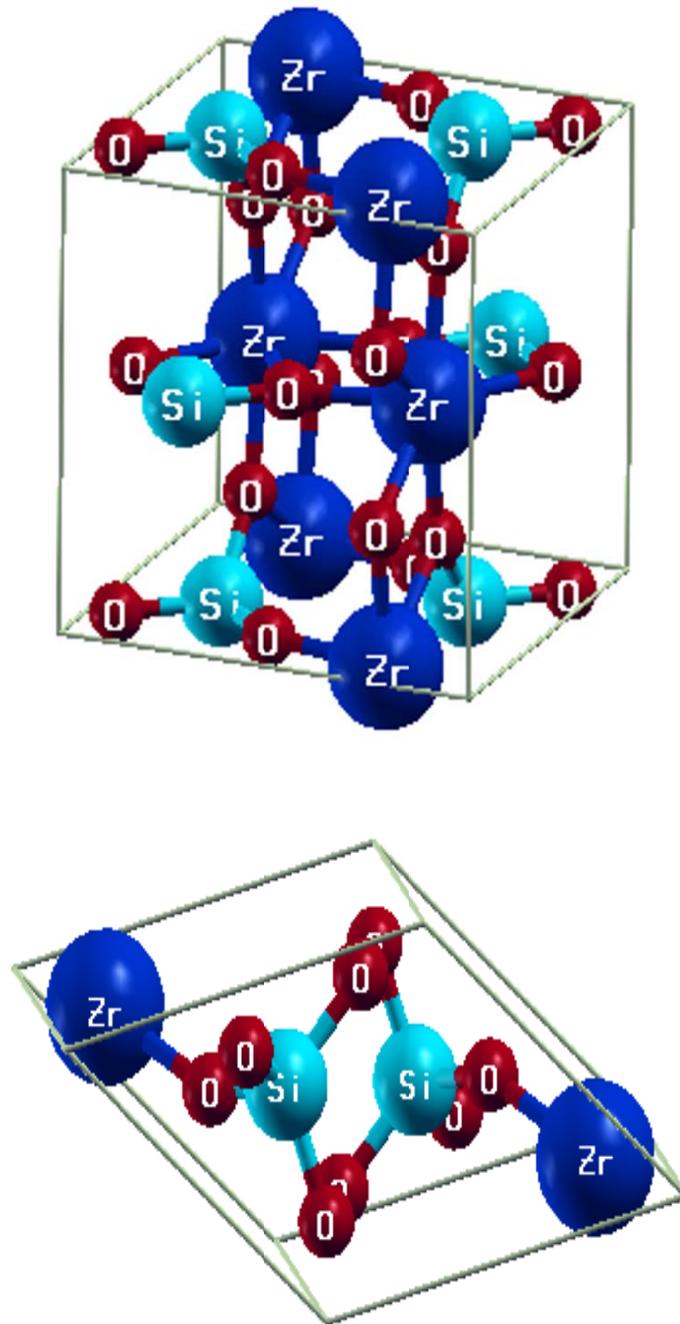


Figure III . 1: Maille élémentaire et conventionnelle de la structure cristalline zircon de $ZrSiO_4$

III. 3. Test de convergence des points-k spéciaux:

Il est important de noter que dans tous les calculs ab-initio, le choix de certains paramètres est crucial pour l'obtention de fiables résultats. Ainsi dans nos calculs le rayon de coupure ($R_{mt} \times k_{max}$) et le nombre de points spéciaux (K-pt) utilisés pour l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin ont été choisis après des tests de convergence. Nous avons effectué les calculs à différent nombre de points spéciaux-k pour les trois matériaux $ZrSiO_4$, $ZrGeO_4$ et $HfSiO_4$, les résultats sont représentés dans la figure III.2 (a-b-c), dont on déduit que 10 points spéciaux sont nécessaire pour avoir une bonne convergence, et donc nous avons choisis de prendre juste 10 points spéciaux pour le calculs des différentes propriétés : structurales, électroniques et thermodynamiques.

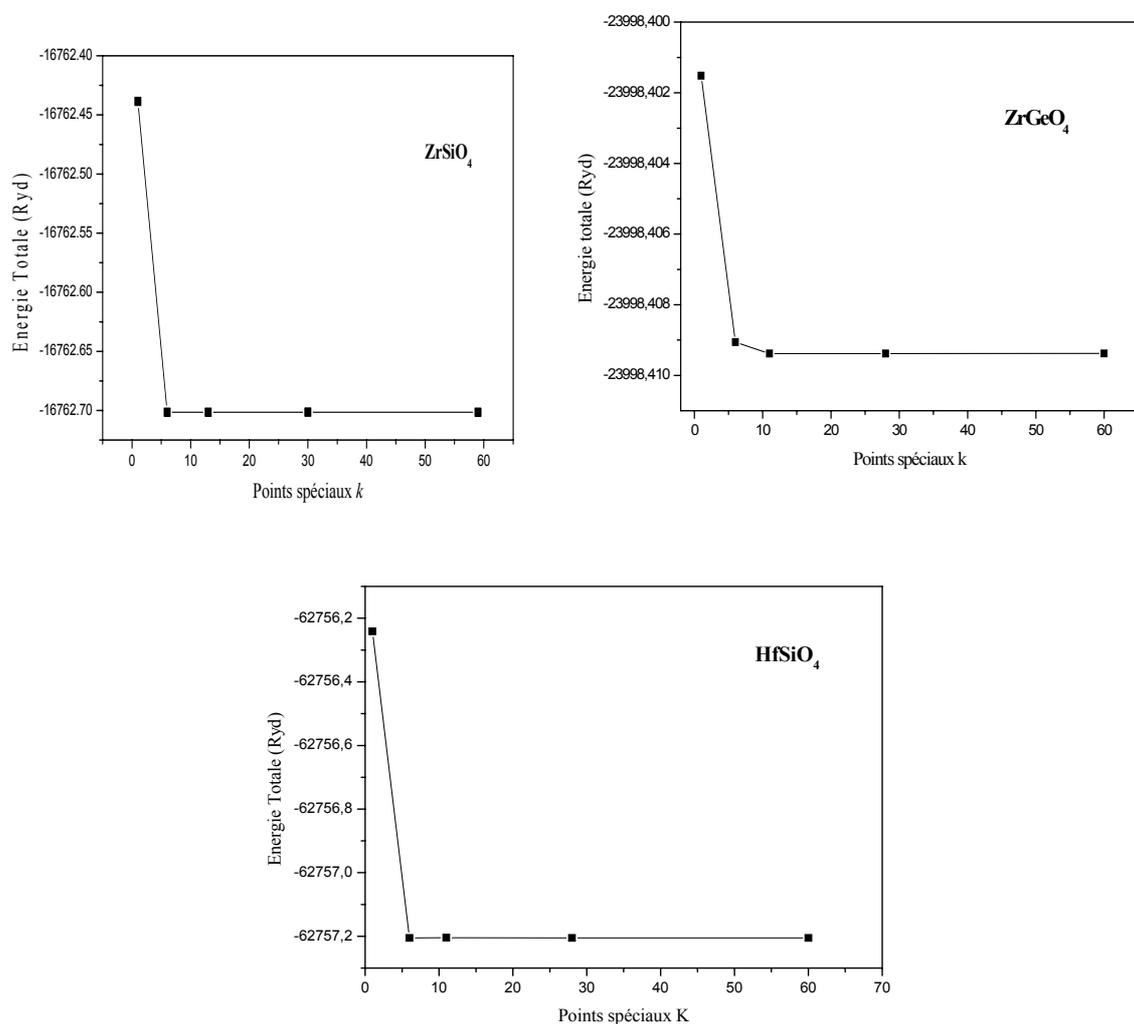


Figure III.2: Variation de l'énergie totale du système en fonction du nombre de point spéciaux-k des trois matériaux $ZrSiO_4$, $HfSiO_4$ et $ZrGeO_4$

III. 4. Propriétés structurales :

Dans le but de déterminer les propriétés de l'équilibre statique, tel que les paramètres de réseau (a , c), le module de compressibilité et sa dérivée (B , B'), en plus la structure zircon possède d'autres paramètres à déterminer, comme les paramètres du déplacement de l'anion u et v . Pour ce fait, en doit passer par trois étapes essentielles dans le traitement du calcul.

1. En premier lieu, en doit utiliser l'approche de l'optimisation pour différentes valeurs des paramètres internes u et v . Les courbes de cette optimisation sont montrées dans les figures III. 3 et III.4 des trois matériaux $ZrSiO_4$, $ZrGeO_4$, $HfSiO_4$ respectivement.
2. En deuxième lieu pour différentes valeurs du rapport c/a avec des paramètres internes d'équilibre déjà déterminés dans la première étape, comme le montre la figure III. 5, ensuite en choisit une équation qui doit être ajusté aux points $E_{tot}(c/a)$ calculés, et dans ce cas nous avons traité l'ajustement parabolique (polynomial) dont l'équation est prise au second ordre, c'est à dire:

$$E\left(\frac{c}{a}\right) = A + B\left(\frac{c}{a}\right) + D\left(\frac{c}{a}\right)^2$$

où A , B , D sont des constantes à déterminer. Le minimum de la fonction $E(c/a)$ est dérivé à partir de la condition $\frac{\partial E(c/a)}{\partial c/a} = 0$ qui donnera par conséquent le rapport d'équilibre c/a pour les paramètres d'équilibre interne u et v .

3. En troisième lieu, on a effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres de réseau a , et en fixant dans ce cas le rapport d'équilibre c/a , et les paramètres d'équilibre interne u et v déterminés à partir les deux étapes précédentes. Les courbes sont tracées dans la figure III. 6 aussi pour les trois matériaux étudiés.

Cependant, la détermination de ces propriétés, tel que le paramètre du réseau d'équilibre théorique, le module de compression, et sa dérivée, est faite par une extrapolation de l'énergie obtenue $E_{tot}(V)$ par l'équation empirique de Murnaghan [3] donnée par la formule suivante :

$$E(v) = \frac{BV}{B'} \left[\frac{(V_0/V)^{B'}}{B'-1} - 1 \right] + cst$$

où B et B' dénotent le module de compression et sa dérivé, respectivement. V_0 est le volume de l'équilibre.

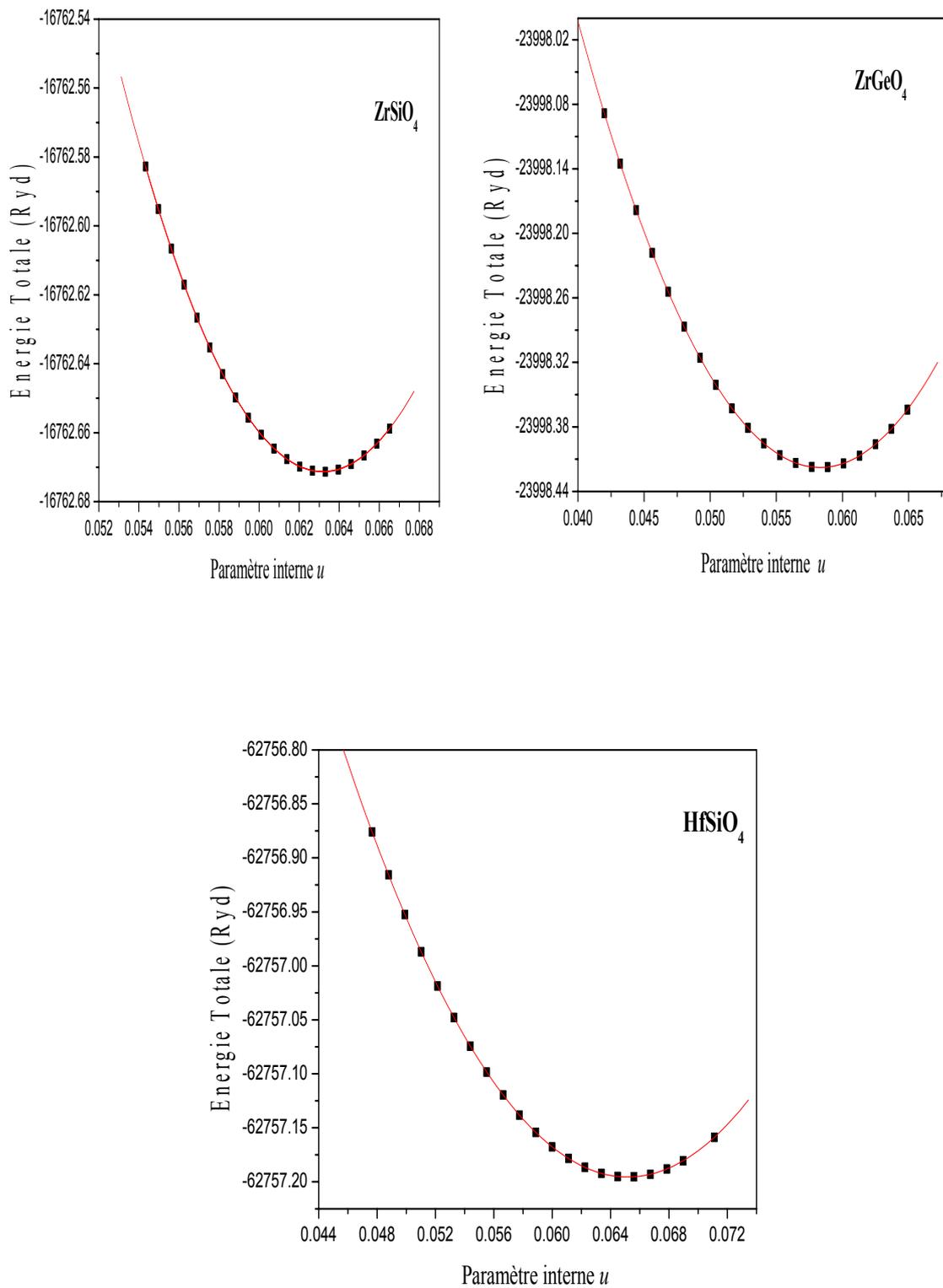


Figure III.3: Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre interne (u) des trois matériaux $ZrSiO_4$, $ZrGeO_4$, $HfSiO_4$ respectivement.

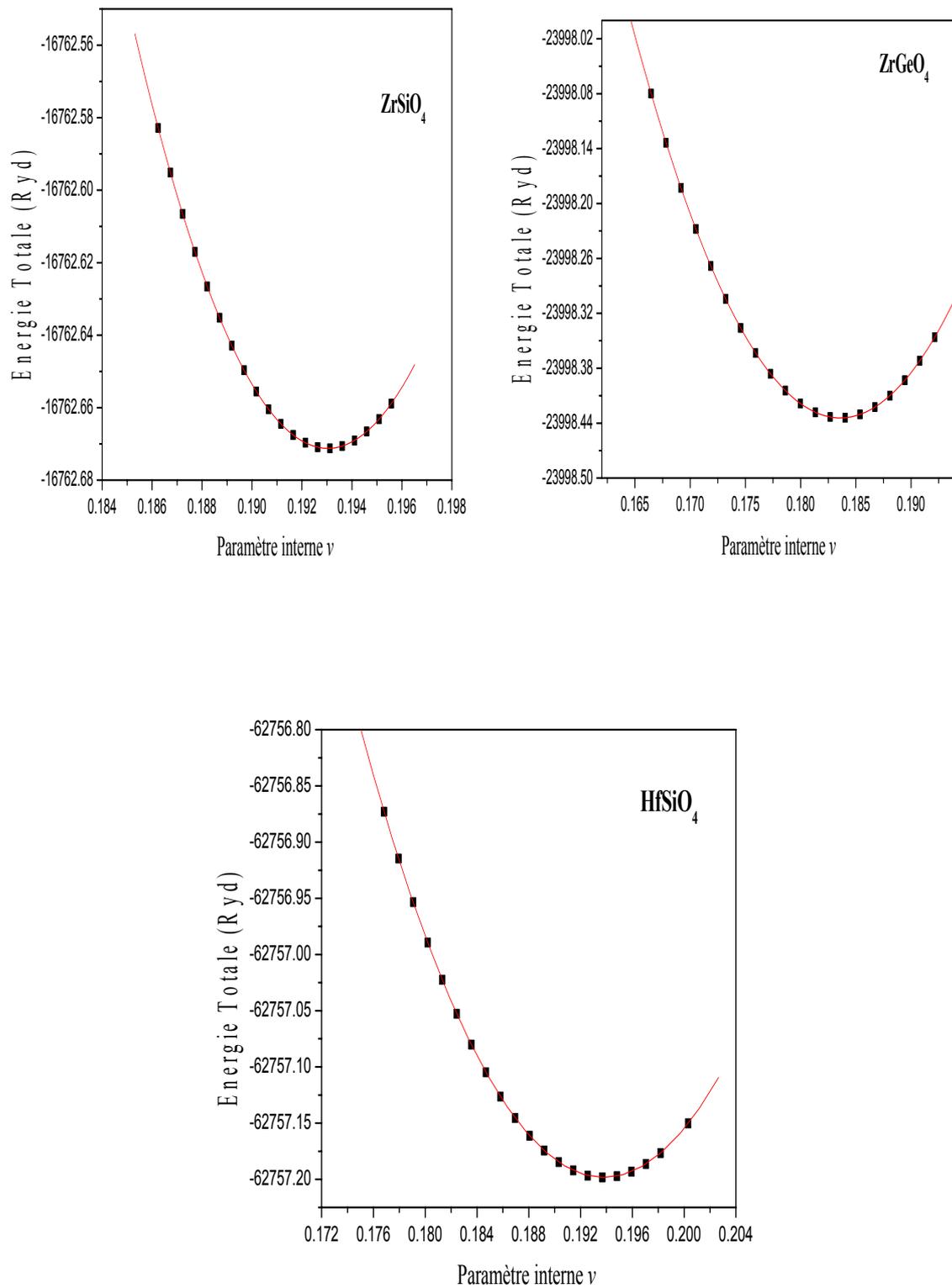


Figure III.4: Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre interne (v) des trois matériaux $ZrSiO_4$, $ZrGeO_4$, $HfSiO_4$ respectivement.

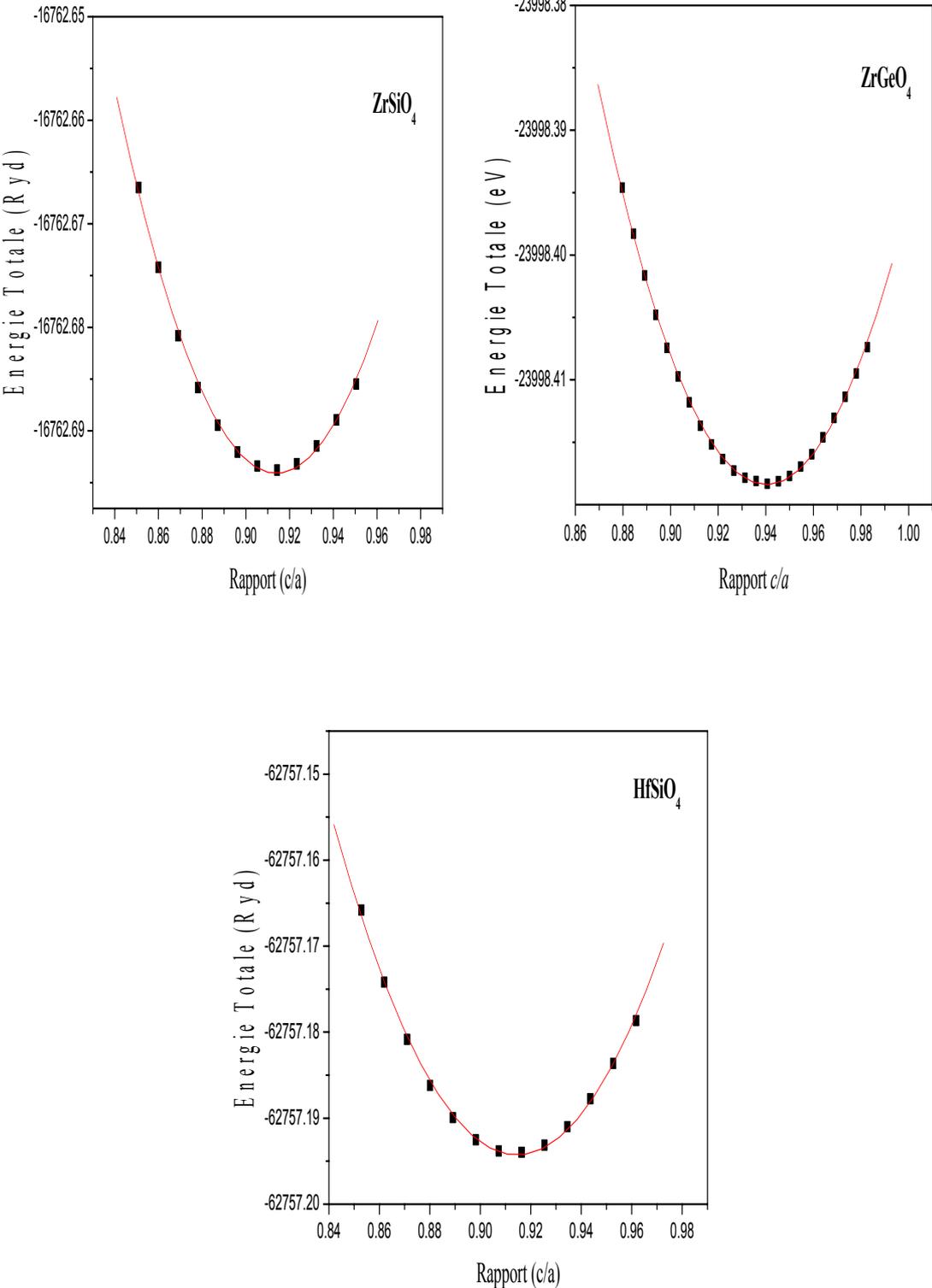


Figure III.5: Variation de l'énergie totale en fonction du rapport (c/a) des trois matériaux ZrSiO₄, ZrGeO₄, HfSiO₄ respectivement.

Les grandeurs structurales à l'équilibre à savoir les paramètres internes (u et v), les paramètres du réseau (a et c), le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') calculées à l'aide de l'approximation GGA sont données dans le tableau 1. Les résultats des paramètres (u et v) dans la phase zircon sont en bon accord avec les résultats calculés théoriquement [8-9] et d'autres mesurés expérimentalement [10-12] pour les trois composés $ZrSiO_4$, $ZrGeO_4$, et $HfSiO_4$ respectivement. Tandis que, pour les paramètres de réseau obtenus (a et c) on trouve une légère surestimation de 1% à 2% par rapport aux données expérimentales [10] et ils sont aussi en bon accord avec d'autres résultats théoriques qui utilisaient aussi des méthodes du premier principe [8-9]. Concernant, le module de compressibilité B_0 et son dérivé B_0' , leurs valeurs pour les deux matériaux $ZrSiO_4$, et $HfSiO_4$ sont en accord avec d'autres données disponibles [13-14] comme est démontré dans le tableau III. 1, alors que pour le composé $ZrGeO_4$ il n'existe pas des données pour comparer et donc nos valeurs calculées sont présentés ici pour la première fois et seront considérés comme prédiction.

Tableau III .1: les paramètres structurales calculés dans la structure zircon des trois composés $ZrSiO_4$, $ZrGeO_4$ et $HfSiO_4$.

	u	v	$V (\text{Å}^3)$	$a (\text{Å})$	$c (\text{Å})$	Ref	B (GPa)	B'
ZrSiO₄	0.06	0.19	134.54	6.66	6.07	GGA	231.8	4.43
	0.06	0.20	131.08	6.61	6.00	[8-9]251[13]-		
	0.06	0.19	126.60	6.54	5.92	[10]205[14]-		
ZrGeO₄	0.06	0.18	144.78	6.75	6.35	GGA	202.93	4.69
			140.35	6.69	6.27	[11]	-	
HfSiO₄	0.07	0.19	133.92	6.64	6.08	GGA	236.72	4.60
	0.07	0.06	130.42	6.61	5.97	[8-9]	260[13]-	
	0.19	0.19	128.63	6.57	5.96	[12]	-	-

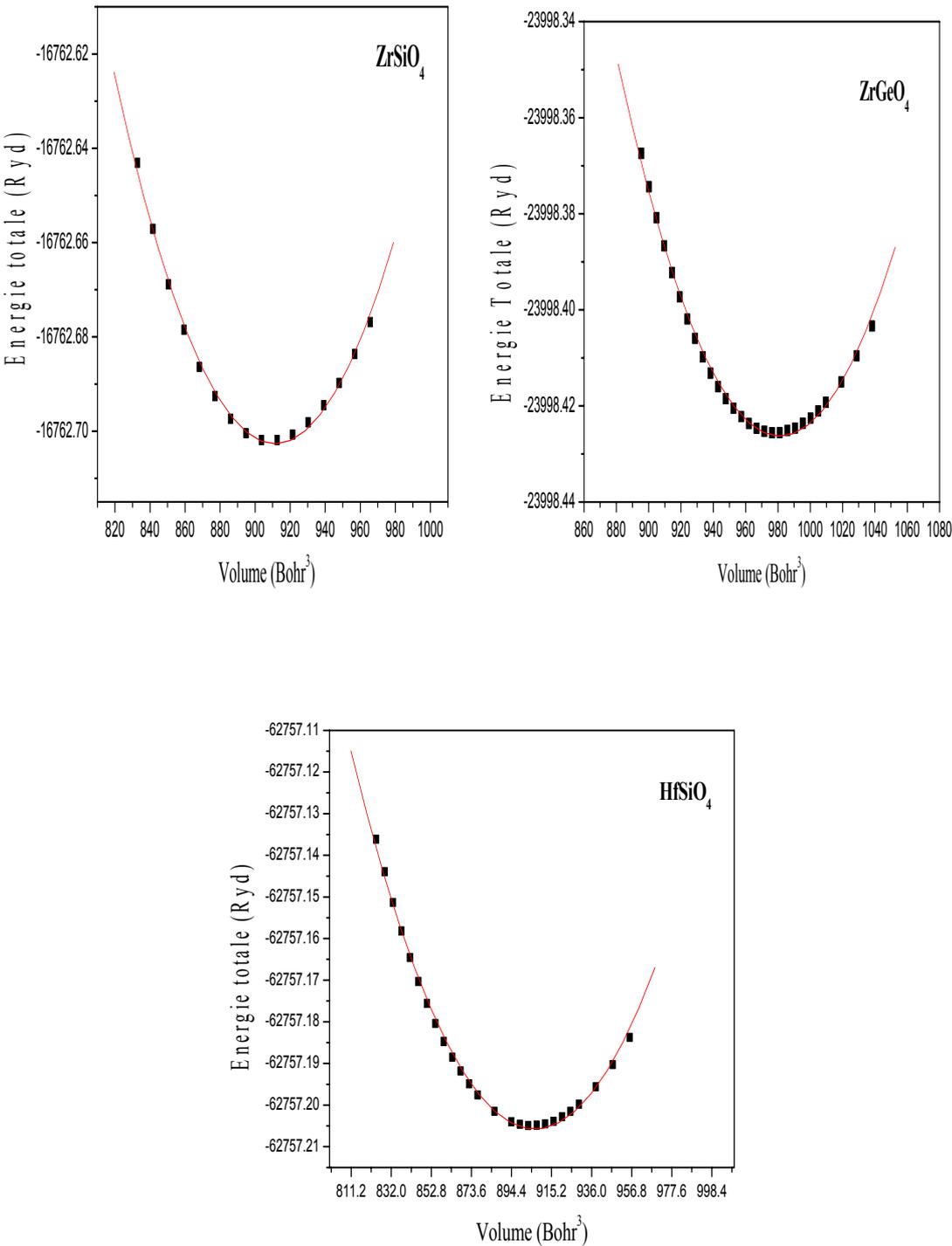


Figure III.6: Variation de l'énergie totale en fonction du volume des trois matériaux ZrSiO₄, ZrGeO₄, HfSiO₄ respectivement.

III. 5. Propriétés électroniques:

III. 5. 1. Les structures de bandes:

Les structures de bandes du ZrSiO_4 , HfSiO_4 et ZrGeO_4 ont été calculées en utilisant une grille de points-k de haute symétrie de la première zone de Brillouin (voir figure III. 7). Ces structures de bandes ont été obtenus en utilisant l'approximation GGA, et afin d'avoir des gaps d'énergie proche de l'expérimental on a ajouté la méthode de correction de potentiel qui est la méthode m-BJ pour les trois composés en question (ZrSiO_4 , ZrGeO_4 , et HfSiO_4) comme illustrées dans les figures III(8-9-10).

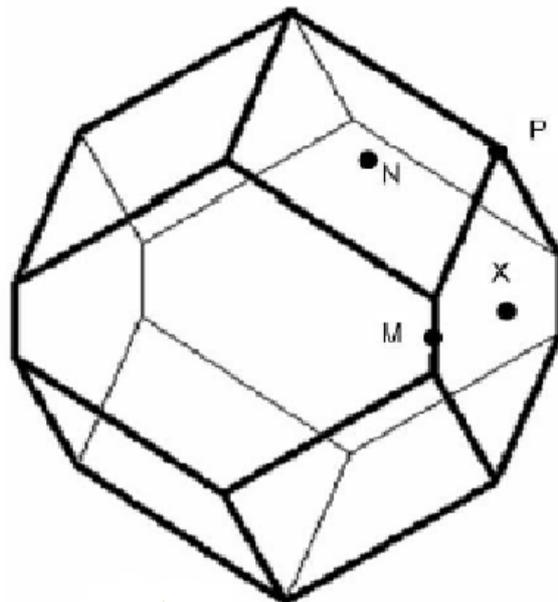


Figure III.7: 1^{ère} Zone de Brillouin de la structure zircon.

Nos résultats concernant les énergies aux différents points de haute symétrie Γ , H, N et P sont regroupés dans les deux tableaux III.2 (a-b) entre le maximum de la bande de valence (HVB) et le minimum de la bande de conduction (LCB) et ce pour les trois matériaux étudiés ZrSiO_4 , ZrGeO_4 et HfSiO_4 . Ces résultats sont comparés aux data théoriques de Shltaf et al

[15], qui utilisaient la théorie de perturbation à plusieurs corps (MBPT) avec les approximations GW_0 et GW_Γ .

Pour les deux composés $ZrSiO_4$ et $HfSiO_4$ on voit clairement que le maximum de la bande de valence évalué avec l'approche de la correction de l'énergie de gap mBj est situé au point Γ . En plus on remarque aussi que les des valeurs d'énergie des états les plus bas inoccupés situés au niveau N et P sont très proche. En conséquence, les calculs de structure de bande à la fois pour $ZrSiO_4$ et le composé $HfSiO_4$ dans la structure de zircon démontrent un gap d'énergie indirect du point Γ au point P. Par contre, la structure de bande calculée pour le composé $ZrGeO_4$ montre un gap d'énergie direct au point Γ avec la valeur de 5.79 eV.

Les gaps d'énergie estimés par Shaltaf et al. [15] se sont révélés de 7.6eV et 8.0eV dans l'approximation GW_0 ainsi que 7.7 eV et 8.1eV dans l'approximation $GW_{0\Gamma}$ pour zircon ($ZrSiO_4$) et hafnon ($HfSiO_4$) respectivement cependant ces valeurs sont beaucoup plus grande que celles de 4.8 eV pour le zircon et 5.12 eV pour l'hafnon respectivement obtenue dans l'approche LDA de la D.F.T [15-16]. Cependant les valeurs des énergies de gap calculés par la méthode de quasi-particule utilisant les approximations GW_0 et $GW_{0\Gamma}$ pour le zircon et l'hafnon sont également significativement plus grande que les valeurs expérimentales 6.5eV et 7.0 eV déterminés à partir des mesures de croissance d'un amorphe $(MO_2)_x(SiO_2)_y$ sur le Silicium [17-19] (voir tableau III. 3). En addition, ces données expérimentales sont très proche de nos valeurs des énergies de gaps calculées par la GGA et l'approche de mBj dont on a trouvé 5.88 eV et 7.27 eV pour les deux composés zircon et hafnon respectivement, ainsi que d'autres valeurs expérimentales 6.0 eV qui était prévu pour le zircon [20]. Dans l'ensemble, l'accord est ex pour nos calculs, avec l'utilisation de la méthode GGA avec MBJ pour tous les matériaux diélectriques étudiés.

Tableau III. 2 (a): Les valeurs des énergies (en eV) aux différents points de haute symétrie Γ , H, N et P entre le maximum de la bande de valence (HVB) et le minimum de la bande de conduction (LCB) pour les composés ZrSiO_4 et ZrGeO_4 comparés avec d'autres calculs [15] effectués avec la LDA et MBPT utilisant les approximations GW_0 et $\text{GW}_0\Gamma$.

k -point		ZrGeO_4		ZrSiO_4		
		mBJ	mBJ	LDA	GW_0	$\text{GW}_0\Gamma$
Γ	HVB	0.00	0.00	0.00	-0.7	-0.5
	LCB	5.79	6.00	5.10	+2.1	+2.4
H	HVB	-0.47	-0.71	-0.7	-0.6	-0.3
	LCB	5.81	6.41	5.6	+2.3	+2.4
N	HVB	-0.45	-0.50	-0.7	-0.7	-0.4
	LCB	6.05	5.96	4.9	+2.0	+2.3
P	HVB	-0.32	-0.38	-0.5	-0.7	-0.4
	LCB	5.96	5.88	4.9	+2.0	+2.3

Tableau III.2 (b) : Les valeurs des énergies (en eV) aux différents points de haute symétrie Γ , H, N et P entre le maximum de la bande de valence (HVB) et le minimum de la bande de conduction (LCB) pour le matériau HfSiO_4 comparés avec d'autres calculs [15] effectués avec la LDA et MBPT utilisant les approximations GW_0 et $\text{GW}_0\Gamma$.

k -point		HfSiO_4			
		mBJ	LDA	GW_0	$\text{GW}_0\Gamma$
Γ	HVB	0.00	0.0	-0.7	-0.5
	LCB	7.73	5.5	+1.9	+2.2
H	HVB	-0.77	-0.8	-0.7	-0.5
	LCB	7.89	5.9	+2.4	+2.6
N	HVB	-0.47	-0.6	-0.8	-0.4
	LCB	7.33	5.2	+2.1	+2.4
P	HVB	-0.38	-0.5	-0.8	-0.5
	LCB	7.27	5.2	+2.1	+2.4

Tableau III.3 : Les valeurs des énergies de gap (en eV) pour les trois matériaux ZrSiO_4 , ZrGeO_4 et HfSiO_4 comparés avec d'autres valeurs expérimentales [17-20] et théoriques [15-16] effectués avec la LDA et MBPT utilisant les approximations GW_0 et $\text{GW}_0\Gamma$

	ZrSiO₄	ZrGeO₄	HfSiO₄
GGA	4.73	4.82	5.32
m-BJ	5.88	5.79	7.27
Expt[17_20]	6.00-6.5	-	7.0
LDA[15-16]	4.8	-	5.2
LDA+GW[15-16]	7.6-7.7	-	8.0-8.1

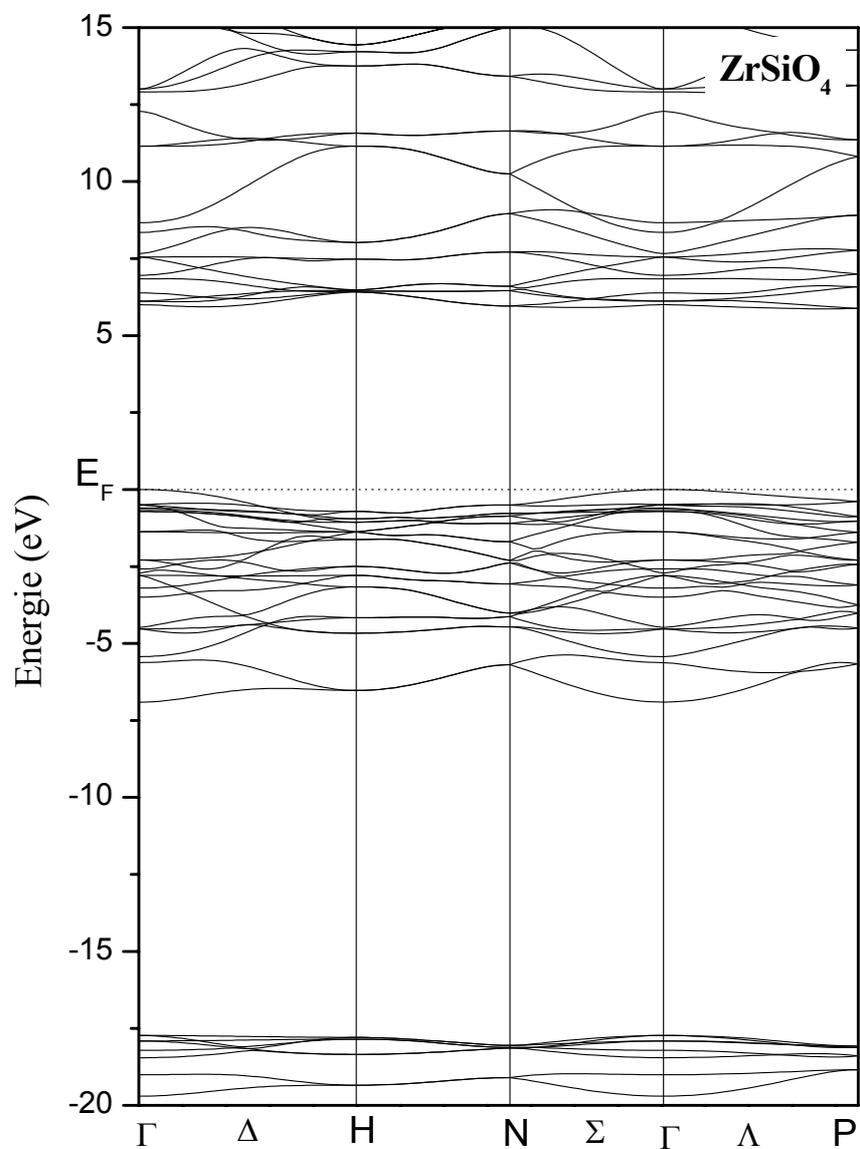


Figure III.8: La structure de bande de $ZrSiO_4$ calculée avec la méthode GGA-mBJ. Le niveau de Fermi est posé égale à zéro.

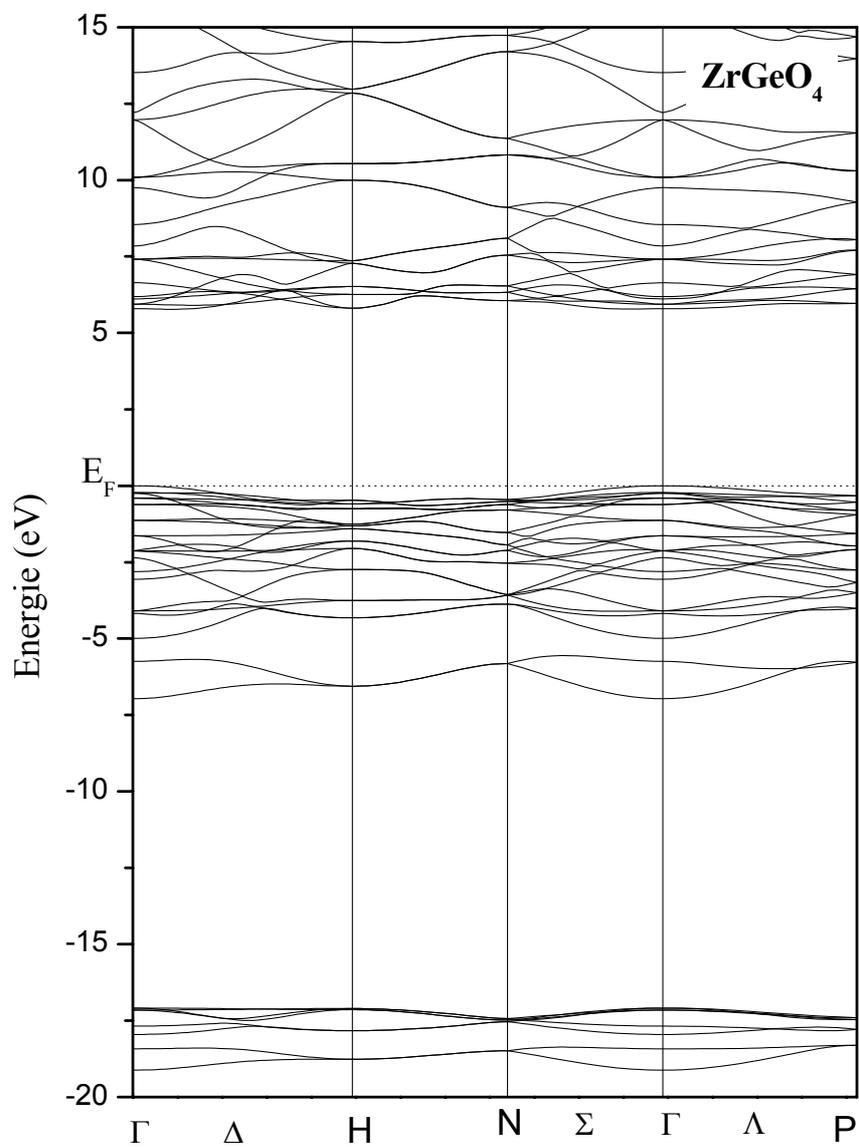


Figure III.9: La structure de bande de ZrGeO_4 calculée avec la méthode GGA-mBJ. Le niveau de Fermi est posé égale à zéro.

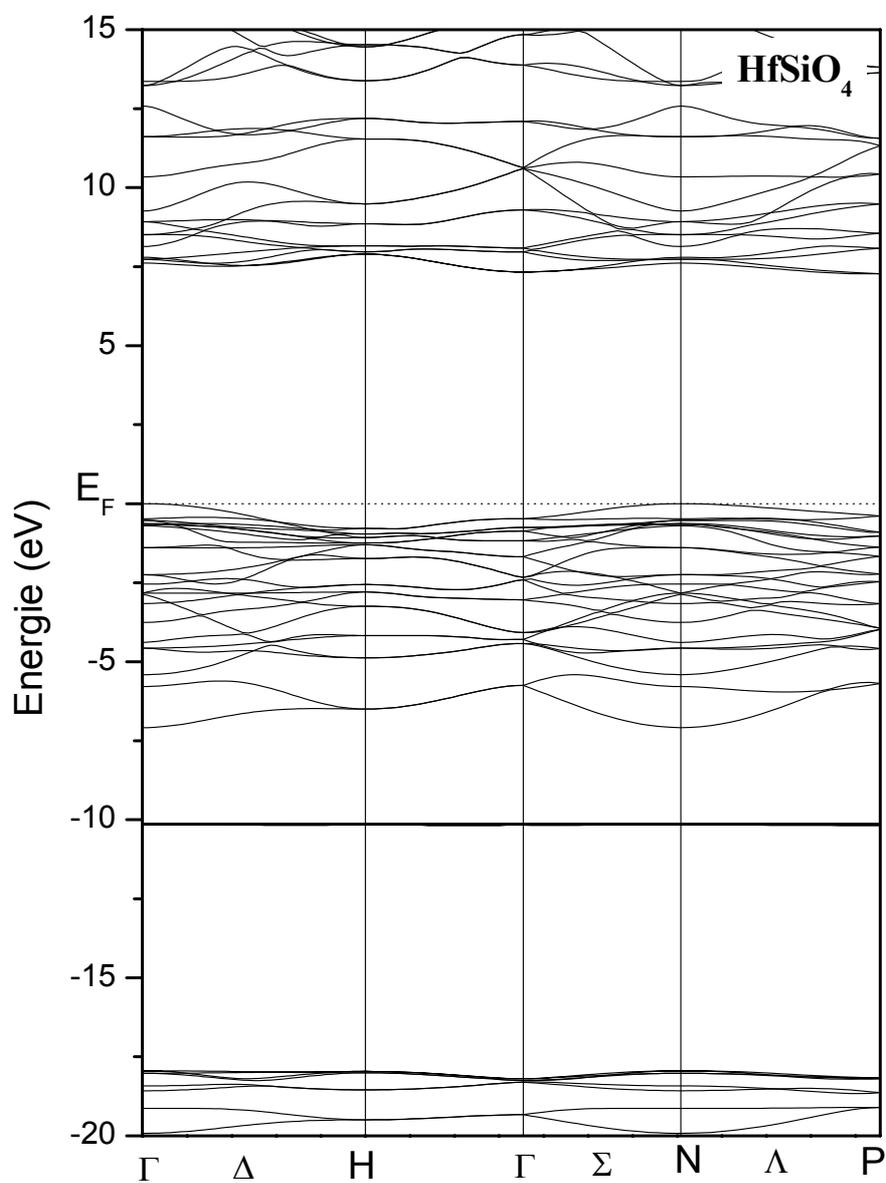


Figure III.10: La structure de bande de HfSiO_4 calculée avec la méthode GGA-mBJ. Le niveau de Fermi est posé égale à zéro.

III. 5. 2. Les densités d'états:

Dans la méthode LAPW la densité d'états peut être décomposée en DOS partielle locale donnée par :

$$g(E) = g^{out}(E) + \sum_{t,l} g_l^t(E)$$

Où $g_l^t(E)$ est le nombre d'états (électrons) faisant inclure le spin par Ryd et la cellule unité à l'énergie E , qui réside dans la sphère t , caractérisé par les harmoniques sphériques avec le nombre quantique azimutal. De la même façon, $g^{out}(E)$ est le nombre d'états (électrons) faisant inclure le spin par Ryd et la cellule unité à l'énergie E , qui réside dans la région interstitielle. $g_d^{Ti}(E)$ peut être en plus décomposé en deux composantes e_g et t_{2g} . C'est une décomposition spatiale ou t représente la sphère atomique. Dans notre calcul, nous avons utilisé 102 points spéciaux et le niveau de fermi est pris comme origine des énergies. Les figures III. (11-12-13) représentent les densités d'états partielles (PDOS) et totales (TDOS) des trois matériaux choisis $ZrSiO_4$, $ZrGeO_4$, et $HfSiO_4$ respectivement en utilisant la GGA-mBJ.

Les structures de bande sont similaires pour les trois composés. A partir des figures III. (11-12-13), il ressort clairement l'existence de trois régions distinctes séparées par les gaps pour les trois composés. La première région comprise, entre -18 et -16.2eV pour le $ZrSiO_4$ (figure III.11), et dominée principalement par la contribution des états $2s$ de l'anion O. La seconde région comprise, entre -7.5eV et jusqu'au niveau de Fermi est constituée des états $2p$ de l'oxygène avec une légère contribution des états s et p de Zr et Si. Pour le composé $HfSiO_4$ on constate la présence d'une sous bande étroite à environ -10 eV qui correspond aux états f de l'atome d'Hafnium. Finalement les bandes de conduction sont principalement dominées par les états d de l'atome Zr dans les deux composés $ZrSiO_4$, $ZrGeO_4$, et de l'atome Hf dans le composé $HfSiO_4$.

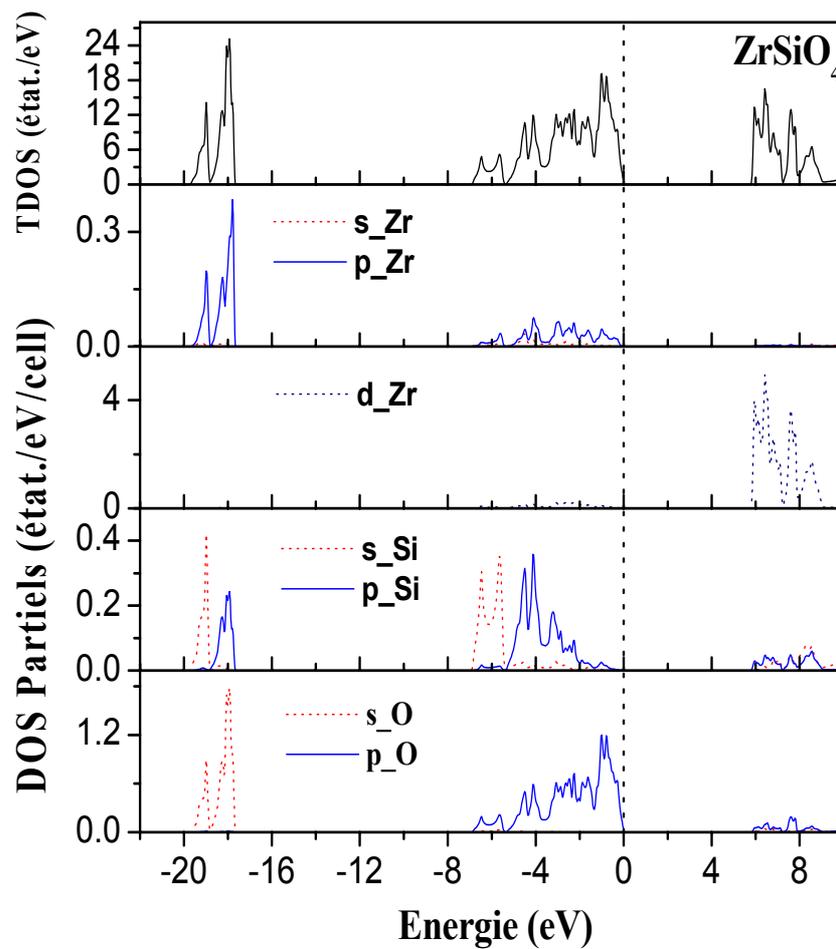


Figure III.11: Densités d'états totale et partielle calculées pour le composé ZrSiO_4

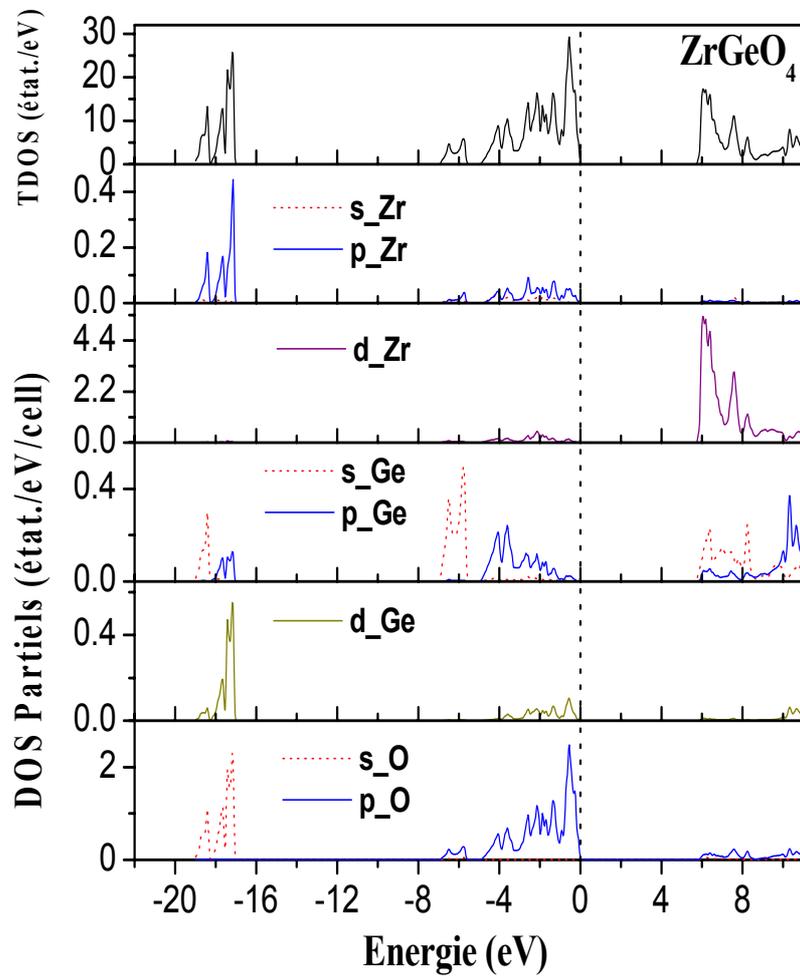


Figure III.12: Densités d'états totale et partielle calculées pour le composé $ZrGeO_4$

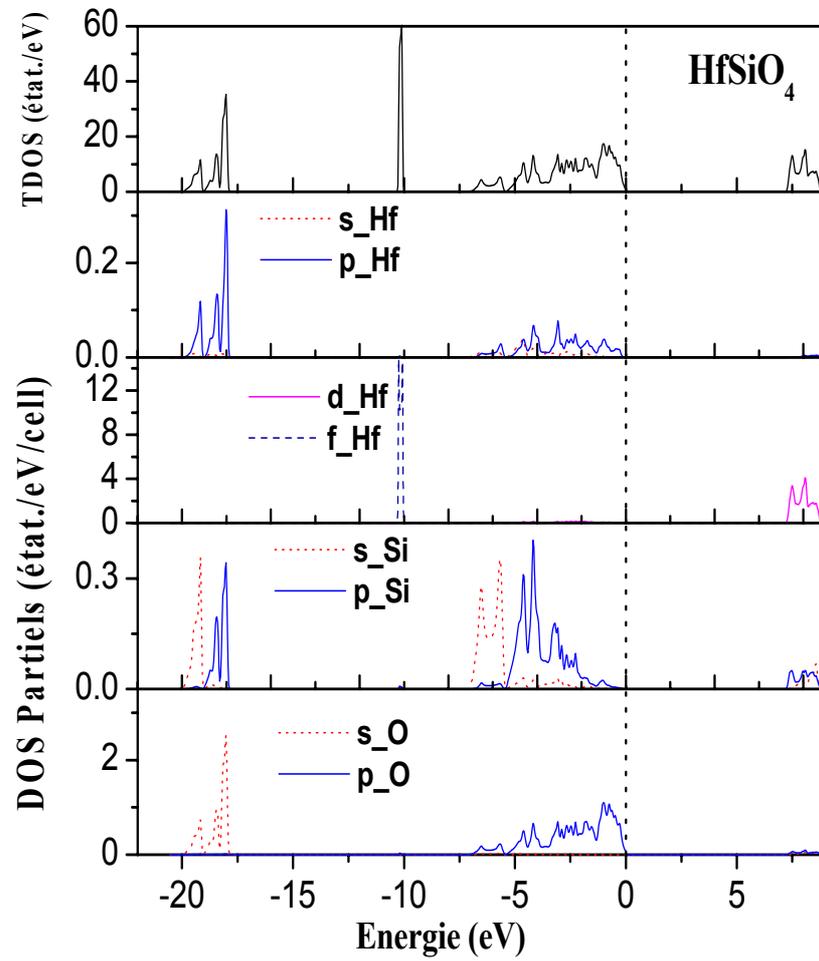


Figure III.13: Densités d'états totale et partielle calculées pour le composé HfSiO_4

III. 6. Propriétés thermodynamiques:

Pour étudier les propriétés thermiques de ces composés sous haute température et haute pression, nous avons appliqué le programme de Gibbs qui est basé sur l'approximation quasi-harmonique de Debye [21]. En premier lieu, nous avons déterminé dans la structure de Zircon à $P=0$ GPa, la variation du volume d'équilibre de la maille élémentaire pour des températures différentes dans l'intervalle de 0 à 1600K ou le modèle quasi-harmonique reste entièrement valable pour les trois matériaux $ZrSiO_4$, $ZrGeO_4$, et $HfSiO_4$.

III. 6. 1. Variation du volume:

L'analyse de ces résultats qui sont illustrés dans la figure(III. 14), révèle que les effets anharmoniques jouent un rôle prédominant, et que le volume V de la cellule élémentaire est presque constant de 0 à 100K. Au dessus de cette température ($T>100K$) le volume V croît avec l'augmentation de la température. En plus, on constate aussi que la variation du volume d'équilibre avec la température dans le composé $ZrSiO_4$ est plus proche de celle du $HfSiO_4$ à cause de la similitude des propriétés physiques et chimiques des atomes Zr et Hf, d'autre part en remplaçant le cation Si par le cation Ge le volume en fonction de la température est plus élevé dans le composé $ZrGeO_4$ que dans les deux composés $ZrSiO_4$ et $HfSiO_4$ cela revient au Germanium qui est rempli de l'état électronique d .

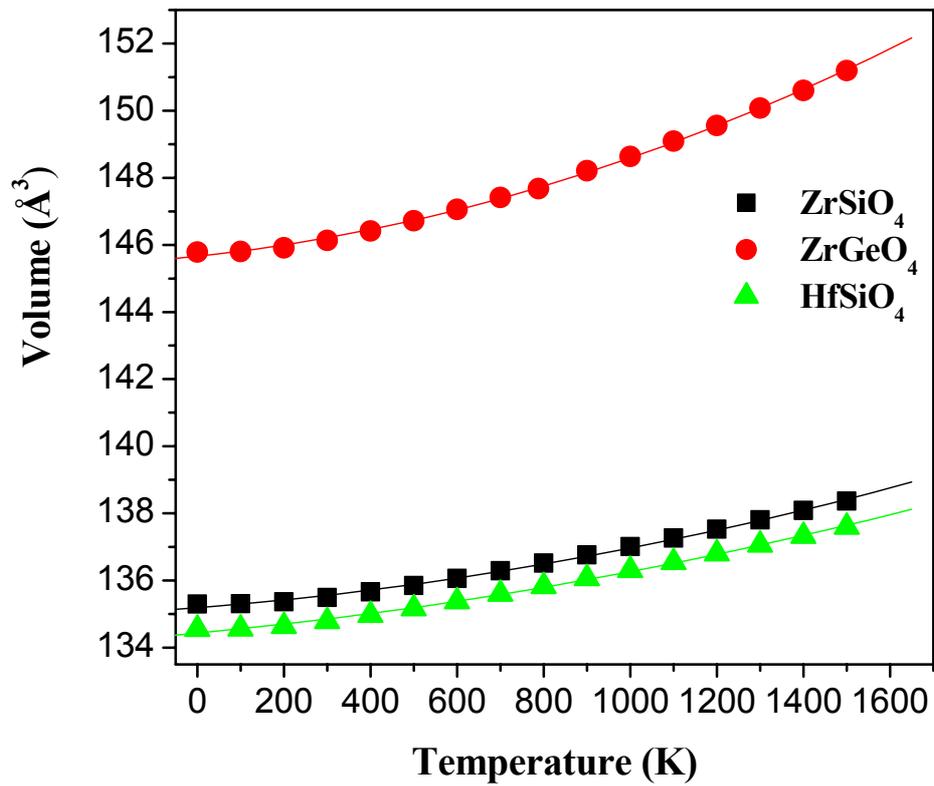
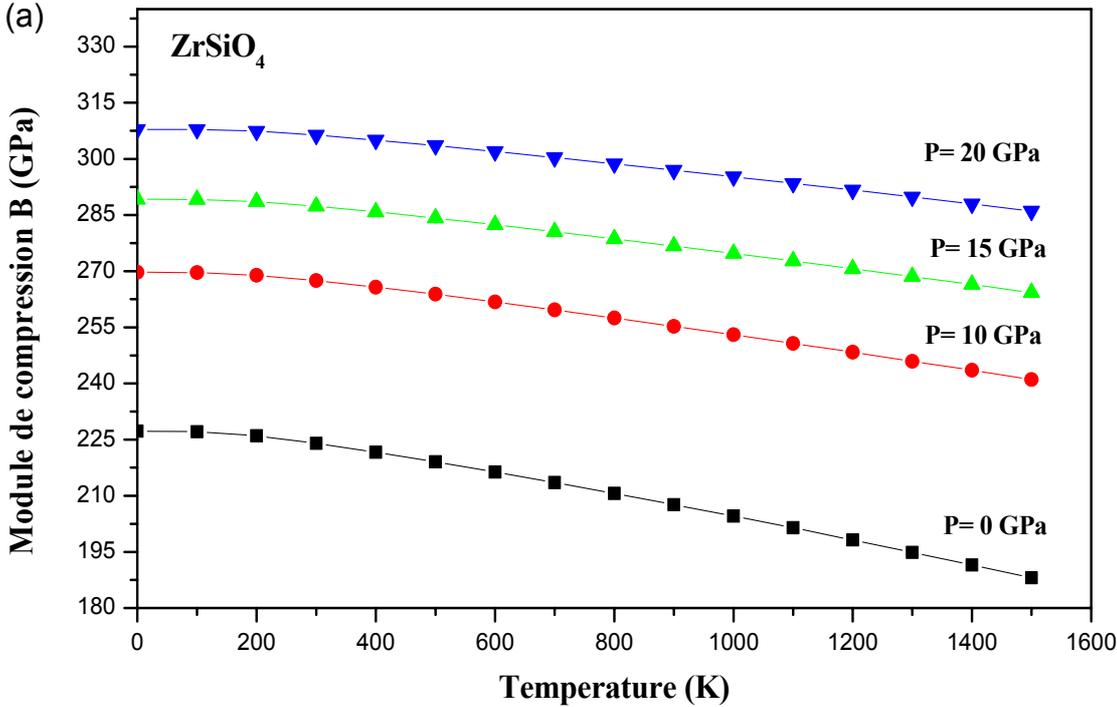
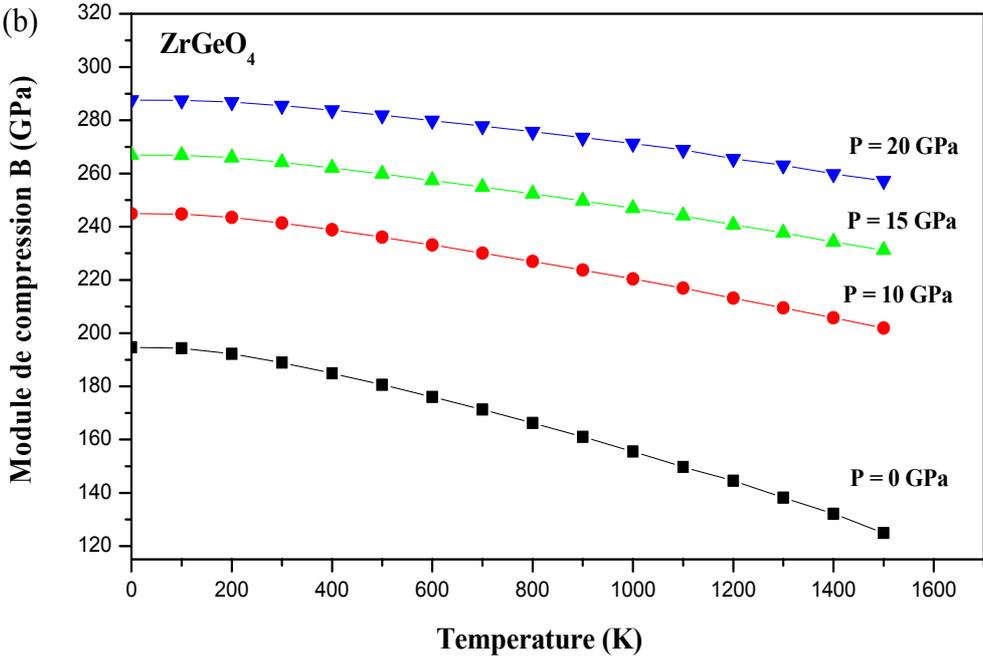


Figure III. 14: La variation du volume d'équilibre en fonction de température à $P=0$ GP des trois matériaux $ZrSiO_4$, $ZrGeO_4$ et $HfSiO_4$

III. 6. 2. Le module de compressibilité B :

En deuxième lieu, l'effet de la température sur le module de compressibilité ont été considérés sur un intervalle de pression de 0 GPa à 20 GPa pour les deux composés $ZrSiO_4$ et $ZrGeO_4$, et plus précisément jusqu'à 25 GPa pour le composé $HfSiO_4$ comme présenté dans la figure III. 15 (a-b-c) pour les trois matériaux respectivement. A travers ces courbes on remarque clairement que le module de compressibilité à la pression 0 GPa et à basse température est presque constant ensuite il diminue avec l'augmentation de la température à une pression bien déterminée. On peut également observer que l'augmentation de la pression a un impact sur l'ensemble des composés qui est similaire au cas où la température diminue. Par conséquent l'influence de la température est moins importante que l'effet de la pression sur le module de compressibilité.





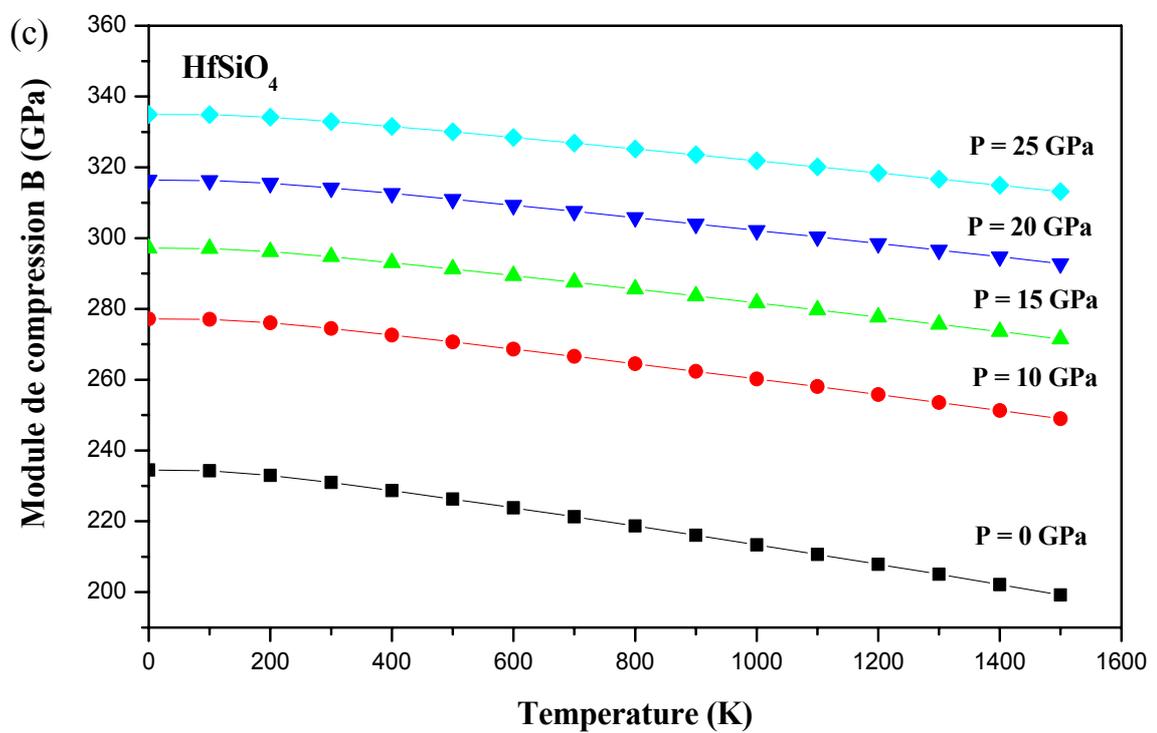


Figure III. 15: La variation du module de compressibilité B en fonction de la température et à différentes pressions (en GPa) des trois matériaux (a) ZrSiO_4 , (b) ZrGeO_4 , (c) HfSiO_4 .

III. 6. 3. La température de Debye et le paramètre de Gruneisen:

La température de Debye Θ_D est un paramètre important qui est caractéristique pour les propriétés thermiques des solides. C'est la température à laquelle le Cristal se comporte classiquement, car les vibrations thermiques deviennent plus importantes que les effets quantiques. Donc elle caractérise la valeur maximale des énergies de vibrations. Le paramètre de Gruneisen décrit l'interaction phonon-phonon et reflète la dépendance du volume de la température de Debye Θ ; en prenant $\gamma=0$ perdons des informations sur l'anharmonicité est nous arrivons à l'approximation harmonique du cristal idéal.

Les valeurs du paramètre Gruneisen γ aux différentes températures et pressions pour les trois composés $ZrSiO_4$, $ZrGeO_4$, $HfSiO_4$ sont donnés dans les tableaux(III. 4-5-6.) A partir de ces résultats nous pouvons en déduire que le paramètre γ croît avec la température à une pression donnée, par contre il décroît en fonction de pression à une température donnée. Dans les mêmes tableaux, on a collecté les valeurs de la variation de température de Debye Θ aux différentes pressions et températures, dont on a constaté que la cette dernière croît linéairement avec la pression et décroît avec l'augmentation de la température. La valeur calculée de la température de debye θ_D à la température ambiante $T=300K$ et à pression zéro est trouvée égale à 910.24, 764.50, 758.57 K pour les composés $ZrSiO_4$, $ZrGeO_4$; et $HfSiO_4$, respectivement. Il est bien connu qu'un matériau dur présente une température de Debye élevée, donc on peut conclure que le composé $ZrSiO_4$ est le plus dur par rapport aux deux autres composés.

Tableau III.4: La température de Debye $\Theta(K)$ et la constante de Grüneisen γ en fonction de températures $T (K)$ et pressions $P (GPa)$ pour le composé **ZrSiO₄**.

T	P	Θ	γ	Θ	γ	Θ	γ	Θ	γ
0	Θ	912.91	2.07	987.00	1.82	1018.75	1.72	1047.91	1.65
	γ								
300	Θ	910.24	2.08	985.27	1.82	1017.28	1.73	1046.63	1.65
	γ								
600	Θ	902.23	2.11	979.81	1.84	1012.51	1.74	1042.37	1.66
	γ								
1200	Θ	881.60	2.20	965.67	1.88	1000.31	1.78	1031.64	1.69
	γ								
1500	Θ	869.83	2.24	957.93	1.90	993.68	1.79	1025.75	1.70
	γ								

Tableau III. 5: La température de Debye $\Theta(K)$ et la constante de Grüneisen γ en fonction de températures $T(K)$ et pressions $P(GPa)$ pour le composé **ZrGeO₄**.

T	P	Θ	10	15	20
0	Θ	769.13	854.12	888.19	918.56
	γ	2.56	2.08	1.93	1.80
300	Θ	764.50	851.66	886.23	916.93
	γ	2.59	2.09	1.94	1.81
600	Θ	751.86	844.66	880.53	912.11
	γ	2.68	2.13	1.96	1.83
1200	Θ	717.17	826.86	866.41	900.34
	γ	2.94	2.22	2.02	1.88

Tableau III.6: La température de Debye $\Theta(K)$ et la constante de Grüneisen γ en fonction de températures $T (K)$ et pressions $P (GPa)$ pour le composé HfSiO_4 .

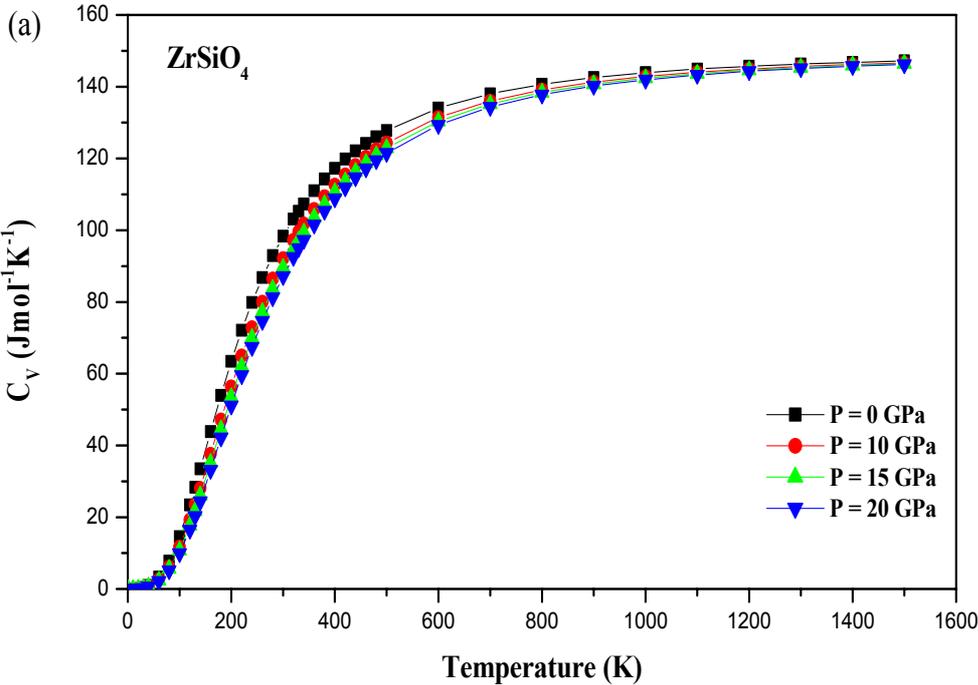
T	P	Θ	γ								
0		761.33	2.08	822.31	1.87	848.90	1.79	873.54	1.72	896.51	1.66
300		758.57	2.09	820.39	1.87	847.25	1.79	872.09	1.73	895.22	1.66
600		751.63	2.11	815.24	1.89	842.70	1.81	868.01	1.74	891.54	1.67
1200		734.89	2.18	802.94	1.93	831.82	1.84	858.25	1.76	882.65	1.70
1500	2.22	725.61	1.95	796.28	1.85	825.97	1.78	853.01	1.71	877.91	1.71

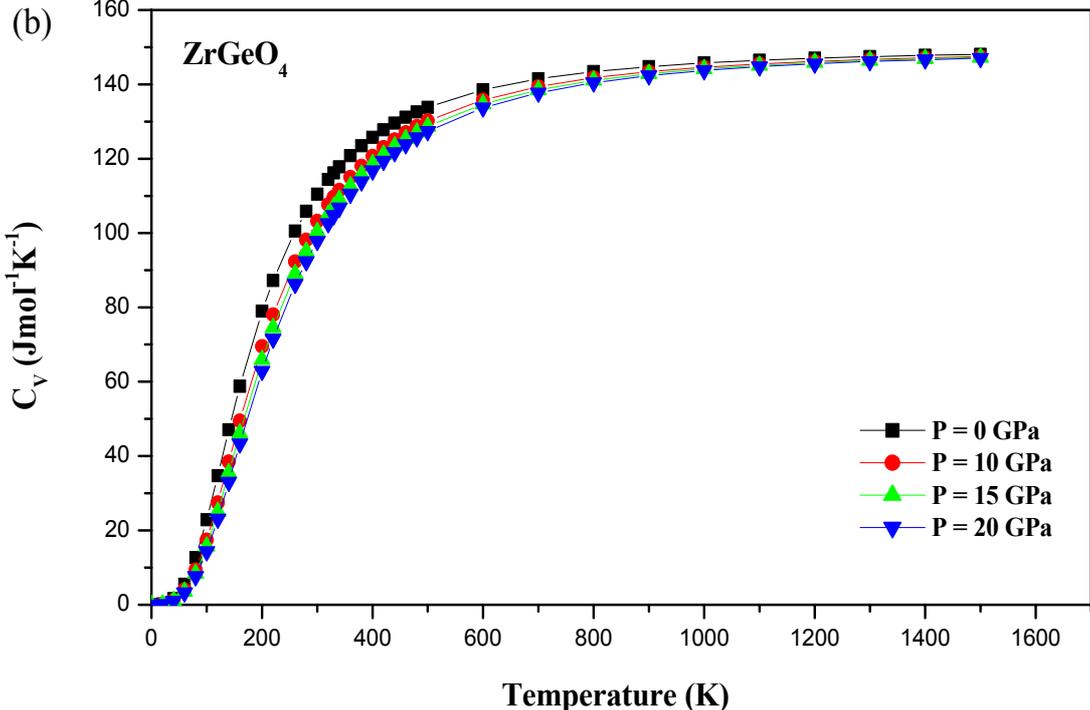
III. 6. 4. La Capacité calorifique:

La connaissance de la capacité calorifique d'une substance donne un aperçu essentiel sur ses propriétés vibrationnelles, et elle est également importante pour de nombreuses applications. La variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température et pression est présentée dans la figure III. 16 (a, b, c) pour les trois composés $ZrSiO_4$, $ZrGeO_4$ et $HfSiO_4$ respectivement.

A $T=0K$, la valeur de C_v est nulle, mais pour $T<500 K$ elle croit rapidement avec la température. Ceci met en évidence l'approximation du modèle de Debye utilisé ici. Cependant, l'effet anharmonique sur la capacité calorifique à volume constant C_v est éliminé aux températures élevées ($T>500K$), et la capacité calorifique se rapproche de la limite de Dulong –Petit, qui indique que à haute température l'énergie thermique stimule tout les modes de phonon ce qui est généralement attendues pour l'ensemble des soldes à températures élevées. Aux basses températures C_v est proportionnelle à T^3 . A la température ambiante $T=300K$ la valeur de C_v correspond à $98 J/mol.K$, $110 J/mol.K$ pour les composés $ZrSiO_4$, $ZrGeO_4$ et $HfSiO_4$ respectivement.

De la figure III. 16, on voit clairement qu'à des températures élevées, la courbe de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température pour les composés $ZrSiO_4$, $ZrGeO_4$ et $HfSiO_4$ atteint une valeur limite et C_v devient presque indépendant de la température et tend vers une sorte de saturation qui correspond à la valeur $140 J/mol.K$. En conséquence, on constate que la température et la pression ont une influence contraire sur la capacité calorifique, ainsi que l'impact de la température est plus important par rapport à la pression.





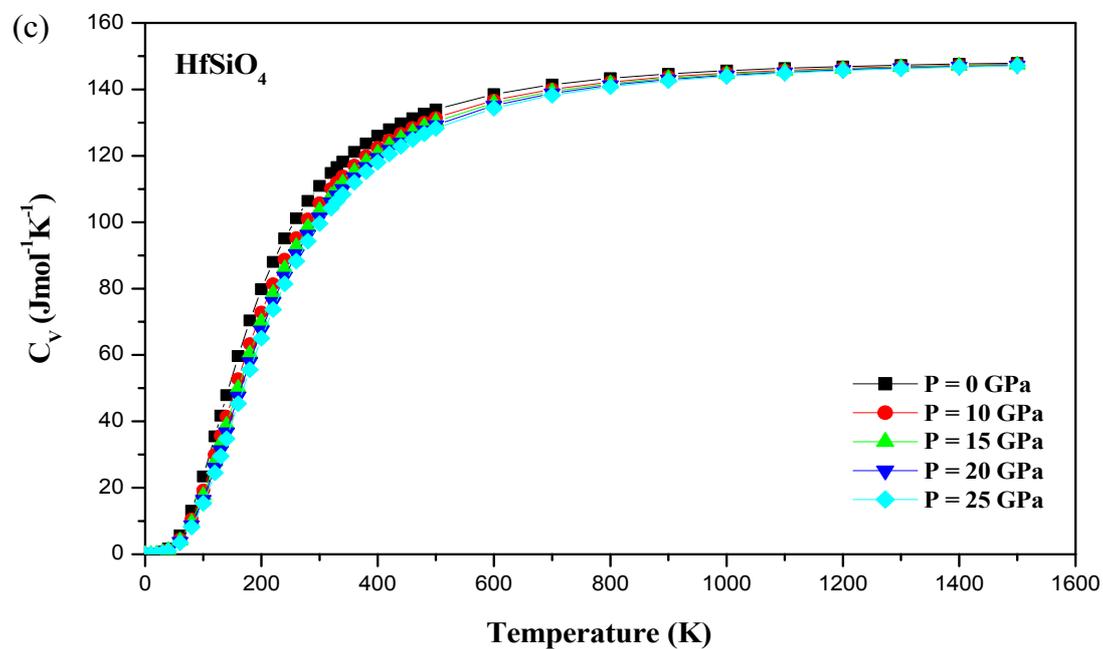


Figure III. 16: La variation de la capacité calorifique à volume constant (C_V) en fonction de la température et à différentes pressions (en GPa) des trois matériaux (a) ZrSiO_4 , (b) ZrGeO_4 , (c) HfSiO_4 .

III. 6. 5. Le coefficient de la dilatation thermique :

Au sein de l'approximation à quasi –harmonique, l'anharmonicité est limitée à la dilatation thermique α_v . Dans cette étude, les valeurs estimées en fonction de la pression et la température de ce paramètre α_v sont illustrés sur la figure III.17 (a, b, c) pour les trois matériaux diélectriques choisis. On remarque que le coefficient de dilatation thermique augmente rapidement en fonction de la température à $T < 300$ K sous des pressions différentes ensuite il se sature à une valeur presque constante au delà de 500 K. Cela indique que les effets anharmoniques sont important à basse température et haute pression pour tous les composés étudiés $ZrSiO_4$ $ZrGeO_4$, $HfSiO_4$ respectivement. A $T=300$ K et sous la pression $P=0$ GPa le coefficient de dilatation thermique α est égal à $1.118.10^{-5} K^{-1}$, $1.717.10^{-5} K^{-1}$ et $1.234.10^{-5} K^{-1}$ pour les trois composés. En plus, ces valeurs diminuent rapidement avec l'augmentation de la pression.

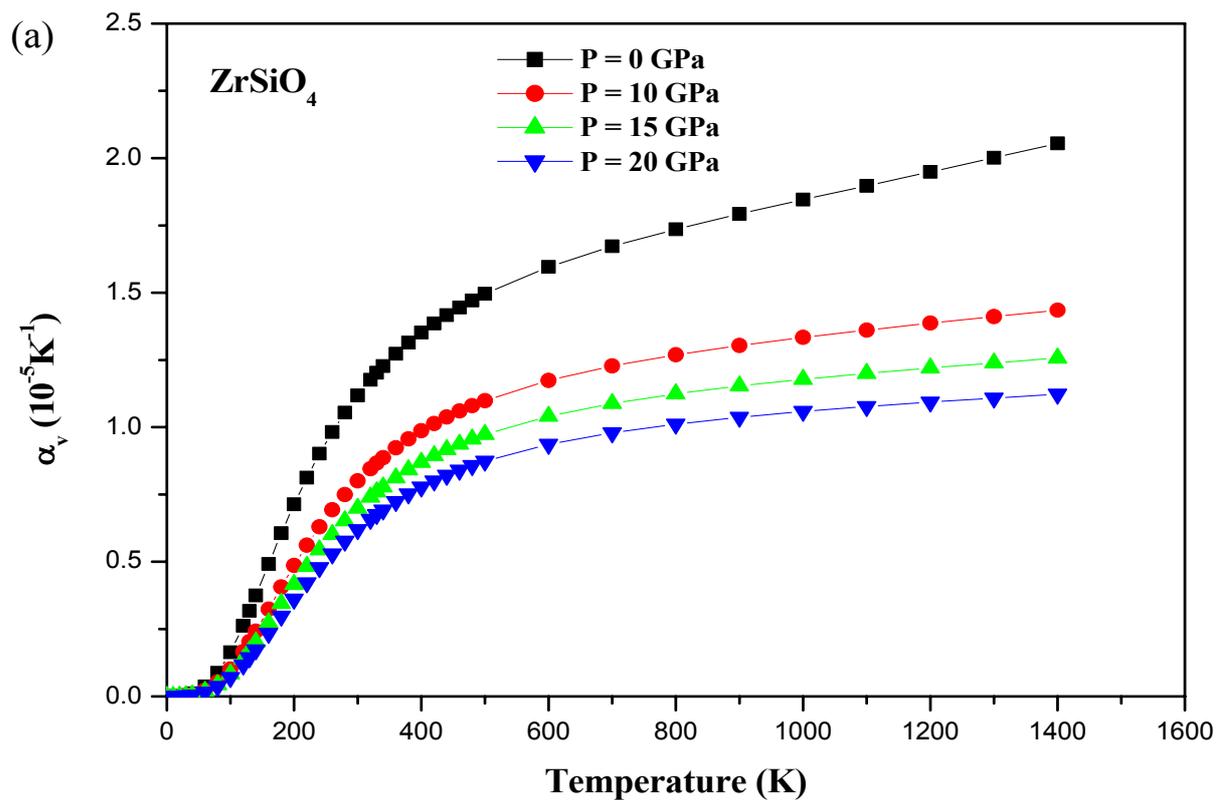


Figure III. 17 (a): La dépendance du coefficient de la dilatation thermique (α_v) en fonction de la température aux différentes pressions pour les composés (a) **ZrSiO₄**, (b) **ZrGeO₄**, et(c) **HfSiO₄**.

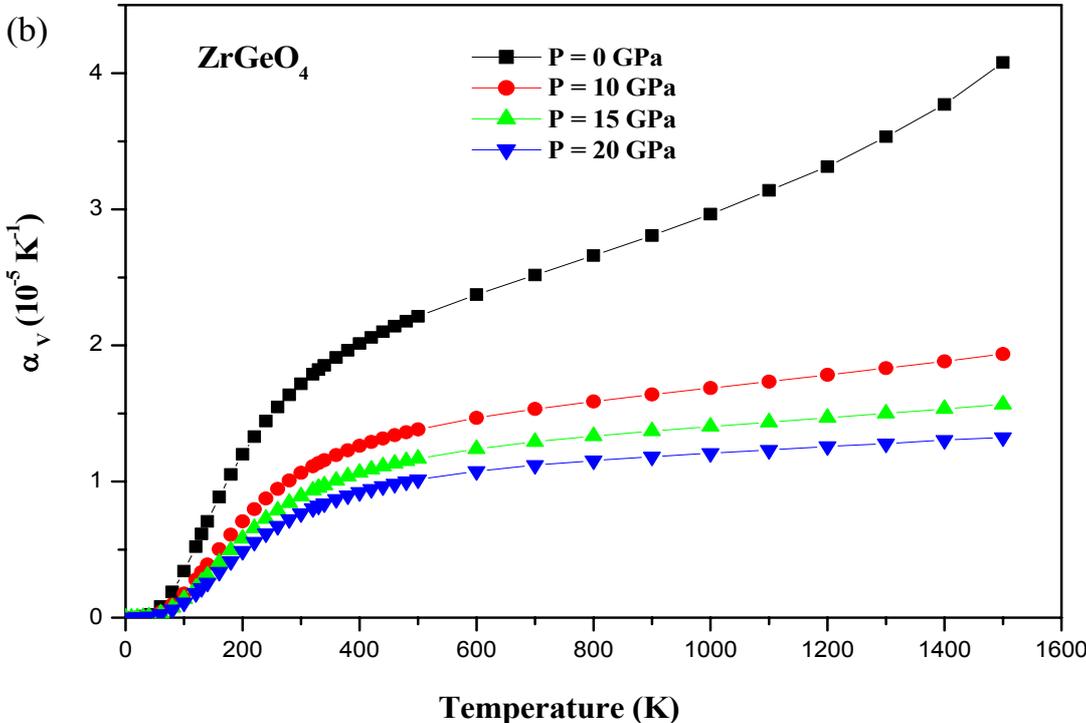


Figure III. 17(b): La dépendance du coefficient de la dilatation thermique (α_v) en fonction de la température aux différentes pressions pour le composé **ZrGeO₄**,

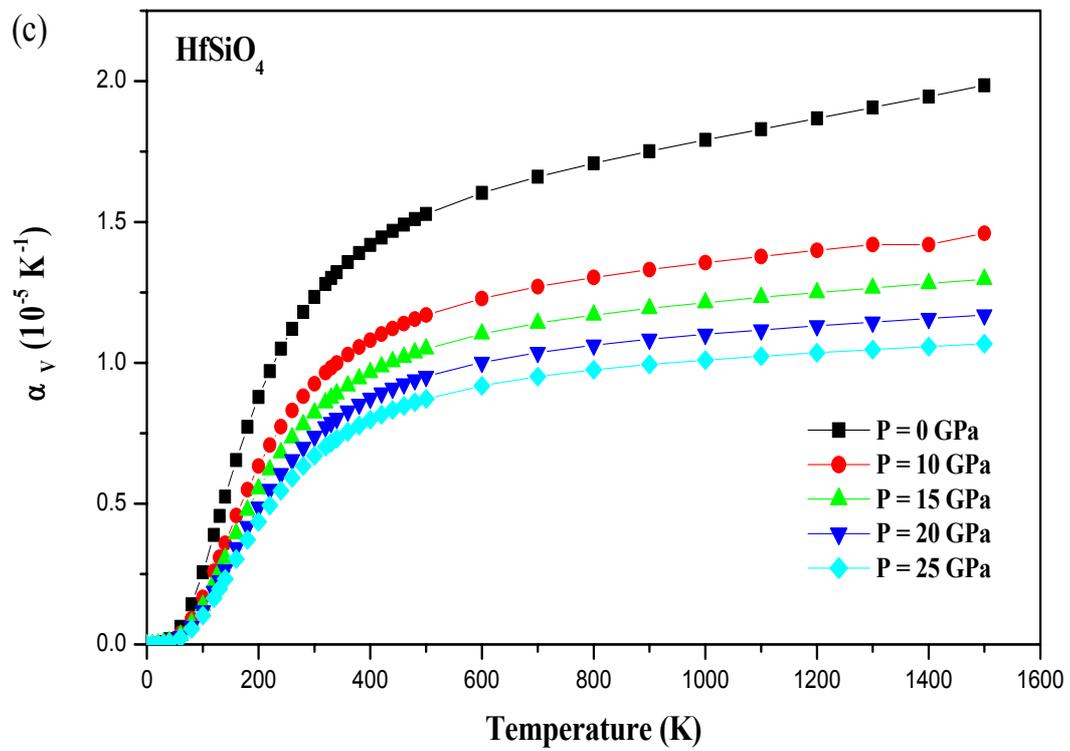


Figure III. 17(c): La dépendance du coefficient de la dilatation thermique (α_v) en fonction de la température aux différentes pressions pour le composé **HfSiO₄**.

III. 6. 6. Enthalpie, entropie et énergie libre :

Les résultats de l'effet de la température sur l'entropie (S), enthalpie (U) et énergie libre (G) à $P=0$ GPa sont présentés sur la figure III.18 (a-b-c) les composés (a) $ZrSiO_4$, (b) $ZrGeO_4$, and (c) $HfSiO_4$ respectivement. L'analyse de ces courbes stipulent que l'entropie et l'enthalpie augmente de manière monotone avec la température, tandis que l'énergie libre diminue.

On constate clairement que les augmentations de l'entropie (S) à une pression particulière P montrent une tendance exponentielle avec la température T , on peut également affirmer que l'impact de la température sur l'entropie (S) est plus influant. Dans le tableau III. 7 on présente les valeurs des énergies S , U , et G à pressions constante $P=0$ et à la température ambiante.

Tableau III. 7: les valeurs calculées de l'énergie Libre (G), enthalpie (U) et entropie (S) à la température ambiante et à $P = 0$ GPa.

	G (kJ mol ⁻¹)	U (kJ mol ⁻¹)	S (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
ZrSiO₄	44.92	63.63	63.11
ZrGeO₄	34.67	58.47	81.36
HfSiO₄	33.90	58.27	82.22

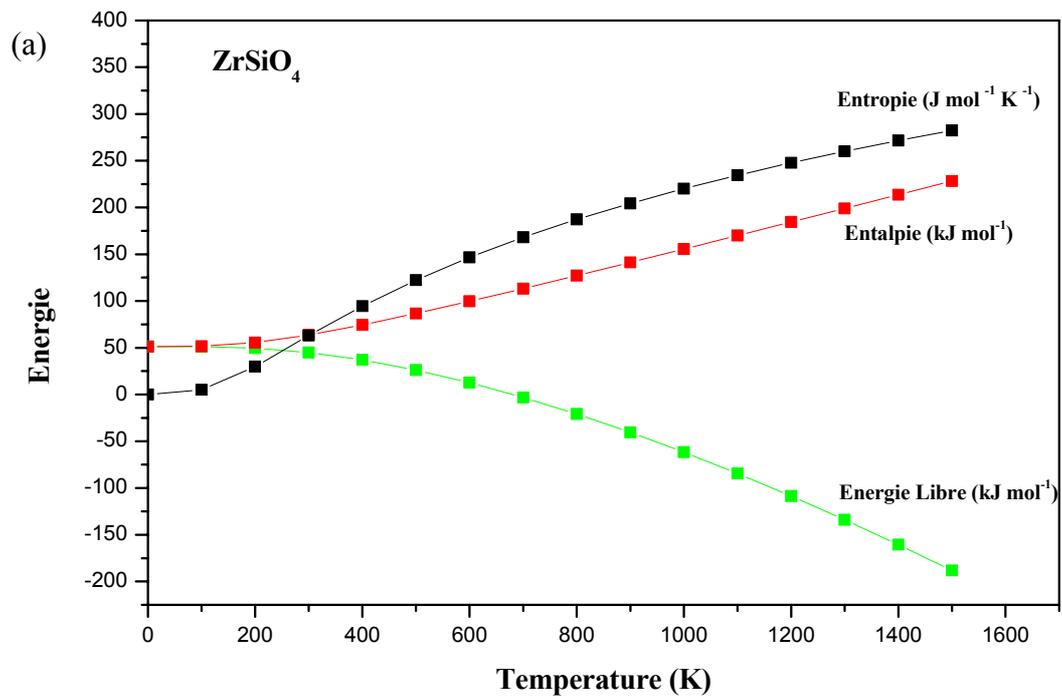


Figure III. 18(a): Les différentes énergies calculées (S, U et G) en fonction de la température et à pression nulle ($P = 0$ GPa) pour le composé ZrSiO_4 ,

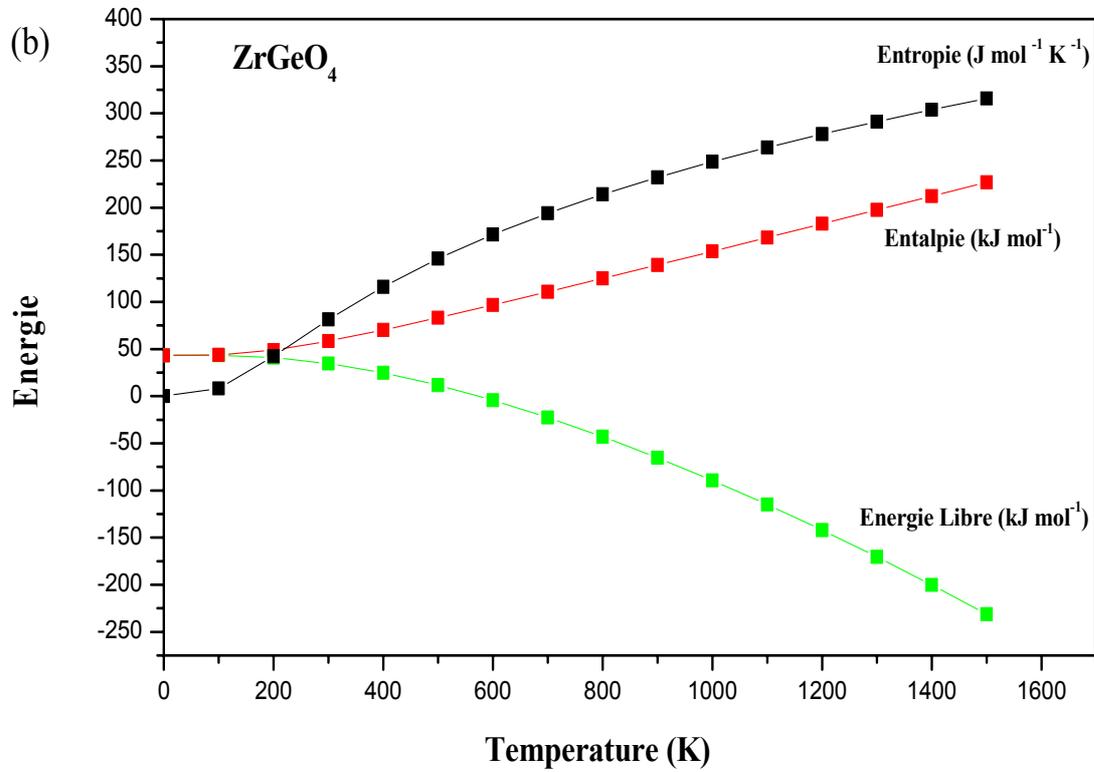


Figure III. 18(b): Les différentes énergies calculées (S, U et G) en fonction de la température et à pression nulle ($P = 0$ GPa) pour le composé **ZrGeO₄**.

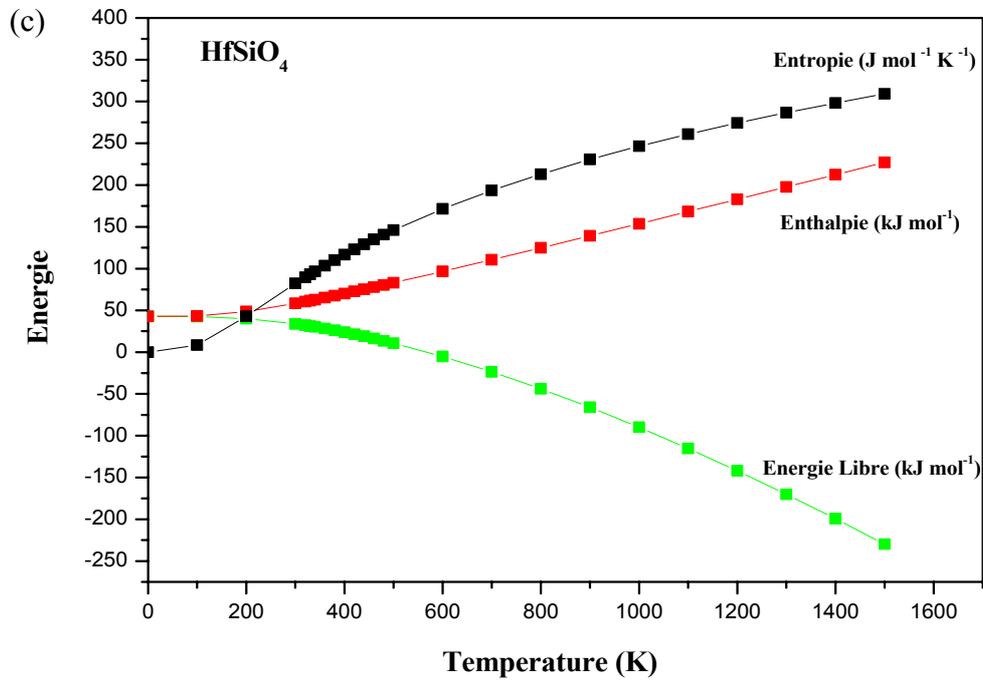


Figure III. 18(c): Les différentes énergies calculées (S, U et G) en fonction de la température et à pression nulle ($P = 0$ GPa) pour le composé, **HfSiO₄**.

III. 7. Références:

- [1] O. K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060 (1975).
- [2] K. Schwarz and P. Blaha, Lecture notes chemistry, 67, 139 (1996).
- [3] S. H. Wei, H. Krakauer, and M. Weinert, Phys. Rev. B32, 7792 (1985).
- [4] P. Blaha, K. Schwartz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, an Augmented plane wave plus orbital's program for calculating crystal properties, Vienna University of technology, Austria (2001) . F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401, (2009).
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [6] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401, (2009).
- [7] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. B 83, 235118 (2011).
- [8] G. Rignanese, X. Gonze, A. Pasquarello, Phys. Rev. B 63, 104305 (2001).
- [9] G. M. Rignanese, X. Gonze, J. Gyuchang, C. Kyeongjae, P. Alfredo, Phys. Rev. B 69, 184301(2004).
- [10] Z. Mursic, T. Vogt, H. Boysen, F. Frey, J. Appl. Crystallogr. 25, 519 (1992).
- [11] M. Hirano, H. Morikawa, M. Inagaki, M. Toyoda, solid solutions. J Am Ceram Soc 85 1915-1920 (2002).
- [12] J.A. Speer, B.J. Cooper, Am. Mineral. 67, 804 (1982).
- [13] S.L. Chaplot, L. Pintschovius, N. Choudhury, and R. Mittal, Phys. Rev. B 73, 94308 (2006).
- [14] S. Ono, Y. Tange, I. Katayama, and T. Kikegawa, Am. Mineral. 89, 185 (2004).
- [15] R. Shaltaf, T. Rangel, M. Grüning, X. Gonze, G. M. Rignanese, D. R. Hamann, Phys. Rev. B 79, 195101 (2009).
- [16] R. Puthenkovilakam, E. A. Carter, J. P. Chang, Phys. Rev. B 69, 155329 (2004).
- [17] C. Krug, G. Lucovsky, J. Vac. Sci. Technol. A 22, 1301 (2004).

[18] G. B. Rayner, Jr, D. Kang, Y. Zhang, G. Lucovsky, J. Vac. Sci. Technol, B 20, 1748 (2002).

[19] H. Kato, T. Nango, T. Miyagawa, T. Katagiri, K. S. Seol, Y. Ohki, J. Appli. Phys. 92, 1106 (2002).

[20] J. Robertson, J. Vac. Sci. Technol. B18, 1785 (2000).

[21] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, Comput. Phys. Commu. 158, 57 (2004).

Conclusion Générale

Ces dernières années, l'utilité des matériaux à forte permittivité (high-K) dans l'industrie est devenue très importante, surtout dans la miniaturisation des dispositifs microélectroniques tels que les transistors CMOS a exigé le remplacement de la silice. En effet, son utilisation est limité, il ne remplit pas son rôle d'isolant entre la grille et le substrat semi-conducteur puisque la miniaturisation lui impose une épaisseur inférieure au nanomètre, ce qui rend le dispositif sujet au courant de fuite par effet tunnel direct entre la grille et le substrat, d'ou la nécessité de trouver un dispositif remplaçant, un isolant de grille alternatif à constante diélectrique plus élevé que SiO_2 , matériaux à forte permittivité high-K, qui possède une largeur de bande interdite suffisante et une stabilité thermique, pour continuer la miniaturisation et en augmentant les performances.

C'est pourquoi, dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales électroniques et thermiques des diélectriques ZrSiO_4 , ZrGeO_4 et HfSiO_4 en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel total (FP-LAPW) implanté dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en trainant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA), avec une correction de potentiel par la méthode TB-mBJ.

A partir du calcul de l'énergie totale en fonction du volume, on a constaté que, les propriétés structurales telles que : le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée première sont en accord avec les données expérimentales et d'autres résultats obtenus théoriquement.

Par la suite, l'étude des structures de bandes électroniques, des densités d'états nous a permis de conclure les résultats suivants:

- Les composés qu'on a étudiés sont des isolants avec des valeurs de l'énergie de gap assez importante par exemple environ de 5.79 eV pour le $ZrGeO_4$.
- En plus on remarque aussi que les des valeurs d'énergie des états les plus bas inoccupées situés au niveau N et P sont très proche. En conséquence, les calculs de structure de bande à la fois pour $ZrSiO_4$ et le composé $HfSiO_4$ dans la structure de zircon démontrent un gap d'énergie indirect du point Γ au point P. Par contre, la structure de bande calculée pour le composé $ZrGeO_4$ montre un gap d'énergie direct au point Γ .
- A partir de la densité de charge totale (TDOS) et partielle (PDOS) on a constaté que la bande de conduction dans les trois matériaux est principalement composée par les états d du métal de transition Zr et Hf.
- En utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye, nous avons également étudié en fonction de la pression et la température, la variation du volume V de la cellule élémentaire, et déterminé par la suite les paramètres thermiques tels que: le module de compressibilité B , la capacité calorifique à volume constant C_v , le coefficient d'expansion thermique α_v , ainsi que la température de Debye et le paramètre de Gruneisen. L'analyse de ces résultats nous a permis de citez quelques conclusions:
 1. L'influence de la température est moins importante que l'effet de la pression sur le module de compressibilité.
 2. D'après les valeurs calculées de la température de debye θ_D à la température ambiante $T=300K$ et à pression zéro (910.24, 764.50, 758.57 K pour les composés $ZrSiO_4$, $ZrGeO_4$; et $HfSiO_4$, respectivement) on peut conclure que le composé $ZrSiO_4$ est le plus dur par rapport aux deux autres composés.

3. La variation de la température et la pression ont une influence contraire sur la capacité calorifique, ainsi que l'impact de la température est plus important par rapport à la pression.
4. Sous différentes pressions, le coefficient de dilatation thermique α_v augmente rapidement en fonction de la température à $T < 300$ K, ensuite il se sature à une valeur presque constante au delà de 500 K. Cela indique que les effets anharmoniques sont importants à basse température et à haute pression pour tous les composés étudiés $ZrSiO_4$, $ZrGeO_4$, $HfSiO_4$ respectivement.
5. Finalement, l'effet de la température sur l'entropie (S), l'enthalpie (U) et l'énergie libre (G) a été aussi traité par cette approche, dont on a constaté clairement que les augmentations de l'entropie (S) à une pression particulière P montraient une tendance exponentielle avec la température T , ou on a pu également affirmer que l'impact de la température sur l'entropie (S) est plus influant.

Investigating the Structural, Thermal, and Electronic Properties of the Zircon-Type $ZrSiO_4$, $ZrGeO_4$ and $HfSiO_4$ Compounds

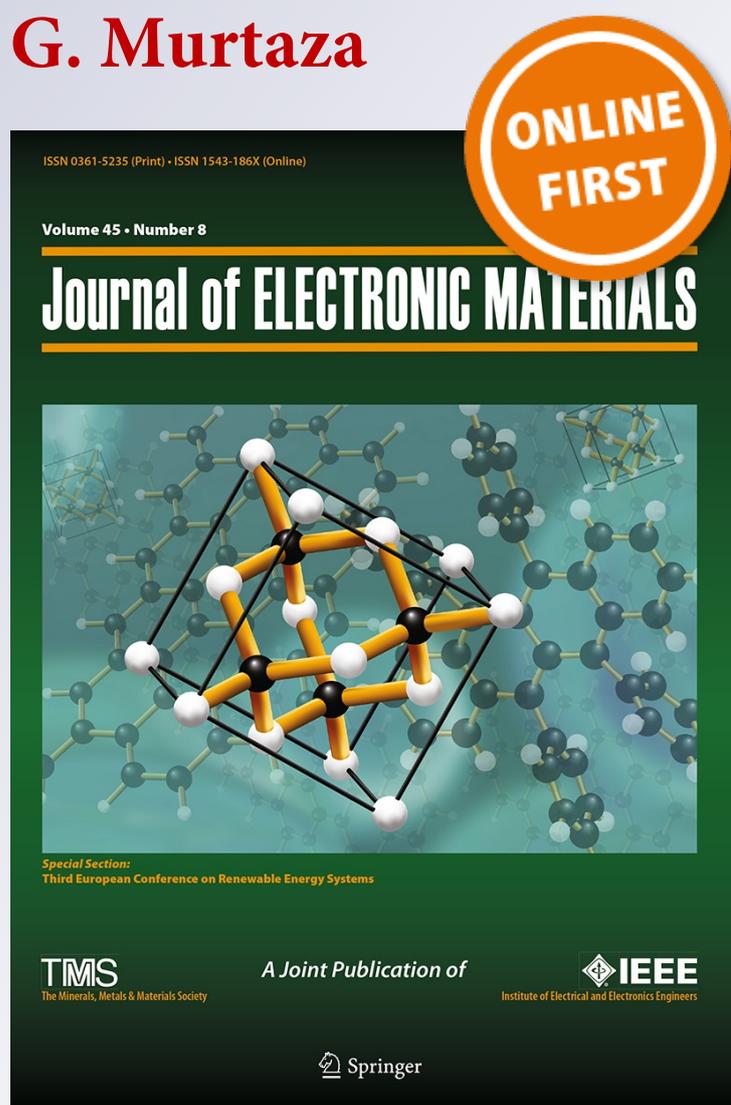
**Fafa Chiker, Fatiha Boukabrine,
H. Khachai, R. Khenata, C. Mathieu,
S. Bin Omran, S. V. Syrotyuk,
W. K. Ahmed & G. Murtaza**

Journal of Electronic Materials

ISSN 0361-5235

Journal of Elec Materi

DOI 10.1007/s11664-016-4767-z



Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by The Minerals, Metals & Materials Society. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".

Investigating the Structural, Thermal, and Electronic Properties of the Zircon-Type ZrSiO_4 , ZrGeO_4 and HfSiO_4 Compounds

FAFA CHIKER,¹ FATIHA BOUKABRINE,¹ H. KHACHAI,^{1,8}
 R. KHENATA,^{2,9} C. MATHIEU,³ S. BIN OMRAN,⁴ S.V. SYROTYUK,⁵
 W.K. AHMED,⁶ and G. MURTAZA⁷

1.—Laboratoire d'Étude des Matériaux & Instrumentations Optiques, Faculté des Sciences Exactes, Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès, 22000 Sidi Bel Abbès, Algeria. 2.—Laboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique de la Matière (LPQ3M), Université de Mascara, 29000 Mascara, Algeria. 3.—Faculty of Jean Perrin, University of Artois, 18-62307 Lens Cedex, France. 4.—Department of Physics and Astronomy, College of Science, King Saud University, P.O. Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia. 5.—Semiconductor Electronics Department, National University, “Lviv Polytechnic”, S. Bandera Street 12, L'viv 79013, Ukraine. 6.—ERU, College of Engineering, United Arab Emirates University, Al Ain, United Arab Emirates. 7.—Materials Modeling Laboratory, Department of Physics, Islamia College University, Peshawar, Pakistan. 8.—e-mail: h_khachai@yahoo.fr. 9.—e-mail: khenata_rabah@yahoo.fr

In the present study, the structural, thermal, and electronic properties of some important orthosilicate dielectrics, such as the ZrSiO_4 , ZrGeO_4 , and HfSiO_4 compounds, have been investigated theoretically with the use of first-principle calculations. We attribute the application of the modified Becke–Johnson exchange potential, which is basically an improvement over the local density approximation and the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional, for a better description of the band gaps of the compounds. This resulted in a good agreement with our estimated values in comparison with the reported experimental data, specifically for the ZrSiO_4 and HfSiO_4 compounds. Conversely, for the ZrGeO_4 compound, the calculated electronic band structure shows a direct band gap at the Γ point with the value of 5.79 eV. Furthermore, our evaluated thermal properties that are calculated by using the quasi-harmonic Debye model indicated that the volume variation with temperature is higher in the ZrGeO_4 compound as compared to both the ZrSiO_4 and HfSiO_4 compounds, which is ascribed to the difference between the electron shells of the Si and Ge atoms. Therefore, these results also indicate that while the entropy (S) and enthalpy (U) parameters increase monotonically, the free energy (G), in contrast, decreases monotonically with increasing temperature, respectively. Moreover, the pressure and temperature dependencies of the Debye temperature Θ , thermal expansion coefficient, and heat capacities C_V were also predicted in our study.

Key words: Zircon, hafnon, thermal properties, density of states

INTRODUCTION

The importance of the geological significances and technological applications, among the many possible candidates in the transition metal oxides and their silicates such as zircon (ZrSiO_4) and hafnon

(HfSiO_4) are well known, therefore these compounds have attracted considerable attention in the field of solid-state physics and they constitute a fascinating class of materials for industrial applications. In fact, both the ZrSiO_4 and HfSiO_4 compounds belong to the orthosilicate class of host minerals for the radioactive elements uranium and thorium and therefore, the two compounds have been widely studied in the framework of potential

materials for nuclear waste storage. Conversely, zircon is used as a gemstone because it possesses good optical quality and resistance to chemical attack. Furthermore, due to the chemical homology of Hf and Zr,^{1–5} these materials are expected to have almost identical physical and chemical properties. The ZrSiO₄ and HfSiO₄ compounds in the form of amorphous films are essentially thermodynamically stable in direct contact with Si up to high temperatures. In addition, the ZrSiO₄ and HfSiO₄ compounds are of great practical relevance due to their comparatively large dielectric constant, high band gap, and large breakdown field, which constitute a rich field for fundamental research and technological applications, especially in microelectronic devices such as metal–oxide–semiconductors (MOS) and the MOS field-effect transistors.^{6–9}

As the ZrSiO₄, HfSiO₄, and ZrGeO₄ compounds crystallize at low temperature in the zircon structure, it is of interest to investigate their electronic and thermodynamic properties. In particular, the present study focuses on these three dielectric types of orthosilicates through the thermodynamic parameters and band gap energies. Importantly, the results in our paper provide useful, reliable, and important information about these systems that will be complementary to the experimental data. From a theoretical point of view, several attempts have been carried out to predict the electronic band structure, however, a detailed knowledge is still lacking so far. Recently, with the use of density functional theory (DFT),^{10–19} there have been a number of first-principles studies that focused on the understanding of the mechanisms involved in the bulk electronic properties of these materials. In this regard, considerable research efforts have been dedicated to the study or investigation of the potential dielectric gate materials such as HfSiO₄.^{15,20} Our contribution to the electronic band structures on the ZrSiO₄, HfSiO₄, and ZrGeO₄ compounds using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within the DFT^{21,22} and the modified Becke–Johnson (mBJ) scheme for the band gap correction showed that unlike the ZrSiO₄ and HfSiO₄ compounds, the band gap of the ZrGeO₄ compound is a direct one at the Γ point.

On the other hand, despite the interest in the zircon structure, the thermodynamic properties at present are poorly known. In this study, based on the quasi-harmonic Debye model,²³ the dependencies of the Debye temperature, Grüneisen parameter, heat capacity, and thermal expansion coefficient on the temperature and pressure are explored over the entire pressure range (i.e., from 0 GPa to 25 GPa) and temperature range from 0 K to 1,600 K on the three compounds ZrSiO₄, HfSiO₄, and ZrGeO₄, respectively. It is interesting to note that, although these dielectrics have the same crystal structure, for the thermal properties, they demonstrate some differences in which the ZrSiO₄ and HfSiO₄

compounds have closer volume variation versus temperature than the ZrGeO₄ compound. In addition, it is also observed that the variation of the heat capacities (C_V) versus temperature follows the same trend for all the three studied compounds. At low temperature, up to 300 K, C_V increases rapidly with the increase in temperature and thereafter increases slowly up to 600 K; subsequently, C_V attains the saturation value, which is known as the Dulong–Petit classical limit. To the best of our knowledge, there are no experimental and other theoretical data for comparison with our results so far; hence, the present results are considered as a predictive study for the first time that still awaits an experimental validation by researchers in the future.

This paper is structured as follows: a brief description of the theoretical method and the different parameters used in our calculations is presented in “[Computational Details](#)” section. Through the “[Structural Properties](#)” and “[Thermodynamic Properties](#)” sections, we discuss the ground-state properties of the three selected compounds (ZrGeO₄, ZrSiO₄, and HfSiO₄) as well as discuss the calculated thermal properties corresponding to the compounds, respectively. In contrast, the “[Electronic Properties](#)” section describes the electronic properties of the three compounds based on their electronic density of states (DOSs) and band structure plots. Finally, the results are summarized in the “[Conclusion](#)” section.

COMPUTATIONAL DETAILS

The present work is devoted to investigating the structural, thermal, and electronic properties of the three dielectric materials (i.e., ZrSiO₄, HfSiO₄, and ZrGeO₄ compounds), using the FP-LAPW method²⁴ within the framework of DFT, as implemented in the WIEN2k code,²⁵ where it is considered as an efficient method for the accurate simulations and calculations of the ground state properties of materials.^{26,27} Generally, the exchange–correlation potential was treated by the generalized gradient approximation (GGA) as parameterized by Perdew et al.²⁸ Although the Kohn–Sham DFT is a fast and reliable method to calculate the electronic structure, the excited state properties such as the band gap are severely underestimated for many semiconductors and insulators. Recently, Tran and Blaha^{29,30} proposed an alternative scheme to improve the band gap calculation within the DFT with the mBJ exchange potential. This potential depends on the electron spin-density and its gradient corrections as well as on the density of the kinetic energy of the electrons in the crystal. Basically, we used the new method for the band gap correction where the integrations over the irreducible wedge of the Brillouin zone (BZ) were performed using $4 \times 4 \times 4$ k -points. It is clearly evident that the valence electron states are $4f^{14}5d^26s^24d^25s^2$,

Investigating the Structural, Thermal, and Electronic Properties of the Zircon-Type ZrSiO_4 , ZrGeO_4 and HfSiO_4 Compounds

$3d^{10}4s^24p^2$, $3s^23p^2$, and $2s^22p^4$ for the Hf, Zr, Ge, Si, and O atoms, respectively. Moreover, while the muffin-tin (MT) radius was set to 2 a.u. for all the Hf, Zr, and Ge atoms, the MT radius of 1.8 a.u. and 1.2 a.u. were selected for the Si and O atoms, respectively.

STRUCTURAL PROPERTIES

It is well known that the orthosilicate MSiO_4 ($M = \text{Zr, Hf}$) consists of alternating SiO_4 tetrahedras and MO_8 bipyramids that share edges and corners. In general, at ambient conditions, they present a zircon structure (see Fig. 1) that is a body-centered tetragonal crystal structure (space group $I41/amd$, No. 141). In this structure, each $M = (\text{Hf, Zr})$ atom is bonded to eight O atoms, while each Si (Ge) atom is bonded to four O atoms, so that each O atom is bonded to two $M = \text{Hf, Zr}$ and one Si atoms. Generally, at higher pressure, these compounds stabilize in a scheelite structure with space group $I41/a$, No. 88, and with a Bravais lattice that is also a body-centered tetragonal with the same number of atoms as in the low-pressure phase.

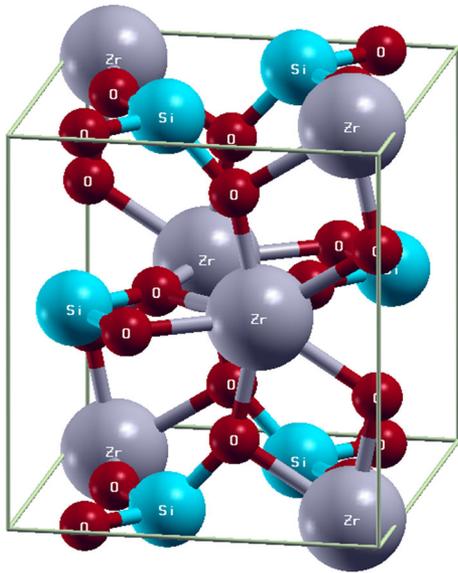


Fig. 1. The crystal structure of zircon.

It is emphasized from a microscopic perspective that it is very essential to understand the solid properties through realization. First of all, we have optimized the internal parameters u and v for the ZrSiO_4 , HfSiO_4 , and ZrGeO_4 compounds in the zircon structure, and an excellent agreement with their corresponding experimental values was observed, as depicted in Table I. In the second step, the total energy was computed around the equilibrium cell volume, V_0 as a function of the unit-cell volume. This is followed by fitting the calculated $E-V$ points to the Birch–Murnaghan equation of the state to predict the derived structural properties, such as the lattice parameters, a and c , bulk modulus B_0 , and its first derivative B'_0 . These calculated equilibrium parameters are illustrated in Table I, side by side with the previous theoretical and experimental data that are available in the scientific literature for the sake of comparison. The obtained lattice constants, a and c , can be seen to be within 1% or 2% of the experimental data,³¹ and they also agree at that percentage level with the results from the previous first-principles studies.^{5,32,33} This is largely sufficient to allow for the further study of the compounds' thermal and electronic properties. In addition, the bulk modulus, B_0 and its derivative, B'_0 (i.e., the pressure derivative) of both the ZrSiO_4 and HfSiO_4 compounds are in compliance with other available data,^{34,35} as demonstrated in Table I, whereas for the ZrGeO_4 material, these values are presented for the first time. Up until now, the experimental and other theoretical bulk modulus values about this promising material (ZrGeO_4) have not been reported, and therefore, our calculated results can provide a useful reference for experimental researchers.

THERMODYNAMIC PROPERTIES

The thermal properties of the materials that are of interest under high pressure and high temperature were evaluated by means of the Gibbs program. The latter is based on the quasi-harmonic Debye model.²³ At the first stage, the calculated equilibrium volume at various temperatures for the three ZrSiO_4 , ZrGeO_4 and HfSiO_4 compounds in the zircon structure have been calculated. The obtained

Table I. The calculated structural parameters in the zircon structure of the ZrSiO_4 , ZrGeO_4 , and HfSiO_4 compounds

	u	v	V (\AA^3)	a (\AA)	c (\AA)	Ref.	B (GPa)	B'
ZrSiO_4	0.06	0.19	134.54	6.66	6.07	GGA	231.80	4.43
	0.06	0.19	126.60	6.54	5.92	9	251 ¹³	–
	0.06	0.20	131.08	6.61	6.00	10	205 ¹⁴	–
ZrGeO_4	0.06	0.18	144.78	6.75	6.35	GGA	202.93	4.69
			140.35	6.69	6.27	11	–	–
HfSiO_4	0.07	0.19	133.92	6.64	6.08	GGA	236.72	4.60
	0.07	0.06	130.42	6.61	5.97	9	260 ¹³	–
	0.19	0.19	128.63	6.57	5.96	12	–	–

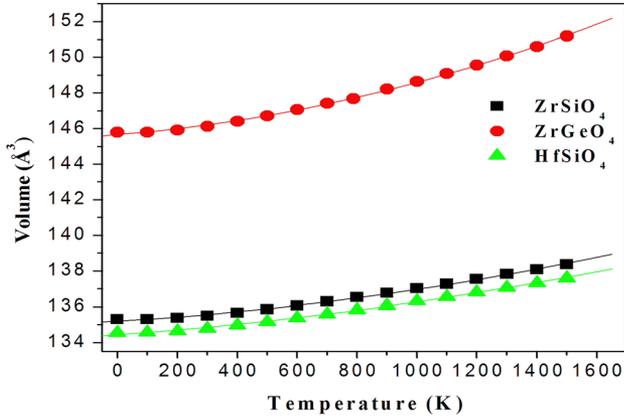


Fig. 2. The calculated equilibrium volume of the three ZrSiO_4 , ZrGeO_4 , and HfSiO_4 compounds at various temperatures.

results are represented in Fig. 2. It can be interpreted from the present calculation that at high temperatures, anharmonic effects play a prominent role. Moreover, it has been observed that in substituting the first pair of cations (Zr with Hf), the trend of the variation of the equilibrium volume with the temperature in the ZrSiO_4 compound is closer to that of the HfSiO_4 compound, which is attributed to the similarity of the physical and chemical properties of the Zr and Hf atoms. On the other hand, in substituting the second pair of cations (Si with Ge), the volume variation with temperature is observed to be higher in the ZrGeO_4 compound than in both the ZrSiO_4 and HfSiO_4 compounds, as can be seen in Fig. 1. This can be explained by the effect of the electron shells of the Si and Ge atoms, where, unlike in the Si atom, the Ge atom has filled up d-states.

In general, the temperature impacts on the bulk modulus, B , are seen over a range of pressures (i.e., from 0 GPa to 20 GPa) for both the ZrSiO_4 and ZrGeO_4 compounds, and specifically up to 25 GPa for the HfSiO_4 compound, as presented in Fig. 3. These curves illustrate that B decreases with enhancing temperature at a specific pressure whereas it increases as long as the pressure rises at a specific temperature. Furthermore, it is also observed that the increasing pressure has an impact on all the compounds, which is similar to the case when the temperature decreases. A consequence of the fact that the influence of the temperature is less significant than the effect of the pressure on the bulk modulus is that we recorded, at zero pressure, the bulk modulus B at nearly a constant at low temperature, whereas B reduces dramatically with the increase of temperature.

The Grüneisen parameter γ describes the phonon-phonon interaction and reflects the volume dependence of the Debye temperature, Θ .³⁶ Placing $\gamma = 0$, we lose information about anharmonicity—that is, we come to the harmonic approximation of the ideal crystal. The values of the Grüneisen parameter, γ , at different temperatures and

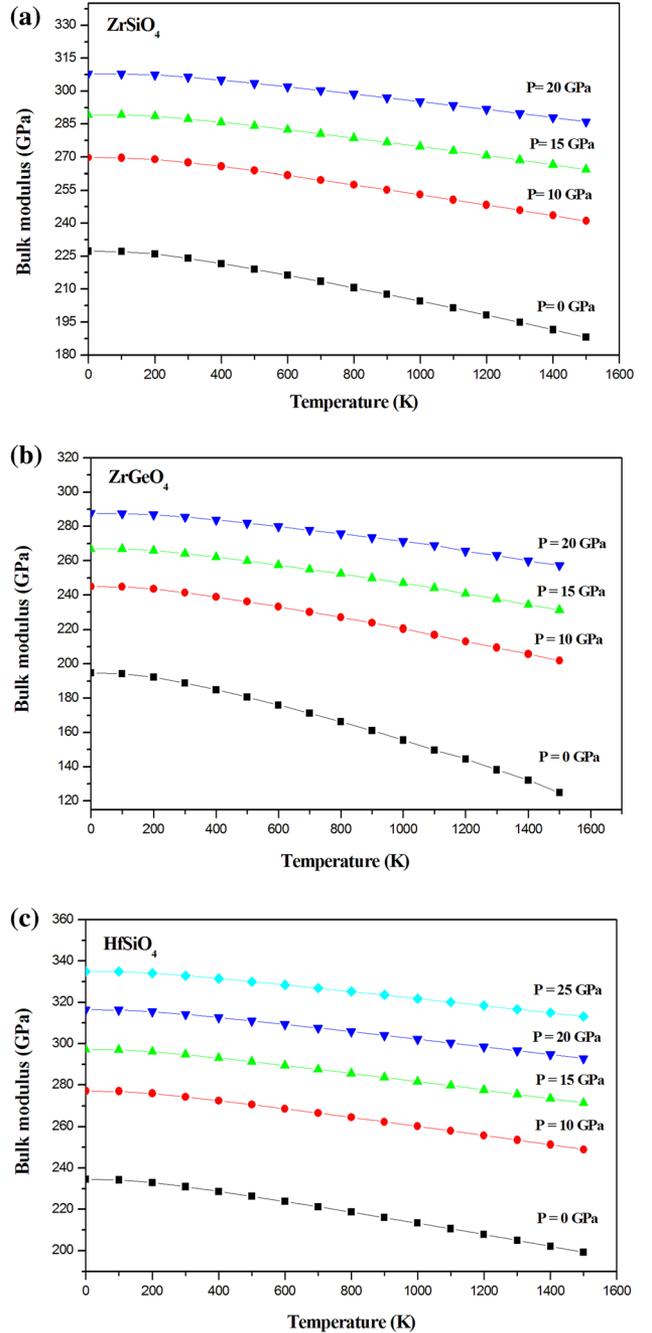


Fig. 3. The temperature-dependent bulk modulus B (in GPa) at different pressures for the (a) ZrSiO_4 , (b) ZrGeO_4 , and (c) HfSiO_4 compounds.

pressures for the three ZrSiO_4 , ZrGeO_4 , and HfSiO_4 compounds, are indicated through Tables II–IV, respectively. The results show that the value of γ increases with T at a specified pressure, while it decreases with P at a given temperature. In the same tables, we list the values of the Debye temperature Θ , which is dependent on the pressure and temperature. From these results, we can infer

Investigating the Structural, Thermal, and Electronic Properties of the Zircon-Type ZrSiO_4 , ZrGeO_4 and HfSiO_4 Compounds

Table II. The Debye temperature Θ (K) and the Grüneisen constant γ of the ZrSiO_4 Compound at temperatures T (K) and pressures P (GPa)

T (K)	P (GPa)	0	10	15	20
0	Θ (K)	912.91	987.00	1018.75	1047.91
	γ	2.07	1.82	1.72	1.65
300	Θ (K)	910.24	985.27	1017.28	1046.63
	γ	2.08	1.82	1.73	1.65
600	Θ (K)	902.23	979.81	1012.51	1042.37
	γ	2.11	1.84	1.74	1.66
1200	Θ (K)	881.60	965.67	1000.31	1031.64
	γ	2.20	1.88	1.78	1.69

Table III. The Debye temperature Θ (K) and the Grüneisen constant γ of the ZrGeO_4 Compound at temperatures T (K) and pressures P (GPa)

T (K)	P (GPa)	0	10	15	20
0	Θ (K)	769.13	854.12	888.19	918.56
	γ	2.56	2.08	1.93	1.80
300	Θ (K)	764.50	851.66	886.23	916.93
	γ	2.59	2.09	1.94	1.81
600	Θ (K)	751.86	844.66	880.53	912.11
	γ	2.68	2.13	1.96	1.83
1200	Θ (K)	717.17	826.86	866.41	900.34
	γ	2.94	2.22	2.02	1.88

Table IV. The Debye temperature Θ (K) and the Grüneisen constant γ of the HfSiO_4 Compound at temperatures T (K) and pressures P (GPa)

T (K)	P (GPa)	0	10	15	20	25
0	Θ (K)	761.33	822.31	848.90	873.54	896.51
	γ	2.08	1.87	1.79	1.72	1.76
300	Θ (K)	758.57	820.39	847.25	872.09	895.22
	γ	2.09	1.87	1.79	1.73	1.66
600	Θ (K)	751.63	815.24	842.70	868.01	891.54
	γ	2.11	1.89	1.81	1.74	1.67
1,200	Θ (K)	734.89	802.94	831.82	858.25	882.65
	γ	2.18	1.93	1.84	1.76	1.70

that the Debye temperature Θ decreases with T at a given pressure. However, the Debye temperatures are almost increasing linearly when the pressure is applied in an increasingly decaying manner. As a consequence, the temperature and pressure dependence of Θ indicate that the thermal vibration frequencies of the atoms in all the studied compounds change with temperature and pressure.

As a very important parameter, the heat capacity of a substance not only provides essential insight into the vibration properties but is also substantial for many applications. The variations of the heat capacities C_V versus temperature at various pressures are elucidated in Fig. 4 for the three ZrSiO_4 , ZrGeO_4 , and HfSiO_4 dielectrics under consideration, respectively.

In a harmonic crystal C_V increases at low temperature and approaches the constant $3R$ value at high temperature, as we can observe from the figures where C_V initially rises rapidly between $T = 0$ K and about $T = 500$ K before starting to saturate. Basically, the value of C_V corresponding to the ZrSiO_4 compound at 300 K is $98 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, which is smaller than $110 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ corresponding to both the ZrGeO_4 and HfSiO_4 compounds.

It is observed that the heat capacities C_V varies according to the Debye T^3 law at lower temperature T , where with the increase of temperature T , C_V would follow the Debye model and becomes close to the Dulong–Petit limit. This indicates that at high temperature, the thermal energy stimulates all the

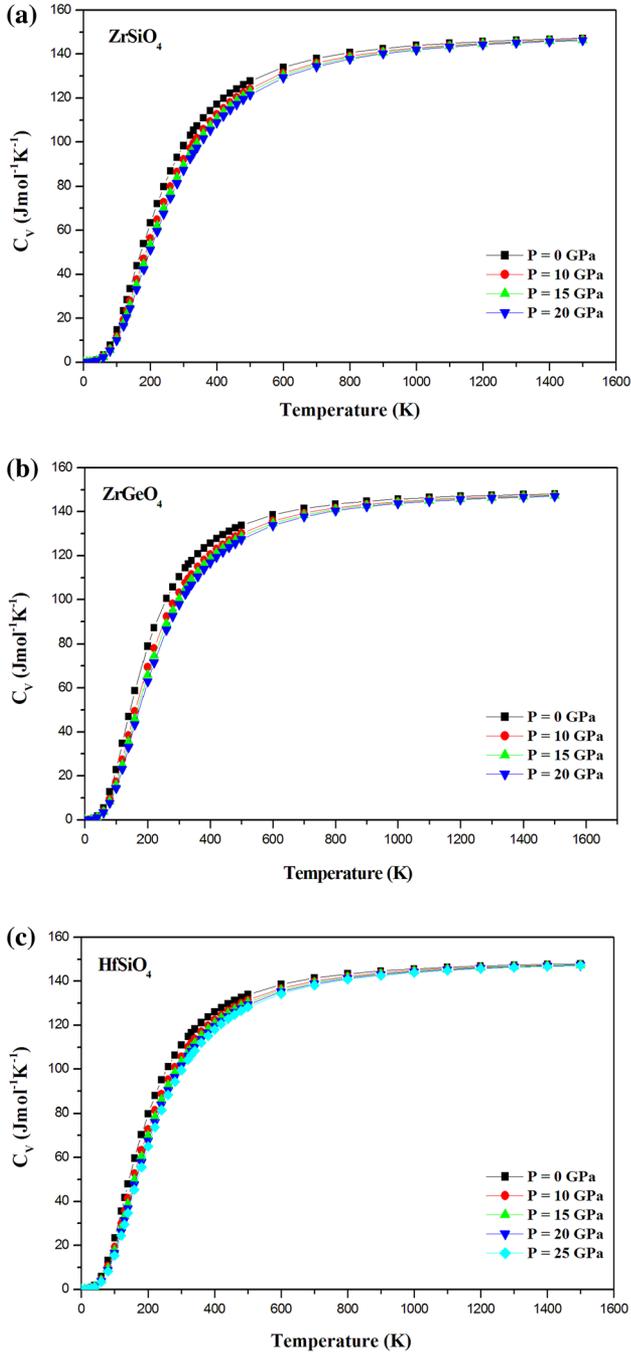


Fig. 4. The temperature-dependent specific heat capacity at constant volume (C_V) and at different pressures for the (a) ZrSiO_4 , (b) ZrGeO_4 , and (c) HfSiO_4 compounds.

phonon modes, which is commonly expected for all solids at high temperatures.³⁷ The clear evidence can be observed from Fig. 4 that temperature and pressure have opposite influences on the heat capacity, and the impact of temperature on heat capacity is more significant as compared to pressure.

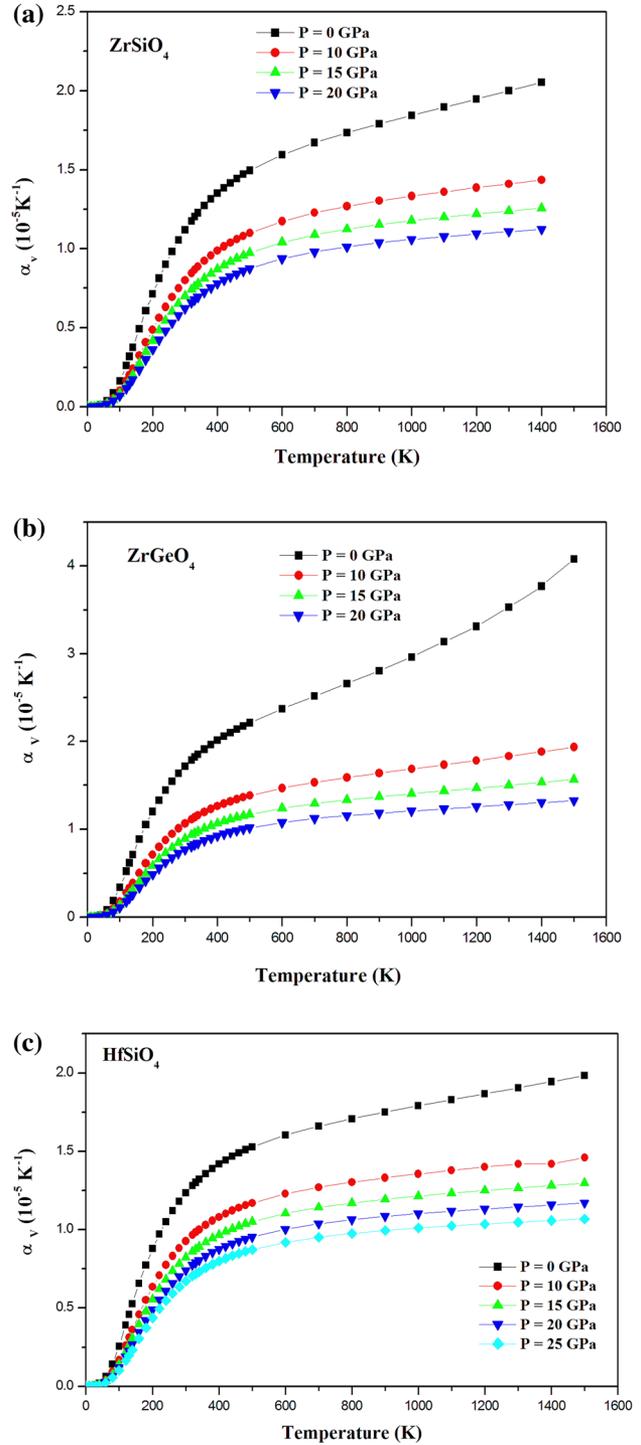


Fig. 5. The temperature-dependent thermal expansion coefficient (α_V) at different pressures for the (a) ZrSiO_4 , (b) ZrGeO_4 , and (c) HfSiO_4 compounds.

Generally, within the quasi-harmonic approximation, the anharmonicity is restricted to the thermal expansion (α_V). In this context, our estimated values as functions of the pressure and temperature of this parameter (α_V) are plotted in Fig. 5 for the three dielectric materials. From these curves, it is clearly

Investigating the Structural, Thermal, and Electronic Properties of the Zircon-Type ZrSiO_4 , ZrGeO_4 and HfSiO_4 Compounds

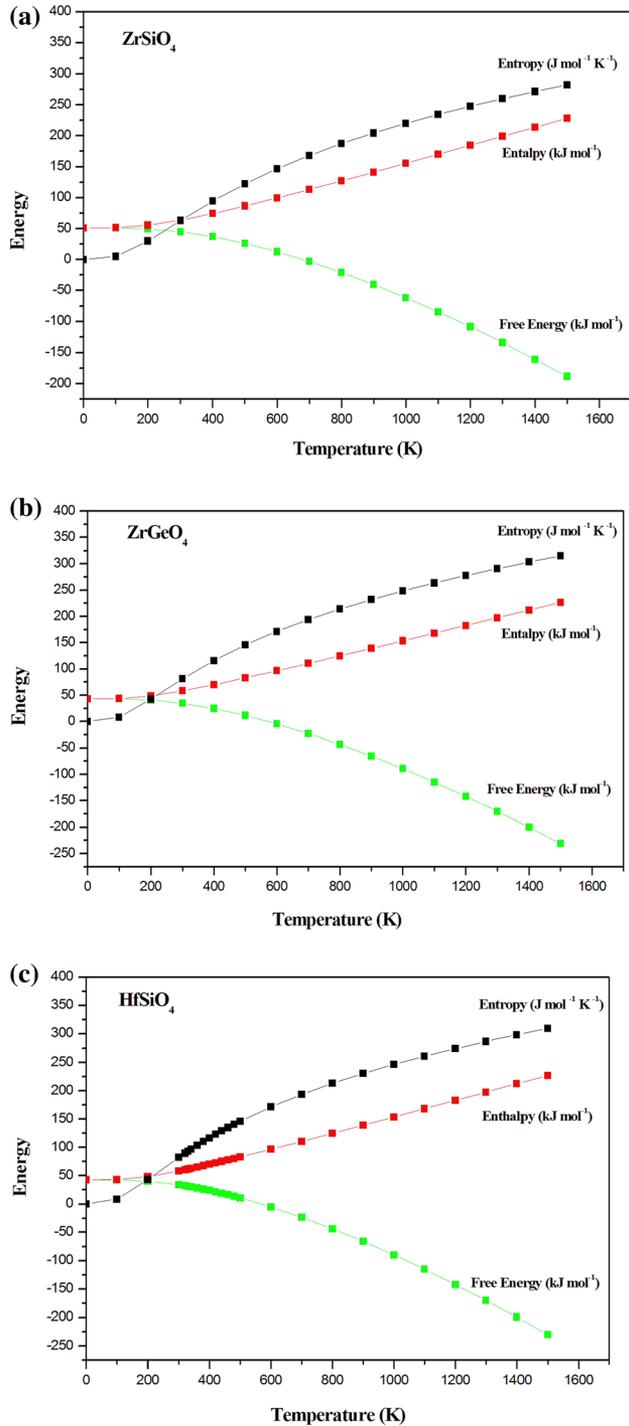


Fig. 6. The calculated different energies (entropy, enthalpy, and free energy) as a function of temperature at pressure $P = 0$ GPa for the (a) ZrSiO_4 , (b) ZrGeO_4 , and (c) HfSiO_4 compounds.

seen that the thermal expansion coefficient α increases rapidly with the temperature at $T < 300$ K under different pressures, and then converges to a nearly constant value at high temperature. In contrast, the thermal expansion coefficient decreases greatly with increasing pressure.

Table V. The calculated values of the free energy (G), enthalpy (U), and entropy (S) at room temperature and at $P = 0$ GPa

	G (kJ mol ⁻¹)	U (kJ mol ⁻¹)	S (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
ZrSiO_4	44.92	63.63	63.11
ZrGeO_4	34.67	58.47	81.36
HfSiO_4	33.90	58.27	82.22

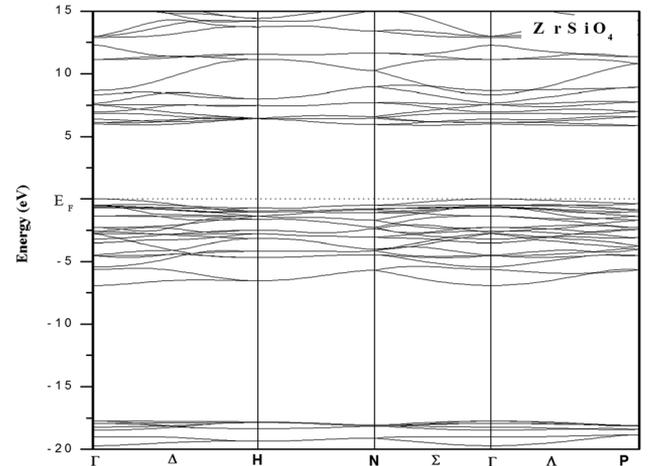


Fig. 7. The calculated electronic band structure of the ZrSiO_4 compound with the GGA including the mBJ exchange potential method.

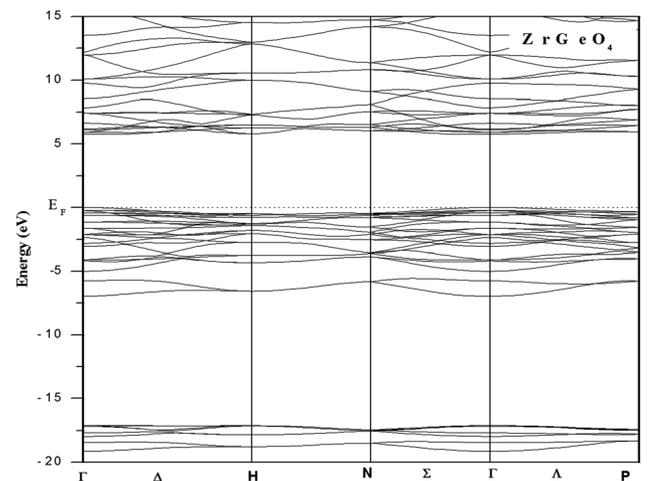


Fig. 8. The calculated electronic band structure of the ZrGeO_4 compound with the GGA including the mBJ exchange potential method.

These results indicate that the anharmonic effects are important at low temperature and high pressure for all the studied ZrSiO_4 , ZrGeO_4 , and HfSiO_4 compounds. Conversely, at 300 K and zero pressure, the volume thermal expansion coefficient, α is

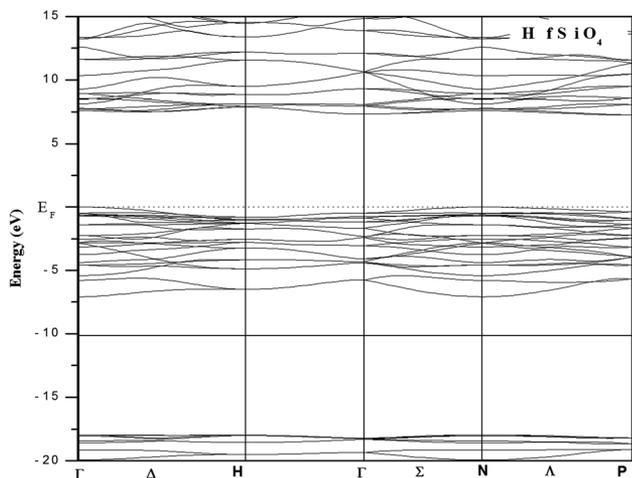


Fig. 9. The calculated electronic band structure of the HfSiO₄ compound with the GGA including the mBJ exchange potential method.

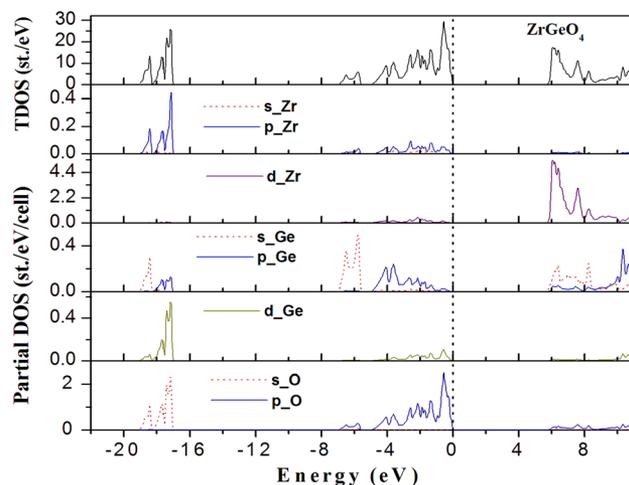


Fig. 11. The calculated total and projected electronic DOS for the ZrGeO₄ compound.

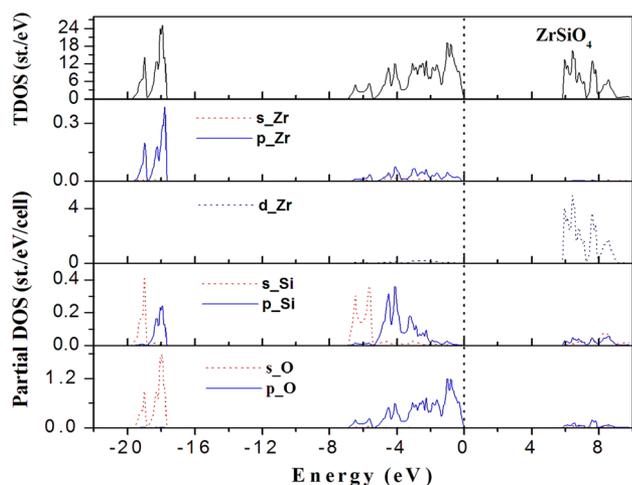


Fig. 10. The calculated total and projected electronic DOS for the ZrSiO₄ compound.

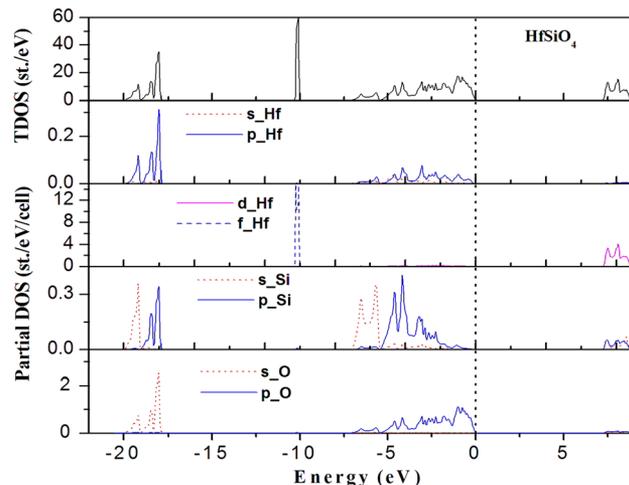


Fig. 12. The calculated total and projected electronic DOS for the HfSiO₄ compound.

observed to be equal to $1.118 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $1.717 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, and $1.234 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ for the ZrSiO₄, ZrGeO₄, and HfSiO₄, compounds, respectively. In addition, these values decrease rapidly when pressure increases to 10 GPa, 15 GPa, 20 GPa, and 25 GPa, respectively.

The plots of entropy (S), enthalpy (U), and free energy (G) as a function of temperature are displayed in Fig. 6, where it can be observed that the entropy and enthalpy increase monotonously with increasing temperature, while the free energy decreases monotonically. The enhancement of entropy induces the disorder and the increase in enthalpy decreases the stability of these compounds. Moreover, it is found that the entropy S increases at a particular pressure P mostly in an exponential trend with the temperature T , where we can also state that the impact of temperature on the entropy, S , is more influential at higher temperatures than at the lower ones. As illustrated in

Table V, at room temperature (300 K and zero pressure), the values of enthalpy, entropy, and free energy are much closer in both the ZrGeO₄ and HfSiO₄ compounds, but are significantly different from those in the ZrSiO₄ crystal.

ELECTRONIC PROPERTIES

For the present investigation, our calculated electronic bands that are predicted by the mBJ exchange potential approach in the zircon structure are very similar apart from the position of the Hf 5f bands, for the three ZrSiO₄, ZrGeO₄, and HfSiO₄ materials, respectively, as presented in Figs. 7–9. Four groups of valence bands in the band structure can be clearly distinguished where three of the lowest bands have a rather small dispersion that indicates weak hybridization. The analysis of our calculated electronic DOS are plotted in

Investigating the Structural, Thermal, and Electronic Properties of the Zircon-Type ZrSiO_4 , ZrGeO_4 and HfSiO_4 Compounds

Table VI. The HVB and the LCB electron energies in eV (in the present work), evaluated with the mBJ exchange potential at the four high-symmetry k -points for the ZrGeO_4 and ZrSiO_4 compounds as compared to other calculations³⁶ performed with the LDA and MBPT (within the GW_0 and $\text{GW}_0\Gamma$ approximations)

k -point	ZrGeO_4 mBJ (eV)	ZrSiO_4 mBJ (eV)	LDA (eV)	GW_0 (eV)	$\text{GW}_0\Gamma$ (eV)
Γ					
HVB	0.00	0.00	0.00	-0.7	-0.5
LCB	5.79	6.00	5.10	+2.1	+2.4
H					
HVB	-0.47	-0.71	-0.7	-0.6	-0.3
LCB	5.81	6.41	5.6	+2.3	+2.4
N					
HVB	-0.45	-0.50	-0.7	-0.7	-0.4
LCB	6.05	5.96	4.9	+2.0	+2.3
P					
HVB	-0.32	-0.38	-0.5	-0.7	-0.4
LCB	5.96	5.88	4.9	+2.0	+2.3

Table VII. The HVB and the LCB electron energies in eV (in the present work), evaluated with the mBJ exchange potential at the four high-symmetry k -points for the HfSiO_4 compound as compared to other calculations³⁶ performed with the LDA and MBPT (within the GW_0 and $\text{GW}_0\Gamma$ approximations)

k -point	HfSiO_4 mBJ (eV)	LDA (eV)	GW_0 (eV)	$\text{GW}_0\Gamma$ (eV)
Γ				
HVB	0.0	0.0	-0.7	0.5
LCB	7.73	5.5	+1.9	+2.2
H				
HVB	-0.77	-0.8	-0.7	-0.5
LCB	7.89	5.9	+2.4	+2.6
N				
HVB	-0.47	-0.6	-0.8	-0.4
LCB	7.33	5.2	+2.1	+2.4
P				
HVB	-0.38	-0.5	-0.8	-0.5
LCB	7.27	5.2	+2.1	+2.4

Figs. 10–12, which demonstrate that the peak at -25.5 eV is related to the Zr 4p states while the O 2s peak is located between -18.0 eV and -16.2 eV. The narrow sub-band observed only in the HfSiO_4 compound at about -10 eV, corresponds to the f -states of the hafnium atom and is well separated from the other bands. In addition, the upper part of the valence sub-band (from -7.5 eV to 0 eV) is mostly due to the 2p-states character of the O atom with some mixing of the Si and Zr orbitals. Conversely, the bottom of the conduction band is composed mostly of the d-states of the Zr atoms in the ZrSiO_4 (or ZrGeO_4) compound and the Hf atoms in the HfSiO_4 compound, respectively. However, an admixture of the O 2p and some of the s-states of the Si and Ge atoms are apparently observed along the conduction band.

Tables VI and VII present our calculated values [i.e., for the highest valence band (HVB) and the lowest conduction band (LCB)] for all the three studied ZrSiO_4 , ZrGeO_4 , and HfSiO_4 materials at the four high-symmetry k -points in the BZ. These results are compared to the theoretical studies of Shaltaf et al.,³⁸ using the many-body perturbation theory (MBPT) within the GW_0 and $\text{GW}_0\Gamma$ approximations. As can be seen, for both the ZrSiO_4 and HfSiO_4 compounds, the top of the valence band, evaluated within the DFT approach with the mBJ exchange potential, is located at the Γ point, while the lowest unoccupied states situated at the points N and P are very close to the energy values. As a consequence, the band structure calculations for both the ZrSiO_4 and HfSiO_4 compounds in the tetragonal zircon structure demonstrate an indirect

band gap with the valence band maximum (VBM) at the Γ point and the conduction band minimum (CBM) at the P point. Conversely, the calculated band structure for the ZrGeO_4 compound shows a direct band gap at the Γ point with the value of 5.79 eV.

The estimated quasi-particle gaps that are presented by Shaltaf et al.³⁸ were found to be 7.6 eV and 8.0 eV within the GW_0 approximation as well as 7.7 eV and 8.1 eV within the $\text{GW}_0\Gamma$ approximation for zircon and hafnion, respectively. However, these values are much larger than those of 4.8 eV for zircon and 5.12 eV for hafnion, respectively, obtained in the DFT-local density approximation (LDA) approach.^{38,39} However, the calculated quasi-particle gaps from the GW_0 approximation and the $\text{GW}_0\Gamma$ approximation for the zircon and hafnion compounds are also significantly larger than the experimental estimations of 6.5 eV–7.0 eV, which are based on the measurements on amorphous $(\text{MO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y$ that are grown on Si.^{40–42} In addition, these experimental data are very close to our calculated DFT–GGA gaps with the mBJ exchange potential of 5.88 eV and 7.27 eV, for both the zircon and hafnion compounds, respectively, as well as with another experimental value of 6 eV that is predicted for the ZrSiO_4 compound.⁴³ Overall, the agreement between theory and experiment is excellent for our calculations, with the mBJ approach within the FP-LAPW method for all the studied dielectric materials.

CONCLUSION

In summary, using the DFT, we have investigated the structural, electronic, and thermodynamic properties of the ZrSiO_4 , ZrGeO_4 , and HfSiO_4 compounds. The ground-state properties [i.e., equilibrium lattice constants (a , b , and c), bulk modulus, B_0 and its first derivative, B'_0] that are achieved from the present investigation are in good agreement with the published theoretical and experimental results. Furthermore, through the quasi-harmonic Debye model, we successfully obtained the pressure and temperature dependence of the bulk modulus B , Debye temperature Θ , the Grüneisen parameter γ , the heat capacity C_V , the entropy S , and the thermal expansion coefficient α of the three dielectric compounds as these parameters are essential for thin film growth. In addition, the comparison of these calculated parameters indicates a good agreement with the other reported theoretical and experimental data.

Finally, for the three materials studied in this work, the results from the analysis of the partial DOSs, together with the electronic band structure plots, are in qualitative agreement with the experimental data. Additionally, the main features of the valence- and conduction-band states near the energy band-gap are well studied with the mBJ exchange potential. We found that both the ZrSiO_4

and HfSiO_4 compounds in the tetragonal zircon structure show an indirect band gap with the VBM at the Γ point and the CBM at the P point, respectively, whereas the calculated band structure for the ZrGeO_4 compound shows a direct band gap at the Γ point. In addition to these general features, four groups of valence bands can be clearly distinguished, where the three lowest bands have a rather small dispersion that indicates a weak hybridization between them and both the upper valence- and lower conduction-band states.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors (Khenata and Bin Omran) extend their sincere appreciations to the Deanship of Scientific Research at King Saud University for its funding this Prolific Research Group (PRG-1437-39).

REFERENCES

- G.D. Wilk, R.M. Wallace, and J.M. Anthony, *J. Appl. Phys.* 89, 5243 (2001).
- G.D. Wilk and R.M. Wallace, *Appl. Phys. Lett.* 74, 2854 (1999).
- G.D. Wilk and R.M. Wallace, *Appl. Phys. Lett.* 76, 112 (2000).
- G.D. Wilk, R.M. Wallace, and J.M. Anthony, *J. Appl. Phys.* 87, 484 (2000).
- J.A. Speer and B.J. Cooper, *Am. Mineral.* 67, 804 (1982).
- J.P. Chang and Y.-S. Lin, *Appl. Phys. Lett.* 79, 3824 (2001).
- J.P. Chang, Y.-S. Lin, S. Berger, A. Kepten, R. Bloom, and S. Levy, *J. Vac. Sci. Technol. B* 19, 2137 (2001).
- J.P. Chang and Y.-S. Lin, *Appl. Phys. Lett.* 79, 3666 (2001).
- B.O. Cho and J.P. Chang, *Appl. Phys. Lett.* 93, 745 (2003).
- K. Parlinski, Z. Li, and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.* 78, 4063 (1997).
- G.M. Rignanese, F. Detraux, X. Gonze, A. Bongiorno, and A. Pasquarello, *Phys. Rev. Lett.* 89, 117601 (2002).
- X. Zhao and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 65, 075105 (2002).
- R.H. French, S.J. Glass, F.S. Ohuchi, Y.N. Xu, and W.Y. Ching, *Phys. Rev. B* 49, 5133 (1994).
- G. Rignanese, F. Detraux, and X. Gonze, *Phys. Rev. B* 64, 134301 (2001).
- G. Rignanese, X. Gonze, and A. Pasquarello, *Phys. Rev. B* 63, 104305 (2001).
- J. Jameson, W. Harrison, and P. Griffin, *J. Appl. Phys.* 90, 4570 (2001).
- B. Kralik, E.K. Chang, and S.G. Louie, *Phys. Rev. B* 57, 7027 (1998).
- X. Zhao and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 65, 233106 (2002).
- V. Fiorentini and G. Gulleri, *Phys. Rev. Lett.* 89, 266101 (2002).
- P. Crocombette, *Phys. Chem. Miner.* 27, 138 (1999).
- P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- M.A. Blanco, E. Francisco, and V. Luana, *Comput. Phys. Commun.* 158, 57 (2004).
- D. Singh and L. Nordstrom, *Plane Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, 2nd ed. (New York: Springer, 2006).
- P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, ed. by K. Schwarz (Techn. Universität, Wien, 2001).
- K.M. Wong, S.M. Alay-e-Abbas, A. Shaikat, Y. Fang, and Y. Lei, *J. Appl. Phys.* 113, 014304 (2013).
- K.M. Wong, S.M. Alay-e-Abbas, Y. Fang, A. Shaikat, and Y. Lei, *J. Appl. Phys.* 114, 034901 (2013).

Investigating the Structural, Thermal, and Electronic Properties of the Zircon-Type ZrSiO_4 , ZrGeO_4 and HfSiO_4 Compounds

28. J.P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
29. F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
30. F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 83, 235118 (2011).
31. G.M. Rignanese, X. Gonze, J. Gyuchang, C. Kyeongjae, and P. Alfredo, *Phys. Rev. B* 69, 184301 (2004).
32. Z. Mursic, T. Vogt, H. Boysen, and F. Frey, *J. Appl. Crystallogr.* 25, 519 (1992).
33. M. Hirano, H. Morikawa, M. Inagaki, and M. Toyoda, *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 1915 (2002).
34. S.L. Chaplot, L. Pintschovius, N. Choudhury, and R. Mittal, *Phys. Rev. B* 73, 94308 (2006).
35. S. Ono, Y. Tange, I. Katayama, and T. Kikegawa, *Am. Mineral.* 89, 185 (2004).
36. D.S. Kim, H.L. Smith, J.L. Niedziela, C.W. Li, D.L. Abernathy, and B. Fultz, *Phys. Rev. B* 91, 014307 (2015).
37. F.H.J. Hou, F.J. Kong, J.W. Yang, L.H. Xie, and S.X. Yang, *Phys. Scr.* 89, 065703 (2014).
38. R. Shaltaf, T. Rangel, M. Grüning, X. Gonze, G.M. Rignanese, and D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* 79, 195101 (2009).
39. R. Puthenkovilakam, E.A. Carter, and J.P. Chang, *Phys. Rev. B* 69, 155329 (2004).
40. C. Krug and G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. A* 22, 1301 (2004).
41. G.B. Rayner, J.D. Kang, Y. Zhang, and G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. B* 20, 1748 (2002).
42. H. Kato, T. Nango, T. Miyagawa, T. Katagiri, K.S. Seol, and Y. Ohki, *J. Appl. Phys.* 92, 1106 (2002).
43. J. Robertson, *J. Vac. Sci. Technol. B* 18, 1785 (2000).

Résumé

Dans cette étude, nous présentons les propriétés structurales, thermiques et électroniques de certains importants matériaux diélectriques orthosilicates, tels que $ZrSiO_4$, $ZrGeO_4$ et $HfSiO_4$, ces composés ont été étudiés théoriquement avec l'utilisation de la méthode de premier principe. Nous attribuons l'application du potentiel Becke-Johnson modifié, qui est essentiellement une amélioration du potentiel d'échange et de corrélation. Cela a abouti à un bon accord avec nos valeurs estimées en comparaison avec les données expérimentales rapportées, en particulier pour $ZrSiO_4$ et $HfSiO_4$. À l'inverse pour le composé $ZrGeO_4$, la structure de bande calculée montre un gap d'énergie directe au point γ . En outre, nos propriétés thermiques évaluées par le modèle quasi-harmonique de Debye indique que la variation de volume avec la température est plus élevée dans le composé $ZrGeO_4$ par rapport au composés $ZrSiO_4$ et $HfSiO_4$ qui est attribué à la différence entre l'atome de Si et l'atome de Ge.

Abstract

In the present study, the structural, thermal, and electronic properties of some important orthosilicate dielectrics, such as the $ZrSiO_4$, $ZrGeO_4$, and $HfSiO_4$ compounds, have been investigated theoretically with the use of first-principle calculations. We attribute the application of the modified Becke-Johnson exchange potential, which is basically an improvement over the exchange-correlation functional, for a better description of the band gaps of the compounds. This resulted in a good agreement with our estimated values in comparison with the reported experimental data, specifically for the $ZrSiO_4$, and $HfSiO_4$ compounds. Conversely, for the $ZrGeO_4$ compound, the calculated electronic band structure shows a direct band gap at the γ . Furthermore, our evaluated thermal properties that are calculated by using the quasi-harmonic Debye model indicated that the volume variation with temperature is higher in the $ZrGeO_4$ compound as compared to both the $ZrSiO_4$ and $HfSiO_4$ compounds, which is ascribed to the difference between the electron shells of the Si and Ge atoms.

ملخص

في هذه الدراسة نقدم الخصائص البنيوية، الحرارية و الإلكترونية لبعض العوازل الهامة مثل $ZrSiO_4$, $ZrGeO_4$; $HfSiO_4$ وقد تم التحقق من النتائج باستخدام نظرية دالية الكثافة الإلكترونية DFT الى نظرية الكمونات الكلية والأمواج السطحية المستوية FP-LAPW مع استعمال تقريب طاقة التبادل و الارتباط EXC في اطار تقريب التدرج المعمم GGA والمصحح بتقريب mBz وادى تحليل النتائج البنيوية والإلكترونية الى اتفاق جيد مع القيم المقدرة لدينا مقارنة مع النتائج التجريبية إضافة الى ذلك الخواص الحرارية ثم حسابها باستخدام البرنامج Gibbs الذي يعتمد على النموذج التوافقي Debye وقد تحصلنا على نتائج مرضية لكل المركبات المختارة للدراسة.