

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة محمد البشير الابراهيمي - برج بوعريريج

UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI – BORDJ BOUARRERIDJ
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière



Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de master
Filière : Physique
Spécialité : Physique des Matériaux

Thème

Étude des propriétés physiques des oxydes
métalliques ZnO et MgO par le calcul Ab
into

Présenté Par :

Reggab Rym

Date de soutenance : 02/07/2023

Jury de soutenance :

Président : Akmom Khemisti MCB Univ BBA
Encadreur : Moula Baghdadi MCB Univ BBA
Examineur : Benchiheb Nadjet MCB Univ BBA

Année universitaire 2022/2023

REMERCIEMENTS

Je remercie Dieu de m'avoir donné l'énergie, la santé et la patience pour terminer ce mémoire.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma plus profonde reconnaissance, et mes plus vifs remerciements à Dr MOULA BAGHDADI, qui m'a apporté tout au long de ce travail, le précieux soutien, de son expérience, sa patience et ses conseils m'ont permis de mener à bien ce modeste travail...

Mes remerciements sont adressés également à tous les enseignants de département de sciences de la matière à l'université Mohamed El Bachir L'Ibrahim -Bordj Bou Arreridj, qui ont contribué à mes formations.

Mes remerciements aux membres de jury qui m'ont consacrés un peu de leurs temps précieux pour juger ce modeste travail.

J'ai remercié enfin les membres de ma famille et mes amies pour leur présence à mes côtés dans tous les moments.



Dédicace

A ma très chère mère *Quoi que je fasse ou que je dis, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.*

A mon très cher père *Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.*

A mes chers frères *Oussama et Sakim* **masseur** *Imane la femme de mon frère* *Abir* **et ma nièce** *Iline* **Puisse dieu vous donne santé, bonheur, courage et surtout réussite.**

A mes meilleures amies *Marina Marwa Meriem Koka Sanane Ayvovh Sana Sadil.*



RYM.

Sommaire

Introduction Général -----	1
Chapitre I: Bases théoriques	
I. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)-----	3
I.1. Introduction-----	3
I.2. Equation de Schrödinger-----	3
I.3. L'Approximation de Born-Oppenheimer-----	3
I.4. Approximation de Hartree-----	4
I.5. L'Approximation de Hartree-Fock-----	4
I.6. La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)-----	5
I.6.a. Principe de base-----	5
I.6.b. Théorème de Hohenberg et Kohn-----	5
Équations de Kohn-Sham-----	6
I.6.c. Potentiel d'échange et de corrélation-----	6
Approximation de la Densité Locale (LDA)-----	6
Approximation Gradient Généralisé (GGA)-----	7
II. Les Pseudo-potentiels-----	7
II.1. Introduction-----	7
II.2. Théorème de Bloch-----	8
II.3. La méthode du pseudo potentiel-----	8
Conclusion.....	8
Références -----	10
Chapitre II : Les oxydes métalliques	
I. Introduction-----	11
II. Généralités sur les Oxydes métalliques-----	11
III. Propriétés physico-chimiques des Oxydes métalliques-----	12
III.1. Les propriétés structurales-----	12
III.2. Les propriétés électroniques-----	12
III.3. Les propriétés magnétiques-----	13
III.4. Les propriétés optiques-----	14

<i>III.5. Les propriétés chimiques</i> -----	14
<i>IV. Les applications des Oxydes métalliques</i> -----	15
<i>V. Propriétés physiques de ZnO</i> -----	15
<i>V.1. Propriétés structurales</i> -----	15
<i>V.2. Propriétés optiques</i> -----	17
<i>V.3. Propriétés électriques</i> -----	17
<i>V.4. Propriétés chimiques</i> -----	18
<i>VI. Propriétés physiques de MgO</i> -----	19
<i>VI.1. Propriétés structurales</i> -----	19
<i>VI.2. Propriétés optiques</i> -----	19
<i>VI.3. Propriétés électroniques</i> -----	21
<i>Conclusion</i>	21
<i>Références</i> -----	23
 <i>Chapitre III : Etude des propriétés physiques de ZnO et MgO</i>	
<i>I. Introduction</i> -----	26
<i>II. Description du code de calcul (SIESTA)</i> -----	26
<i>II.1. Généralités sur SIESTA</i> -----	26
<i>II.2. Caractéristiques de code SIESTA</i> -----	26
<i>II.3. Exécution de code SIESTA</i> -----	27
<i>II.4. Fichier de données d'entrées (FDF)</i> -----	28
<i>II.5. Le fichier out</i> -----	28
<i>III. Propriétés physiques du ZnO et MgO</i> -----	29
<i>III.1. Introduction</i> -----	29
<i>III.2. Oxyde de Zinc ZnO</i> -----	30
<i>III.2.1. Les tests de convergences</i> -----	30
<i>III.2.1.1. Le rayon de coupure (Meshcutoff)</i> -----	30
<i>III.2.1.2. Le nombre de points K</i> -----	31
<i>III.2.2. Les propriétés structurales</i> -----	31
<i>III.2.3 Les propriétés électroniques</i> -----	32
<i>III.2.3.1. Densités d'états électroniques (DOS)</i> -----	32
<i>III.2.4 Les propriétés magnétiques</i> -----	33

<i>III.3.Oxyde de magnésium MgO</i>	34
<i>III.3.1.Les tests de convergences</i>	34
<i>III.3.1.1. Le rayon de coupure (Meshcutoff)</i>	34
<i>III.3.1.2. Le nombre de points K</i>	35
<i>III.3.2. Les propriétés structurales</i>	36
<i>III.3.3 Les propriétés électroniques</i>	36
<i>III.3.4 Les propriétés magnétiques</i>	37
<i>Conclusion</i>	39
<i>Références</i>	40
<i>Conclusion générale</i>	41
<i>Résumé</i>	

Introduction générale

Les métaux sont une classe de matériaux qui jouent un rôle fondamental dans notre société depuis des milliers d'années. Leur importance réside dans leurs propriétés uniques qui les distinguent des autres matériaux. Les métaux sont utilisés dans une vaste gamme d'applications, allant des infrastructures de construction aux technologies de pointe, en passant par les domaines de l'énergie, de l'électronique, de l'aérospatiale et bien d'autres. De plus, les oxydes métalliques, formés par la liaison du métal avec de l'oxygène, constituent une classe de composés chimiques essentiels dans de nombreuses applications, offrant des propriétés spécifiques et des fonctionnalités uniques.

Les oxydes métalliques constituent une classe importante de matériaux présents dans de nombreuses applications industrielles et technologiques. Les oxydes métalliques possèdent des propriétés physiques et chimiques uniques qui les rendent polyvalents et précieux dans différents domaines. Un aspect important des oxydes métalliques est leur stabilité chimique. En raison de la forte affinité entre les métaux et l'oxygène, ces composés sont souvent résistants à la corrosion, ce qui les rend adaptés aux environnements agressifs. Cette propriété les rend utiles dans les revêtements anticorrosion, les matériaux de construction, les catalyseurs et les composants électroniques.

Dans ce travail, nous proposons de faire une étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de quelques oxydes métalliques, ZnO et MgO. Nous avons choisi de simuler ces propriétés physiques en utilisant le code SIESTA.

SIESTA est un code de calcul ab initio puissant et polyvalent utilisé pour étudier les propriétés électroniques et structurales des systèmes atomiques et moléculaires. Il est largement utilisé dans la recherche scientifique pour obtenir des informations précieuses sur les matériaux et les systèmes étudiés.

Pour réaliser ce travail, nous l'avons divisé en trois chapitres :

- ❖ Dans le premier chapitre, on évoquera un aperçu théorique sur le problème et les différentes approximations utilisées dans le but de simplifier son traitement. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sera dans ce cadre décrite et développée.
- ❖ Dans le deuxième chapitre, nous concentrons sur les oxydes métalliques, en mettant l'accent sur les propriétés physiques et les applications spécifiques du ZnO (oxyde de zinc) et du MgO (oxyde de magnésium).
- ❖ Dans le troisième chapitre, nous abordons le code de calcul utilisé, en particulier le code SIESTA, ainsi que les résultats des simulations des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des oxydes métalliques ZnO et MgO.

Finalement, nous terminons notre travail par une conclusion générale.

Chapitre I

Bases théoriques

Chapitre I : Bases théoriques

I. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une approche théorique largement utilisée en physique et en chimie. Son développement remonte aux travaux pionniers de Thomas, Fermi, Hohenberg, Kohn et Sham. Initialement proposée par Thomas et Fermi dans les années 1920, la DFT a été pleinement développée dans les années 1960 grâce aux contributions de Hohenberg et Kohn d'une part, et Kohn et Sham d'autre part.

On peut dire que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est la méthode la plus efficace pour le calcul de la structure électronique d'une substance. La théorie DFT permet la prédiction de nombreuses propriétés chimiques et physiques. La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT est une méthode *ab initio* pour reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique.

I.2. Équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger [1] est l'équation de base de la théorie quantique. L'étude de cette équation joue un rôle exceptionnellement important dans la physique moderne, Elle s'écrit sous la forme :

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

Où :

H est l'Hamiltonien, ψ la fonction d'onde et E l'énergie totale du système.

I.3. L'Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [2] consiste essentiellement à traiter séparément les particules légères (électrons de masse m), et les particules lourdes (noyaux de masse M).

Du fait de la différence de masse de l'électron et celle du noyau (les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons). Il est difficile de séparer le mouvement de ce dernier du mouvement des électrons, on peut négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons.

L'équation de Schrödinger pour un système tel qu'une molécule implique des fonctions d'onde dépendant des coordonnées nucléaires et électroniques. En se basant sur l'approximation de

Born-Oppenheimer, on peut séparer les équations dynamiques en deux parties : électronique d'une part, nucléaire (rotation et vibration) d'autre part.

I.4. Approximation de Hartree

En 1928 Hartree fut le premier à proposer l'hypothèse de champ moyen [3]. Chaque électron se déplace dans un potentiel effectif créé par les noyaux et les autres électrons. Hartree propose de remplacer la fonction d'onde totale $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots \dots \vec{r}_N)$ par le produit direct de la fonction d'onde d'une seule particule.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots \dots \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\psi_3(\vec{r}_3) \dots \dots \dots \psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{I.2})$$

Chaque fonction d'onde à une particule est alors solution de l'équation de Schrödinger mono-électronique :

$$H = \sum_{i=1}^N h_i \quad (\text{I.3})$$

h_i : L'Hamiltonien mono-électronique

$$h_i = -\frac{\hbar}{2m_i} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.4})$$

Le potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$ est la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_N(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \quad (\text{I.5})$$

$V_N(\mathbf{r})$: Le potentiel dû aux noyaux.

$V_H(\mathbf{r})$: Le potentiel de Hartree.

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger. On trouve :

$$-\frac{\hbar}{2m_i} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\mathbf{r})\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.6})$$

I.5. L'Approximation de Hartree-Fock

L'approximation Hartree-Fock a eu une longue et distinguée histoire en physique atomique et, au cours de la dernière décennie, elle a été largement appliquée en physique nucléaire [3].

Les interactions de l'échange et la corrélation manquent dans l'approximation de Hartree. L'approximation de Hartree-Fock est introduite afin de prendre en compte le spin des électrons pour résoudre l'équation de Schrödinger en utilisant le principe variationnel dans lequel, la fonction d'onde approchée est rédigée sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{pmatrix} \quad (\text{I.7})$$

$\psi_n(\vec{r}_n)$ est la spin-orbitale, \vec{r}_n les coordonnées d'espace et N Le nombre d'électrons.

Du point de vue numérique, le calcul du déterminant de Slater est très lourd et assez compliqué. L'introduction de la méthode de la fonctionnelle de densité simplifie donc grandement les calculs.

I.6. La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.6.a. Principe de base

Une théorie de chimie physique récente, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [5]. Le principe de cette théorie [6] est basé sur les propriétés électroniques d'un système d'électrons en interaction peuvent être décrites en terme d'un fonctionnelle de la densité électronique, en vertu de ce principe on peut déduire la distribution spatiale de la densité électronique. C'est une théorie considérablement développée pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes Post HF.

I.6.b. Théorème de Hohenberg et Kohn

Le principe de la DFT est fondé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [7].

Théorème 1 :

Lorsque N électrons d'un système de particules interagissent dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, le potentiel est déterminé exclusivement lorsque la densité ρ_r de la particule est à son état fondamental. L'énergie totale E peut être exprimée de la manière suivante :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.8})$$

F_{HK} Présente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn qui ne dépend pas du système étudié. Tel que :

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.9})$$

Théorème 2:

Ce théorème démontre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho(\mathbf{r})]$ atteint son minimum lorsque n'importe quelle densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental :

$$E_{fond}[\rho(\mathbf{r})] = \min E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.10})$$

❖ Équations de Kohn-Sham

Les équations de Kohn-Sham fournissent une méthode pour trouver l'énergie exacte et la densité de l'état fondamental du problème à plusieurs corps en utilisant des méthodes standard des particules indépendantes [9].

Le principe de l'équation de Kohn-Sham consiste à substituer la répulsion électronique réelle par l'utilisation d'un système fictif d'électrons non interactifs. Il est principalement appliqué aux fonctions d'onde dans le but d'obtenir la densité électronique. De sorte La densité de charge électronique s'exprime en fonction des fonctions d'ondes comme suit :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i|^2 \quad (\text{I.11})$$

La densité du système sans interaction est aussi celle de Hohenberg-Kohn

$$\rho_{sl} = \rho_{H-K}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.12})$$

L'équation de Schrödinger est réécrite de la manière suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} + v(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = E_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.13})$$

Avec :

$$v(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) \quad (\text{I.14})$$

Où $v(\mathbf{r})$ est le potentiel effectif, V_{ext} décrit l'interaction coulombienne électrons-noyaux et noyaux-noyaux, v_{xc} représente l'effet de l'échange et de corrélation et v_H est le potentiel de Hartree (interactions coulombiennes classiques entre les électrons).

I.6.c. Potentiel d'échange et de corrélation

❖ Approximation de la Densité Locale (LDA)

Khon et Sham notent que les solides peuvent être considérés comme proches de la limite du gaz d'électrons homogène, Par conséquent, cette approximation était basée sur le modèle de gaz homogène d'électrons [9]. L'énergie d'échange-corrélation s'écrit dans ce cas comme suit :

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \int \mathcal{E}_{XC}(X) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

\mathcal{E}_{XC} : Le potentiel d'échange-corrélation pour un électron d'un gaz homogène.

La LDA décrit seulement l'état fondamental et non les états excités. Il est considéré comme étant la plus adaptée aux systèmes périodiques fortement liés.

❖ Approximation Gradient Généralisé (GGA)

Cette approximation est proposée afin de corriger la densité locale LDA actuellement utilisée en introduisant une amélioration en prenant en compte l'évolution de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ à travers le gradient $\nabla\rho(\mathbf{r})$ [11].

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \int \nabla(\rho), \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$\nabla\rho(\mathbf{r})$: exprime le gradient de densité électronique

II. Les Pseudo-potentiels

II.1. Introduction

Pendant les trentaines du siècle précédent, Fermi a introduit la notion de Pseudo-potentiel. Il est utilisé comme approximation pour la description simplifiée des systèmes complexes.

Il est bien connu que la plupart des propriétés physiques des solides dépendent essentiellement des électrons de valence. Et à partir de là, le concept de base de Pseudo-potentiel est l'approximation du noyau gelé qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique adjacente.

Les fonctions de pseudo-onde sont utilisées pour remplacer les électrons du cœur dans cette approximation, ainsi que le potentiel ionique fort. Ce pseudo potentiel plus faible agit sur un ensemble de fonctions de pseudo-onde plutôt que sur l'onde de valence réelle [12].

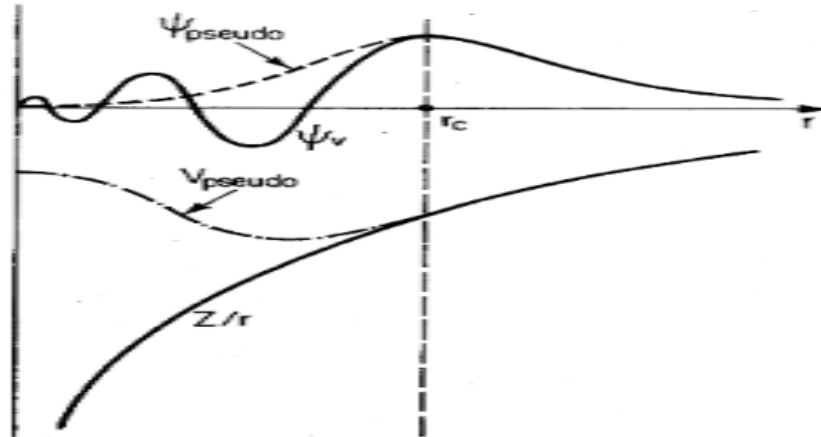


Figure I.1: Illustration schématique de tous les électrons (traits pleins) et Potentiels de pseudo électrons (lignes pointillées) et leurs fonctions d'onde correspondantes [12].

II.2. Théorème de Bloch

La théorie de Bloch est l'une des pierres angulaires de la physique de la matière condensée [13]. Le Théorème de Bloch énonce que les électrons dans un potentiel périodique ont des fonctions d'onde et des énergies qui sont périodiques dans l'espace des vecteurs d'onde jusqu'à un déphasage constant entre des vecteurs de réseau réciproques voisins. La fonction d'onde dans le théorème de Bloch décrit les ramifications mathématiques de la Périodicité :

$$\psi_{n,k}(r) = e^{ik \cdot r} U_n(r)$$

Cette la fonction est périodique sur le réseau cristallin, c'est-à-dire :

$$U_n(r)$$

$$U_n(r) = U_n(r - R)$$

Ici, l'indice n fait référence à la bande d'énergie, le vecteur d'onde k est lié à la direction du mouvement de l'électron, r est la position dans le cristal et R est l'emplacement d'un site atomique [14].

II.3. La méthode du pseudo potentiel

Dans la méthode du pseudo potentiel, seuls les électrons de valence sont traités par DFT. L'effet des électrons du noyau et du noyau est condensé dans un pseudo potentiel, qui est

construit à l'aide de schémas à tous les électrons. Le noyau disparaît. En principe, le pseudo potentiel doit être construit séparément pour chaque matériau étudié. En pratique, il s'avère que le pseudo potentiel d'un atome spécifique peut être utilisé pour une large gamme de matériaux. Cependant, la méthode du pseudo potentiel avec un ensemble de base d'ondes planes n'est pas aussi bien adaptée aux matériaux avec des électrons ou surtout localisés proches de l'énergie de Fermi [15].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la notion du pseudo potentiel.

Références

- [1] F.A. Berezin, M. Shubin ,The Schrödinger Equation,Center for Optimization and Mathematical Modelling, article,Institute of New Technologies, Moscow, U.S.S.R,1991.
- [2] André martinez ,Journées Équations aux dérivées partielles, p. 1-4., 1988
- [3] Hamadouche Amira, Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés nanométriques,mémoire ,Université bordj bou arrerdj, 2021.
- [5] Guilhem Bourrie ,les sols au coeur de la zone critique, Académie d'agriculture de France 3,2018.
- [6] Hasni Wassila,Le Multiferroïsme dans Les Pérovskites À Base Des Terres Rares : Étude De Premier Principe , thèse, 2016 .
- [7] P. Hohenberg and W .Kohn, Inhomogeneous Electron Gas.,University of California at San Diego, La Jolla, California, 1964 .
- [9] Reiner M.Dreizler, Eberhard K.U.Gross, density functional theory, livre, 2012.
- [10] Ferahtia Samia<<Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques semi-conducteurs dans des phases structurales différentes>> ,thèse ,Université Mohamed Khider Biskra ,2016 .
- [11] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys. Rev. Lett. 77 (18) ,Pages 3865-3868,1996.
- [12] M.C. Payne,et al, Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients ,Rev. Mod. Phys, (1992).
- [13] Zhesen Yang Kavli,Institute for Theoretical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China 2020.
- [14] Fouad Sabry,these, Méta matériau ,2022, p365.
- [15] Martin Schlipf Heyd-Scuseria-Ernzerhof Screened-exchange Hybrid Functional for Complex Materials, 2013.

Chapitre II

Les oxydes métalliques

Chapitre II : Les oxydes métalliques

I. Introduction

Le progrès technologique récent dans l'électronique, la production d'énergie, les catalyseurs, etc... n'est qu'un résultat des applications des oxydes métalliques. Ces oxydes jouent un rôle de plus en plus important du fait de leurs propriétés intrinsèques (électroniques, magnétiques, optiques...). Ils sont caractérisés en général par une grande stabilité chimique et thermique sous diverses conditions (pression, température), une conductivité électrique élevée, une transmission optique excellente, une forte absorption des rayons ultraviolets (UV) et une large bande interdite.

Dans ce chapitre sera consacrée à l'étude de la structure cristalline, les principales propriétés physico-chimiques et les applications des oxydes métalliques.

II. Généralité sur les oxydes métalliques

Un métal est un corps simple caractérisé par sa brillance spéciale (dite métallique), sa ductilité, sa malléabilité, et sa bonne conductibilité de la chaleur et de l'électricité [1].

L'oxygène réagit avec la plupart des métaux, s'oxyde et devient un oxyde métallique.



Un oxyde métallique en générale est un corps constitué d'atomes métalliques et d'atomes D'oxygène. Les oxydes métalliques sont classés en deux grandes catégories : oxydes métalliques simples sont constitués par un métal comme : MgO, ZnO... et oxydes métalliques mixtes sont constitués par deux ou plusieurs métaux comme: BaTiO3.

Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques (tableau 1). La première concerne les types P (conduction par trous). Les oxydes métalliques sont généralement considérés comme relativement instables. Une deuxième catégorie d'oxydes métalliques, appelée type N (conduction par électrons), est connue pour être relativement stable [2].

Tableau II.1. Liste des principaux oxydes métalliques. [2]

Oxyde métallique de type n	Oxyde métallique de type p
SnO ₂	NiO
WO ₃	PdO
ZnO	La ₂ O ₃
TiO ₂	TeO ₂
In ₂ O ₃	Ag ₂ O
Ta ₂ O ₅	BaTiO ₃

III. Propriétés physico-chimiques des oxydes métalliques

III.1. Les propriétés structurales

Les oxydes métalliques possèdent des propriétés structurales spécifiques qui découlent de l'arrangement des atomes ou ions dans leur réseau cristallin. Leur structure cristalline peut varier, adoptant différentes formes telles que cubique, hexagonale ou tétragonale. Cette structure cristalline est déterminée par la symétrie et la disposition des atomes ou ions dans le matériau [3].

Certains oxydes métalliques ont la particularité de présenter un agencement compact de leurs atomes ou ions, favorisant un contact étroit entre les particules et entraînant une densité élevée du matériau. Les liaisons ioniques jouent un rôle essentiel dans ces oxydes, où les ions oxygène ont tendance à capter des électrons des atomes métalliques, générant ainsi des cations métalliques et des anions oxyde. Cette interaction ionique contribue significativement à la stabilité de la structure cristalline.

III.2. Les propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des oxydes métalliques sont importantes pour comprendre leur comportement et leurs applications dans divers domaines. Elles sont liées à leur structure cristalline, leur composition chimique et leur liaison atomique. Voici quelques propriétés électroniques courantes des oxydes métalliques [4]:

La conductivité électrique des oxydes métalliques peut varier considérablement en fonction de leur structure et de la présence de défauts. Certains oxydes métalliques sont des conducteurs électriques intrinsèques, tels que l'oxyde de zinc (ZnO) ou l'oxyde de cuivre (CuO), qui présentent des bandes partiellement remplies et des électrons libres capables de se déplacer facilement.

D'autres oxydes métalliques peuvent être des isolants électriques, tels que l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) ou l'oxyde de magnésium (MgO). Ces matériaux ont une large bande interdite entre les niveaux d'énergie occupés par les électrons et les niveaux d'énergie vides, ce qui limite considérablement la mobilité des porteurs de charge.

Certains oxydes métalliques, tels que l'oxyde de silicium (SiO_2) ou l'oxyde de titane (TiO_2), possèdent des propriétés semi-conductrices qui les rendent largement utilisés dans l'industrie des semi-conducteurs. Ils sont capables de réguler la conductivité électrique en ajustant la concentration de porteurs de charge présents dans le matériau.

III.3. les propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des oxydes métalliques dépendent de plusieurs facteurs tels que la composition chimique, la structure cristalline et la présence d'impuretés ou de dopants.

Certains oxydes métalliques, tels que l'oxyde de fer (Fe_3O_4) et l'oxyde de cobalt (CoO), peuvent exhiber des propriétés ferromagnétiques, où les moments magnétiques des atomes sont alignés dans la même direction. Par ailleurs, d'autres oxydes, comme l'oxyde de fer (Fe_2O_3) et l'oxyde de magnétite (Fe_3O_4), peuvent manifester des propriétés ferrimagnétiques, où les moments magnétiques des atomes sont partiellement compensés, donnant lieu à une aimantation nette, mais inférieure à celle observée dans le ferromagnétisme. Certains oxydes présentent également des propriétés paramagnétiques, où les moments magnétiques des atomes sont désordonnés, ne conduisant pas à une aimantation significative, ainsi que des propriétés antiferromagnétiques, où les moments magnétiques des atomes s'alignent dans des directions opposées, entraînant une compensation globale du moment magnétique [21].

III.4. les propriétés optiques

Les oxydes métalliques présentent un large éventail de propriétés optiques en fonction de leur composition, de leur structure cristalline et de leur dopage [22]. Ils incluent les éléments suivants :

- ✓ Absorption : Les oxydes métalliques peuvent absorber la lumière à des longueurs d'onde spécifiques en raison des transitions électroniques entre les niveaux d'énergie des électrons dans la bande interdite.
- ✓ Réflexion et réfraction : Les oxydes métalliques peuvent réfléchir et réfracter la lumière en fonction de l'indice de réfraction du matériau.
- ✓ Bande interdite : Les oxydes métalliques ont une bande interdite, c'est-à-dire une plage d'énergies interdites aux électrons. La largeur de la bande interdite détermine si un oxyde métallique est un isolant, un semi-conducteur ou un conducteur.
- ✓ Diffusion : Les oxydes métalliques peuvent diffuser la lumière en raison des imperfections dans leur structure cristalline.

III.5. Les propriétés chimiques

Les oxydes métalliques sont tous solides à la température ordinaire; ils sont en général dépourvus de l'éclat métallique, et conduisent assez mal la chaleur et l'électricité. Ils sont inodores, excepté l'acide osmique. Leur densité est supérieure à celle de l'eau [20].

- Action de la chaleur sur les oxydes : Les oxydes des métaux de la sixième section subissent une réduction de leur oxygène et sont ramenés à leur état métallique sous l'effet de la chaleur
- Action de la pile: (À l'exception des oxydes terreux, tous les oxydes peuvent être décomposés par électrolyse. Lorsqu'un oxyde est mis en contact avec les deux pôles d'une pile puissante, on observe rapidement l'apparition du métal réduit au pôle négatif.
- Action de l'oxygène : En chauffant un métal en présence de l'air, il se forme généralement un oxyde qui est le plus stable parmi tous ceux qui peuvent être formés par ce métal. Il est évident que tout oxyde moins stable que celui-ci, lorsqu'il est chauffé à l'air, sera contraint d'absorber de l'oxygène pour se transformer en cet oxyde plus stable.

IV. Les applications des oxydes métalliques

Les oxydes métalliques sont largement utilisés dans de nombreuses applications en raison de leurs propriétés uniques et polyvalentes. Ces applications couvrent un large éventail de domaines, allant de l'électronique et de l'énergie aux matériaux et à la catalyse [7].

Ces applications sont nombreuses elles concernent divers domaines de la technologie [8] :

- ❖ Les capteurs : Les oxydes métalliques sont utilisés dans la fabrication de capteurs de gaz, d'humidité, de température, de pression, etc. Ils présentent des propriétés sensibles aux variations de ces paramètres et sont utilisés dans des applications telles que la surveillance environnementale, la détection de gaz toxiques
- ❖ Revêtements – couches protectrices ou intelligentes : Certains oxydes métalliques, tels que l'oxyde de zinc et l'oxyde de titane, sont utilisés comme revêtements pour leur résistance à la corrosion, leurs propriétés antibactériennes et leur effet de protection contre les rayons UV.
- ❖ Utilisé dans le monde de l'automobile comme revêtement chauffant de rétroviseurs extérieurs.
- ❖ les oxydes métalliques sont utilisés dans le domaine des fenêtres électro chromiques.
- ❖ Systèmes optoélectroniques : Des couches minces d'oxyde de zinc sont utilisées comme matériau piézoélectrique dans divers appareils tels que : la sonde mécanique, le microscope acoustique, les dispositifs acousto-optique [9].
- ❖ Cellules solaires (photovoltaïques) : Certains oxydes métalliques, tels que l'oxyde de cuivre, l'oxyde de ZnO .., sont utilisés comme catalyseurs dans des réactions chimiques [10].

V. Propriétés physiques de ZnO

V.1. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc (ZnO), connu sous le nom Zincite à l'état naturel, peut exister soit sous forme de poudre soit sous forme de cristal massif communément appelée « zinc blanc » ou « blanc de zinc », il est presque insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides [9].



Figure II.1 : Photo d'un cristal de zincite zinc



Figure II.2 : Poudre d'oxyde de zinc

Selon les conditions d'élaboration, le ZnO peut exister sous trois différentes structures :

- La structure hexagonale : schématisée sur la Figure (c) qui est stable dans les conditions normales.
- La structure cubique : représentée sur la Figure (b), cette structure est instable et qui apparaît sous des pressions élevées.
- La structure Rock-Salt: schématisée sur la Figure (a), qui apparaît sous des pressions très élevées.

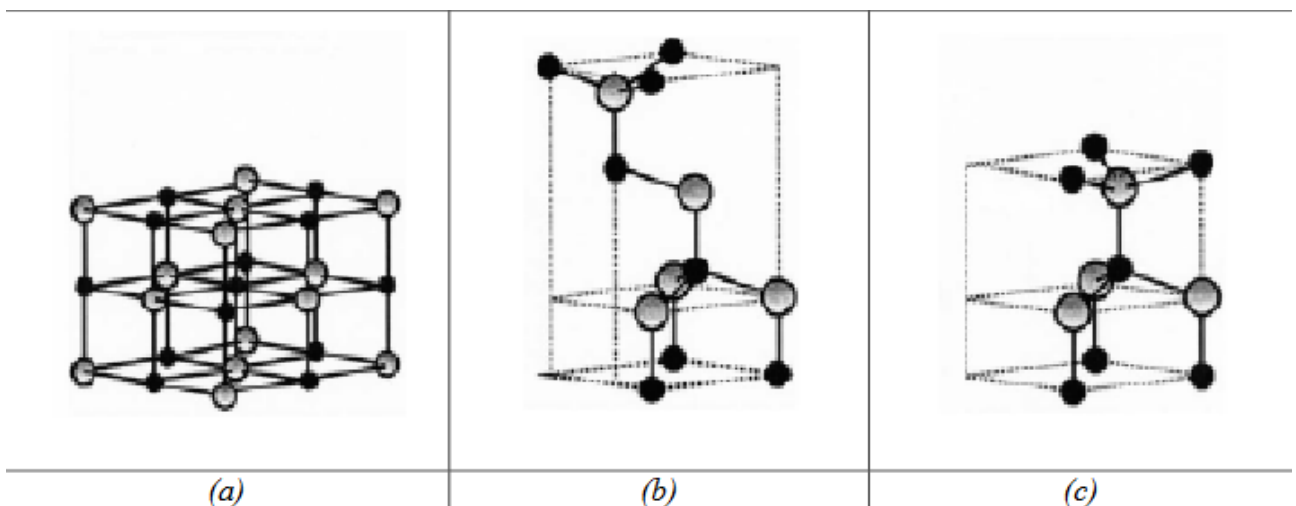


Figure II.3. Différentes structures cristallographiques de ZnO: Rocksalt (a), Zinc-blende (b), et Würtzite (c). Les sphères grises et noires sont de Zn et de O, respectivement [12].

V.2. Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2. Par ailleurs sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1.90 et 2.20 suivant les auteurs [13,14]. Il présente une bonne transmission optique dans la région du spectre visible, en particulier dans la plage de longueurs d'onde entre environ 350 et 500 nm. Il est connu pour avoir une forte absorption optique de lumière ultraviolette (lumière ultraviolette, par exemple 325 nm).

A cause du grand coefficient d'absorption, on observe de un gap d'énergie direct relativement large, d'environ 3,37 eV à température ambiante [15].

Tableau II.2 Quelques propriétés optiques de ZnO

Transmittance dans le visible (%)	80-90
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013–2.029
Coefficient d'absorption (cm^{-1})	10^4
Largeur de la bande excitonique (meV)	60
Gap optique (eV)	3.3

V.3. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe II-VI, en plus est un semi-conducteur dégénéré à conductivité de type n, dû notamment à un excès de zinc en position interstitielle [16]. Le gap d'énergie de ZnO à la température ambiante est de 3,3 eV. Cette énergie correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) [17]. Les couches d'oxyde de zinc déposées par spray pyrolyse présentent une conductivité de l'ordre de 10^{-6} à $10^{-1}(\Omega \cdot \text{cm})$. et qui augmente lorsque l'épaisseur augmente. Ceci entraîne une augmentation de la concentration des porteurs de charge [18].

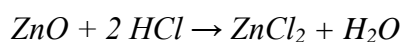
Tableau II.3 Quelques propriétés électriques de ZnO [9].

Type de conductivité	n et (p)
Conductivité électrique ($(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$)	$10^{-6} - 10^2$
Densité de porteurs de charges (cm^{-3})	$10^{15} - 10^{21}$
Densité d'états dans BC (cm^{-3})	$3.71 \cdot 10^{18}$
Densité d'états dans BV (cm^{-3})	$1.16 \cdot 10^{19}$
Mobilité des électrons ($\text{cm}^2 / \text{V.s}$)	0.2-200
Mobilité des trous ($\text{cm}^2 / \text{V.s}$)	5-50
Nature de la bande interdite	Directe

V.4. Propriétés chimiques

L'oxyde de zinc cristallin présente une propriété thermo-chromique, où il passe du blanc au jaune lorsqu'il est chauffé à l'air, puis revient au blanc lors du refroidissement. Ce changement de couleur est attribué à une légère perte d'oxygène dans l'environnement à des températures élevées, ce qui conduit à la formation d'oxyde de zinc non stœchiométrique.

L'oxyde de zinc présente des propriétés amphotères, étant presque insoluble dans l'eau, mais se dissolvant dans la plupart des acides tels que l'acide chlorhydrique :



Le ZnO réagit de manière lente avec les acides gras présents dans les huiles, formant ainsi les carboxylates correspondants tels que l'oléate ou le stéarate. Lorsqu'il est mélangé avec une solution aqueuse concentrée de chlorure de zinc, le ZnO forme des produits de type ciment, qui sont plus précisément décrits comme des chlorures d'hydroxydes de zinc. Ce ciment était utilisé dans le domaine de la dentisterie.

L'oxyde de zinc est produit par la transformation du sulfure de zinc. Cette transformation se produit par une réaction exothermique, de sorte que lorsqu'elle est initiée, l'opération se poursuit sans nécessiter d'apport externe de chaleur, généralement entre 800 et 1000 °C [19].

VI. Propriétés physiques de MgO

VI.1. Propriétés structurales

L'oxyde de Magnésium MgO cristallise dans les conditions ambiantes (pression et température) dans la structure cubique à face centrée (cfc). Cette structure est classée sous le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (classé 225). Les propriétés structurales de l'oxyde de magnésium ont été étudiées dans trois structures ou phases différentes : la structure Rock-Salt, la structure CsCl et la structure Zinc- q_2 Blind. La variation de l'énergie totale par rapport au volume concernant les trois structures Rock-Salt, CsCl et Zinc-Blind de l'oxyde de Magnésium (MgO) pour chaque méthode (FP-LAPW et Pseudo-Potentiel) avec les deux approches (LDA et GGA) [23].

Le paramètre de maille de MgO est d'environ 4,21 angströms (Å). Cela correspond à la distance entre les centres des atomes de magnésium adjacents ou des atomes d'oxygène adjacents dans la structure cubique.

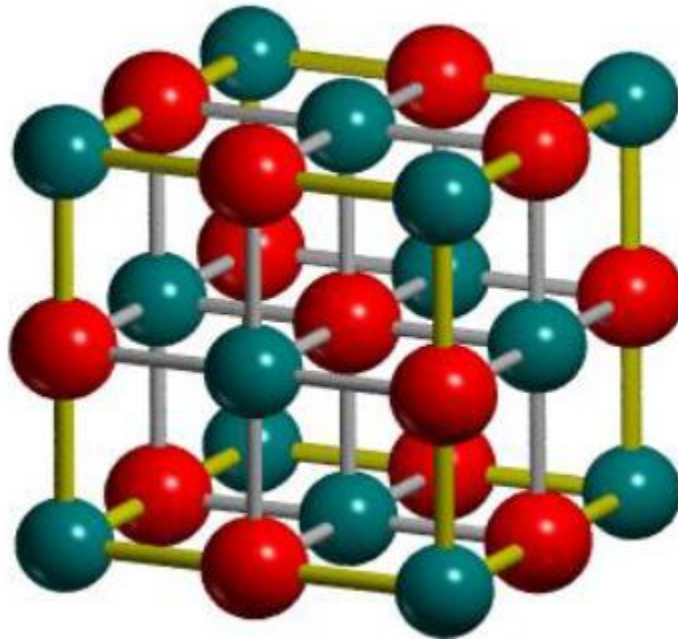


Figure II.4. Structure cristalline du MgO [25].

VI.2. Propriétés optiques

Les nanoparticules MgO ont été enregistrées par spectre d'absorption dans l'UV visible dans la longueur d'onde gamme de 200- 500nm et sont présentés dans la Figure (II.3). Il présente

l'absorption à 212nm. Cette absorption est considérablement plus élevée que celui de l'essentiel MgO en raison de vrac excitonique transitions pour les monocristaux de MgO (163nm). L'absorption à 212nm accrédités auprès de coordination de surface d'oxyde d'ions, la grande longueur d'onde de la surface exciton associé à indiquant une faible coordination. En effet potentiel électrostatique d'un O^{2-} ion en MgO progressivement diminué en tant que la coordination diminution, et sur tout le processus besoins moins d'énergie.

Les nanoparticules MgO est un large et direct écart semi- conducteur. Cette observé bande écart de valeur est rouge déplacé à partir de la valeur standard de vrac par exemple (7. 65eV), le décalage vers le rouge des bandes interdites directes présente l'effet des morphologies des cristaux ayant diverses facettes actives principales et une réponse à diverses énergies d'excitation et ayant ainsi une bande directe différente lacunes, et peut être dû à l'effet de taille quantique [24].

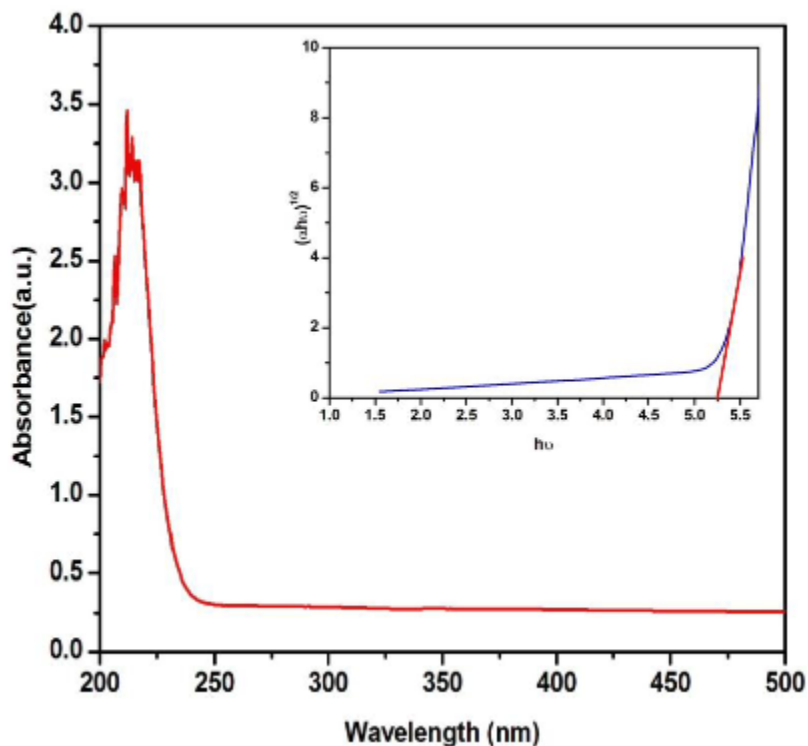


Figure II.5 Spectre d'absorption optique du Nanoparticules MgO [24].

VI.3. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques d'un matériau jouent un rôle crucial en nous permettant d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments constituant ce matériau.

La bande de valence du MgO est composée de deux structures P1 et P2 séparées d'environ 3.3 eV qui correspondent à la densité d'états de la bande de valence du MgO [25]. La comparaison du spectre expérimental avec des calculs de densité d'état (VB DOS : Valence Band Density Of States) menés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation GW pour tenir compte des effets de corrélation, montre un très bon accord Pour la forme spectrale de la bande de valence du MgO et la distance entre les structures P1 et P2 (figure 1.3.). La bande de valence que nous avons obtenue en UPS est également très similaire au spectre XPS de la bande de valence d'un cristal de MgO mesuré à haute résolution (450 meV de résolution expérimentale).

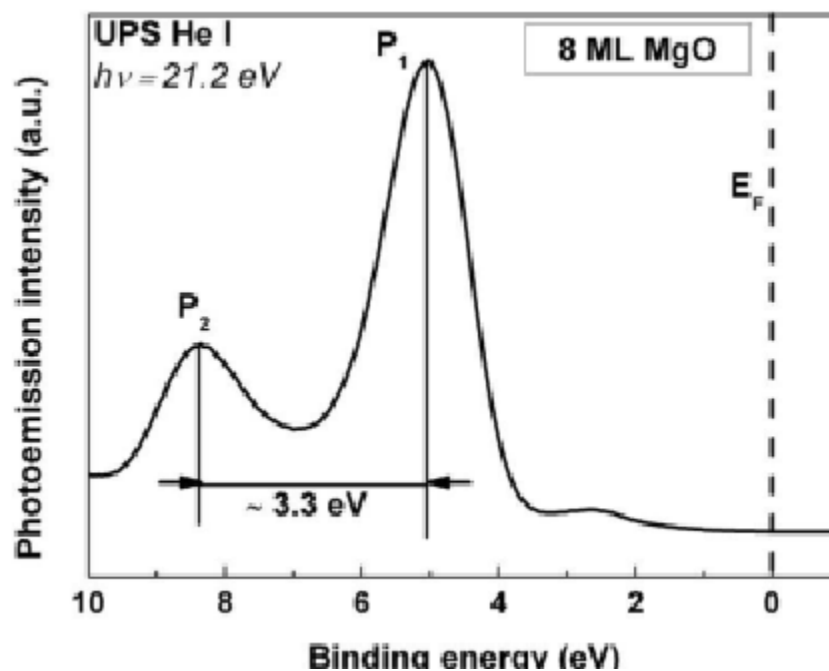


Figure II.6 Bande de valence de MgO excité en He I en incidence normale. Les structures P1 et P2 séparées par 3.3 eV [25].

On remarque toutefois, dans la figure 1.3, la présence d'une faible structure dans la bande interdite du MgO autour de 2-3 eV d'énergie de liaison. Cette structure peut être attribuée à des états de défauts associés à des lacunes d'oxygène et/ou de magnésium dans la couche de MgO.

On définit l'énergie du gap comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Pour MgO, le maximum de la bande de valence (MBV) et le minimum de la bande de conduction (MBC) se trouvent au point de symétrie Γ .

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les propriétés physiques et les applications des oxydes métalliques. Une attention particulière est accordée aux matériaux étudiés ZnO et MgO.

Références

- [1] Rahmani Abdellah, incorporation des nanoparticules, thèse, Université Larbi Ben M' hidi, D'Oum el Bouaghi ,2021, p20.
- [2] Chahra Boukaous, étude et caractérisation des nanomatériaux a base oxydes métalliques, thèse, Université Constantine 1 2014 p13.
- [3] Berhal Mohamed , Élaboration et caractérisation d'un composite oxyde de fer/pyrochlore de formule $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_{1.5}\text{Sb}_{1.5}\text{CuO}_7$: Application catalytique, mémoire , Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf ,2017.
- [4] I. Ezema et al, Department of Physics & Astronomy University of Nigeria p151.
- [5] NAOUI Yassine thèse doctorat Etudes Thermodynamiques Et Structurales Du Nanocomposite Polyéthylène Contenant Des Nanotubes De Carbone Multiparois. UNIVERSITE FRERES MENTOURI. CONSTANTINE 1 2021 p143.
- [6] Catherine E. Housecroft, Pr Alan G, Sharpe Chimie inorganique, livre, 2010, p952.
- [7] Gerko Oskam Metal oxyde nanoparticles: synthesis, characterization and application J Sol-Gel Sci Techn (2006) 37: 161–164.
- [8] Jérôme Garnier, Elaboration de couches minces oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour application photovoltaïques, Arts et Métiers Paris Tech, centre d'Angers ,2009.
- [9] Herissi Labidi, Elaboration Et Caractérisations De Couches Minces D'oxydes Métalliques Destinées À Des Applications Optoélectroniques, thèse, Université Larbi Ben M'hidi -Oum El Bouaghi ,2016 ,p47.
- [10] R.Y. Hong a, b, et al, surface modification and photo catalytic property of ZnO nanoparticles ,article, university of New Brunswick, Fredericton, N.B., Canada E3B 5A3.
- [12] Allouane Dalila, Structural And Optical Properties Of Undoped Zinc Oxide Thin Films Deposited By Pneumatic Spray Pyrolysis Technique, Structural And Optical Properties Of Undoped Zinc Oxide Thin Films Deposited By Pneumatic Spray Pyrolysis Technique, 2013.
- [13] Abdellah Moustaghfir, Elaboration et caractérisation de couches d'oxyde de zinc ,these, Université BLAISE PASCAL, 2004 ,p15.

- [14] T. K. SUBRAMANYAM et al ,Physical Properties of Zinc Oxyde Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures ,article,University,Tirupati, India ,2000 ,p 1198.
- [15] J.T. Chen a,et al ,Structural and Optical Properties of Dy Doped ZnO Film Grown by RF Magnetic Sputter,article, University,Lanzhou 730000, PR China p3963,2010.
- [16] Stéphane Brochen , Propriétés électriques du ZnO monocristallin, thèse ,Universite de Grenoble,2012, p24.
- [17] Tayeb Brouri , Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO,these, Université Paris-Est ,2011 ,p12.
- [18] Oubadi Madiha et Belounis Nessma ,laboration et cracterisation doxydes metaliques (ZnO,NiO,SnO2) Par spray pyrolise,memoire ,Universite L,arbi Ben M,hidi ,2016.
- [19] M. ZERROUK AMINE,Etude des propriétés physico-chimiques de nanostructures de ZnO pur et dopé Yttrium élaborées dans des conditions supercritiques,mémoire ,Université Bejaïa,2022, p 6.
- [20] Jules Pelouze, Edmond Fremy, Abrégé de chimie, livre,Volume 2 De 1878 - 331 pages,1878.
- [21] C. N. R. Rao and G. V. Subba Rao, Department of Chemistry Indian Institute of Technology Kanpur-16, India,article, p56.
- [22] Kevin LAURENT, Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nano fils d'oxydes métalliques (δ -Bi₂O₃ et ZnO) synthétisés par voie électrochimique, thèse, Université Paris-Est ,2008.
- [23]Ouladine Allal, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de l'Oxyde de Magnésium (MgO), thèse, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran-Mohamed Boudiaf ,2010 ,p51.
- [24] Bindhu M,Structural morphological and optical properties of MgO nanoparticles for Antibacterial applications ,article,<http://de.doi.org/10.1076/j.maleta>,2015.

[25] Thomas Jaouen, Isolant dans la limite ultra-mince: propriétés électroniques de barrières tunnel de MgO),thèse, Université de Rennes 1,2012.

Chapitre III

Étude des propriétés physiques de ZnO et MgO

Chapitre III : Etude des propriétés physiques de ZnO et MgO

I. Introduction

Afin d'étudier les propriétés physiques des oxydes métalliques (structure cristalline, moment magnétique,...etc.). Plusieurs méthodes et codes de calculs ont été élaborés pour faciliter le calcul et obtenir une précision meilleure qui est basés sur la DFT.

Ces calculs obtenus sont comparables aux données expérimentales.

II. Description du code de calcul (SIESTA)

II.1. Généralités sur SIESTA

SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) est une méthode originale et une implémentation logicielle pour effectuer des calculs de structure électronique et des simulations ab initio de dynamique moléculaire de molécules et de solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité(DFT) [1].

Il utilise des pseudo-potentiels à normes conservée et une base constituée d'orbitales atomique numérisées Afin de calculer le potentiel de Hartree et les potentiels d'échange-corrélation, il projette les fonctions d'ondes électroniques et la densité sur une grille de l'espace réel [2].

II.2. Caractéristiques de code SIESTA

Ce code est caractérisé principalement par [3] :

- ✓ Il utilise des pseudo-potentiels de norme conservée de Kleinman-Bylander.
- ✓ il utilise la méthode fonctionnelle de densité auto cohérente standard de Kohn-Sham dans la densité locale approximations (LDA-LSD) et du gradient généralisé (GGA).
- ✓ il est écrit en Fortran 2003 et la mémoire est allouée dynamiquement.
- ✓ Il peut être compilé pour une exécution en série ou en parallèle.
- ✓ Il utilise des orbitales atomiques comme ensemble de base, permettant un nombre illimité de moments zêta et angulaires, polarisation et orbitales hors site. La forme radiale de chaque orbitale est numérique et toute forme peut être utilisé et fourni par

l'utilisateur, à la seule condition qu'il soit d'un support fini, c'est-à-dire qu'il doit être strictement nul au-delà d'une distance fournie par l'utilisateur du noyau correspondant.

Généralement, ce code permet d'obtenir :

- Énergies totales et partielles.
- Forces atomiques.
- Tenseur de stress.
- Moment dipolaire électrique.
- Populations atomiques, orbitales et de liaison (Mulliken).
- Densité d'électron.

II.3. Exécution de code SIESTA

Pour exécuter un calcul avec siesta, trois fichiers sont indispensables, à savoir [4] :

- Le fichier d'entrée avec l'extension (FDF) : (Flexible Data Format) qui contient toutes les informations nécessaires pour exécuter un calcul (types d'atomes, coordonnées des atomes, symétries...etc.).
- le pseudo-potentiel, qui est donné sous forme d'un fichier d'extension « .vps » ou « .psf ».
- L'exécutable du programme siesta obtenu après la compilation du code siesta 3.0 source.

A la fin de l'exécution du programme SEISTA, on trouve un ensemble de fichiers dans son dossier d'exécution tels que :

- Le fichier « Out.fdf » contient toutes les informations du système utilisées dès le début.
- « espece.ion » contient l'information complète de toutes les espèces présentes dans le système.
- « systeme.XV » contient les positions et les vitesses finales.
- « systeme.STRUCT_OUT » contient les vecteurs et les positions finaux de la cellule dans le format cristallographique.
- « systeme.DM » contient la matrice densité qui permet de redémarrer le calcul.
- « systeme.ANI » comprend toutes les coordonnées des atomes lorsqu'ils se déplacent.
- « systeme.Fa » contient les forces atomiques.
- « systeme.EIG » comprend les valeurs propres de l'hamiltonien de Kohn-Sham.

- « `systeme.out` » c'est le fichier de sortie standard (contient tous les résultats).
- « `systeme.DOS` » contient la densité d'état totale.
- « `systeme.PDOS` » contient la densité d'états projetée.

II.4. Fichier de données d'entrées (FDF)

Le fichier d'entrée principal [4], contient toutes les données physiques du système et les paramètres de la simulation à effectuer. Ce fichier est écrit dans un format spécial appelé FDF, développé par Alberto García et José M. Soler. Le fichier permet la flexibilité de l'ordre d'introduction des données, voire l'omission de certaines données au profit de valeurs par défaut.

Le fichier FDF suit les règles suivantes :

- Les étiquettes de fdf ne distinguant pas les majuscules et les minuscules.
- Les valeurs logiques sont désignées par : T, true, .true. Yes, F, false, .false. no, un espace (un blanc) aussi considéré comme un true.
- Les commentaires sont des textes suivis par le caractère #.
- La syntaxe de fdf est une étiquette de données suivie de sa valeur.
- Les valeurs réelles qui représentent une grandeur physique doivent être suivies de ses unités
- Les structures de données complexes sont appelées blocs et sont placées entre les % (% block label et % end-block label).
- Les chaînes de caractères ne doivent pas être écrites avec des apostrophes.

II.5. Le fichier out

Le fichier de sortie généré contient les résultats du calcul, tels que la structure, le magnétisme, l'énergie totale, etc. Les informations sur la structure de bandes, les densités d'état et les densités de charges sont fournies dans des fichiers indépendants qui peuvent être exploités à l'aide des utilitaires disponibles dans différentes versions de SIESTA. Pendant l'exécution du calcul, le code SIESTA cherche à trouver la position d'énergie minimale à laquelle les propriétés physiques seront déterminées une fois que les calculs auront convergé (cycles auto-cohérents et relaxation de la géométrie). Pour effectuer ces actions spécifiques, vous pouvez utiliser les commandes suivantes:

`WriteKpoint` : pour écrire les points de k utilisée pour le prélèvement.

WriteForce : pour écrire les forces appliquées sur les atomes à chaque étape.

WriteCooInitial : pour écrire les coordonnées atomiques initiales.

WriteBands : pour écrire la structure de bande à ces points k.

WritekBands : pour écrire les points de k utilisés à la structure bande tracée.

WriteCooStep: pour écrire les l'analyse de population de Mulliken à différents niveaux.

WriteEigenvalus : pour écrire les valeurs propres de l'Hamilltoinen à ces points k.

WriteWaveFunctions: pour écrire les coefficients des fonctions d'onde à certains points k.

III. Propriétés physiques du ZnO et MgO

III.1.Introduction

Dans notre étude sur les oxydes métalliques ZnO et MgO, nous avons utilisé la méthode ab initio SIESTA pour simuler ces matériaux et obtenir des informations détaillées sur leurs propriétés physiques. Nous avons utilisé la méthode de la densité fonctionnelle de la théorie du fonctionnel de la densité (DFT) pour calculer les propriétés électroniques et structurales. Pour déterminer les paramètres de simulation appropriés, nous avons effectué des tests de convergence. Nous avons ajusté le meshcutoff, qui détermine la précision de la représentation des fonctions d'onde électroniques, en calculant l'énergie totale du système pour différentes valeurs. Nous avons identifié la valeur minimale de l'énergie totale comme étant le meshcutoff optimal. En utilisant le meshcutoff fixé, nous avons déterminé le nombre de points k en faisant varier cette valeur et en calculant l'énergie totale du système. Nous avons sélectionné la valeur où l'énergie totale devenait presque invariable comme le nombre de points k optimal.

De la même manière, nous avons fixé le meshcutoff et le nombre de points k pour déterminer le paramètre de maille. En faisant varier ce paramètre, nous avons observé l'énergie totale du système jusqu'à ce qu'elle devienne pratiquement constante, permettant ainsi de définir la valeur optimale du paramètre de maille.

Une fois que tous ces paramètres de simulation ont été déterminés, nous les avons utilisés dans le fichier d'entrée du système étudié pour calculer les propriétés physiques telles que la structure électronique, les propriétés magnétiques, optiques et mécaniques des

oxydes métalliques ZnO et MgO. Les résultats obtenus à partir de ces simulations nous ont permis de mieux comprendre les propriétés physiques de ces matériaux avec précision et fiabilité.

III.2.Oxyde de Zinc ZnO

III.2.1.Les tests de convergences

III.2.1.1.Le rayon de coupure (Meshcutoff)

Le rayon de coupure est une énergie (mesurée en Rydberg), détermine la précision de la grille de l'espace réciproque utilisée dans les calculs. Une valeur plus élevée du rayon de coupure permet d'obtenir une meilleure précision, mais cela augmente le temps de calcul. Notre objectif était de trouver une valeur offrant une précision acceptable avec un temps de calcul minimal. Nous avons varié le rayon de coupure et étudié l'énergie totale du ZnO (phase cubique simple).

La figure III-1 montre que l'énergie se stabilise à partir de 250 Ry pour le rayon de coupure, ce qui offre une précision acceptable tout en minimisant le temps de calcul.

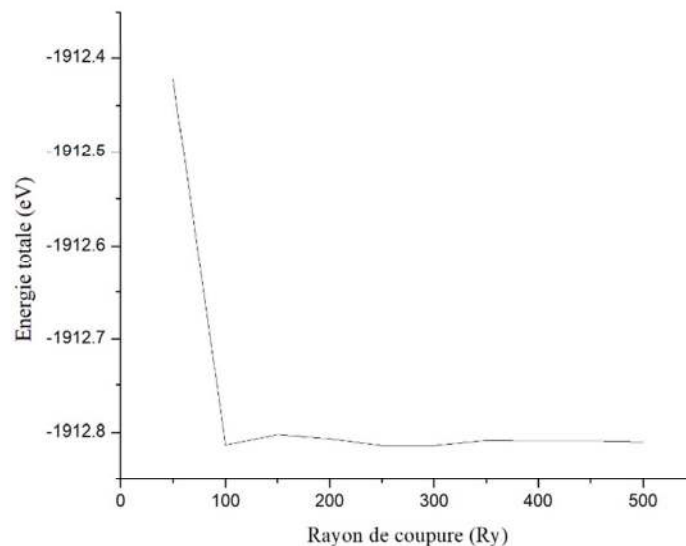


Figure III.1 Variation de l'énergie totale du ZnO avec le rayon de coupure

III.2.1.2. Le nombre de points K

Le nombre de points K est d'une importance cruciale dans la première zone de Brillouin du réseau réciproque, car il détermine la précision des calculs effectués. Une augmentation du nombre de points K permet d'obtenir des résultats plus précis, mais cela entraîne également une augmentation du temps de calcul. Ainsi, il est nécessaire de trouver un équilibre en ajustant le nombre de points K pour obtenir à la fois une précision acceptable et un temps de calcul raisonnable. Dans notre étude, nous avons varié le nombre de points K en utilisant le bloc <<block kgrid_Monkhorst_Pack>> dans le fichier d'entrée (fdf) afin d'atteindre cet équilibre.

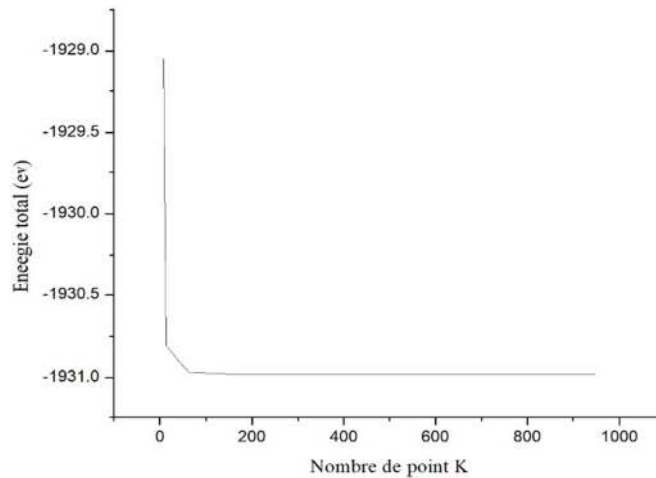


Figure III.2 Variation de l'énergie totale du ZnO avec le nombre de points K

La figure montre que l'énergie du système (ZnO simple) se stabilise lorsque le nombre de points K atteint 365.

III.2.2. Les propriétés structurales

Pour déterminer les propriétés structurales du ZnO, un calcul automatique a été effectué de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau. Ces paramètres pris au voisinage du paramètre de la maille expérimental. Le paramètre de réseau d'équilibre est Calculé en ajustant la courbe d'énergie totale obtenue à l'aide de l'équation d'état Murnaghan [4] présenté par:

$$E(V) = E_0 + B_0 * V / \left(B_p * (B_p - 1) \right) * \left((V_0/V) \wedge B_p + (B_p - 1) * \left(\frac{V}{V_0} \right) - 1 \right)$$

Où $E(V)$ est l'énergie du système à un volume V donné, E_0 est l'énergie d'équilibre du système à son volume d'équilibre V_0 , B_0 est le module de compressibilité volumique, B_p est la dérivée du module de compressibilité volumique.

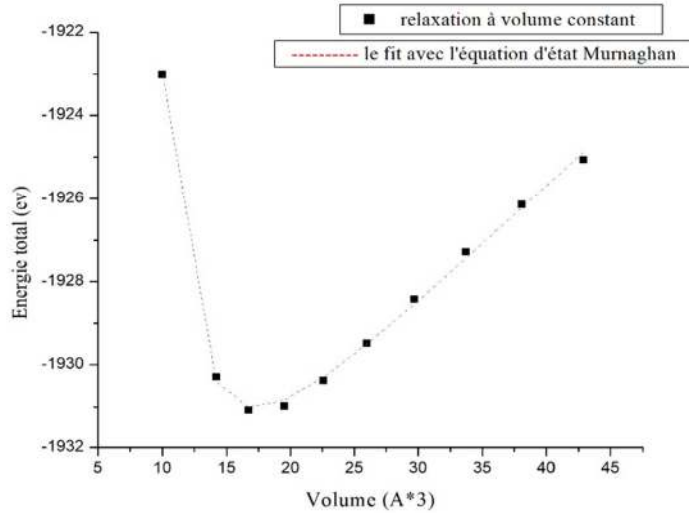


Figure III.3 Variation de l'énergie en fonction du volume pour ZnO

La valeur du paramètre de maille optimisé à partir de la courbe $E(V)$ est de 2.58 \AA° correspondant au minimum d'énergie $E_0 = -1931.01 \text{ eV}$. Le volume d'équilibre V_0 est de 17.28 \AA^3 , et le module de compressibilité volumique B_0 est 5.0741 .

III.2.3 Les propriétés électroniques

Les propriétés électroniques d'un matériau, telles que la structure de bandes d'énergie et la densité d'états électronique (DOS), sont importantes car elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons entre les atomes du matériau, ainsi que la présence et la valeur du gap énergétique, le cas échéant.

III.2.3.1. Densités d'états électroniques (DOS)

La densité d'états (DOS) est une mesure cruciale pour comprendre les propriétés physiques des matériaux. Elle est liée aux propriétés de transport des charges et permet de déterminer la nature des liaisons chimiques dans le matériau à travers les bandes d'énergie.

En bref, la DOS nous renseigne sur la distribution des niveaux d'énergie des électrons et leur comportement dans le matériau.

La valeur du gap calculée est égale à 0.6527 eV. Ce matériau est donc un semi-conducteur à faible gap énergétique, on peut même dire qu'il converge vers les conducteurs.

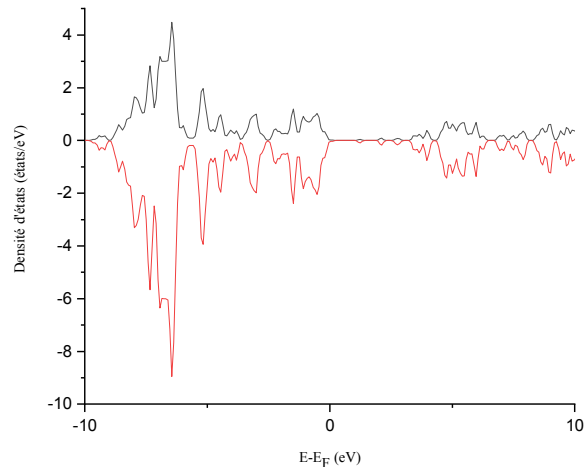


Figure III.4 La densité d'états d'oxyde de Zinc ZnO

III.2.4 Les propriétés magnétiques

Le moment magnétique atomique calculé est nul, c'est un matériau non magnétique. Cette valeur est confirmée sur la figure représentant la densité d'états partielle où on observe pour les orbitales 4s et 3d du Zn une symétrie parfaite entre les états de spin up et de spin down. Ceci donne une valeur nulle du moment total. Même remarque pour les orbitales 2s et 2p de l'atome d'oxygène. La densité d'états partielle est représentée sur la figure III.5.

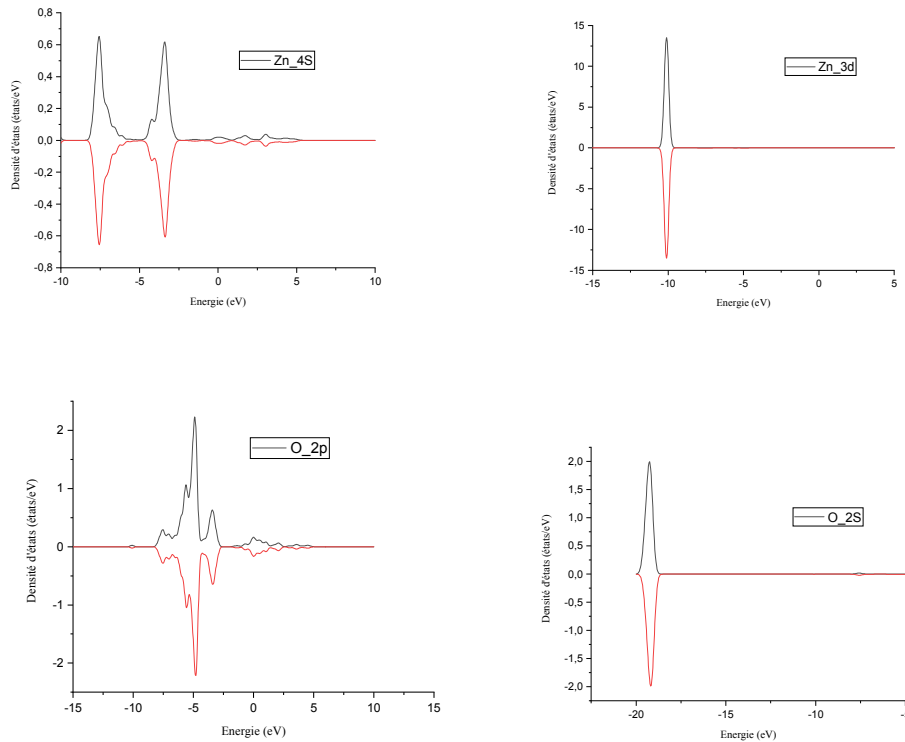


Figure III.5 densité d'états partielle d'oxyde de Zinc ZnO.

III.3.Oxyde de magnésium MgO

III.3.1.Les tests de convergences

III.3.1.1. Le rayon de coupure (Meshcutoff)

Une valeur plus élevée du rayon de coupure permet d'obtenir une meilleure précision, mais cela augmente le temps de calcul. Notre objectif était de trouver une valeur offrant une précision acceptable avec un temps de calcul minimal. Nous avons varié le rayon de coupure et étudié l'énergie totale du MgO.

La figure III-6 montre que l'énergie se stabilise à partir de 200 Ry pour le rayon de coupure, ce qui offre une précision acceptable tout en minimisant le temps de calcul.

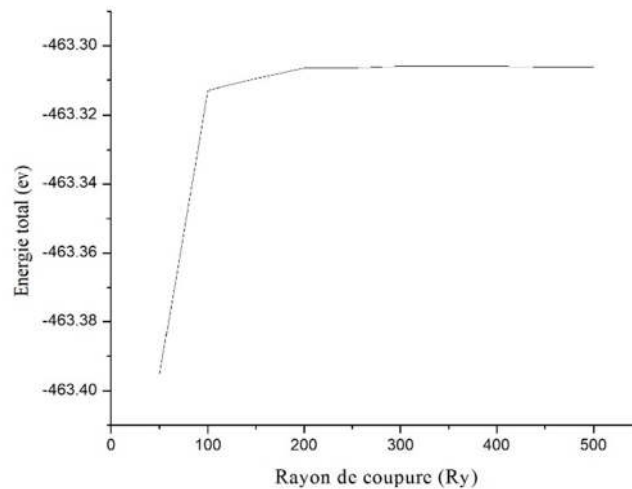


Figure III.6 Variation de l'énergie totale du MgO avec le rayon de coupure

III.3.1.2. Le nombre de points K

Une augmentation du nombre de points K permet d'obtenir des résultats plus précis, mais cela entraîne également une augmentation du temps de calcul. Ainsi, il est nécessaire de trouver un équilibre en ajustant le nombre de points K pour obtenir à la fois une précision acceptable et un temps de calcul raisonnable. Dans notre étude, nous avons varié le nombre de points K en utilisant le bloc `<<block kgrid_Monkhorst_Pack>>` dans le fichier d'entrée (fdf) afin d'atteindre cet équilibre.

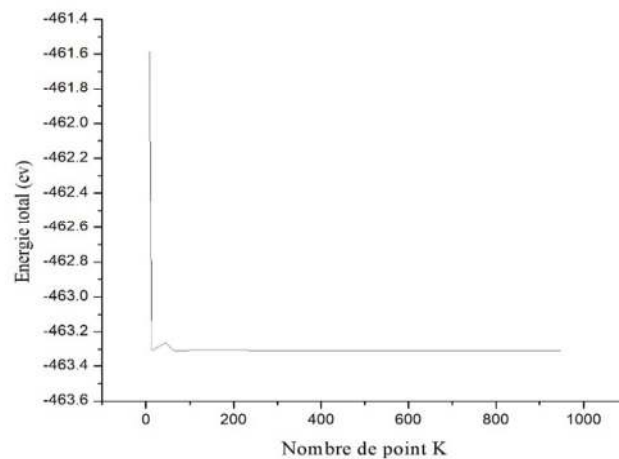


Figure III.7 Variation de l'énergie totale du MgO avec le nombre de points K

La figure III-7 montre que l'énergie du système (MgO cubique a face centré) se stabilise lorsque le nombre de points K atteint 365.

III.3.2. Les propriétés structurales

Pour déterminer les propriétés structurales du MgO, un calcul automatique a été effectué de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Ces paramètres pris au voisinage du paramètre de maille expérimental. Le paramètre de réseau d'équilibre est Calculé en ajustant la courbe d'énergie totale obtenue à l'aide de l'équation d'état Murnaghan [4].

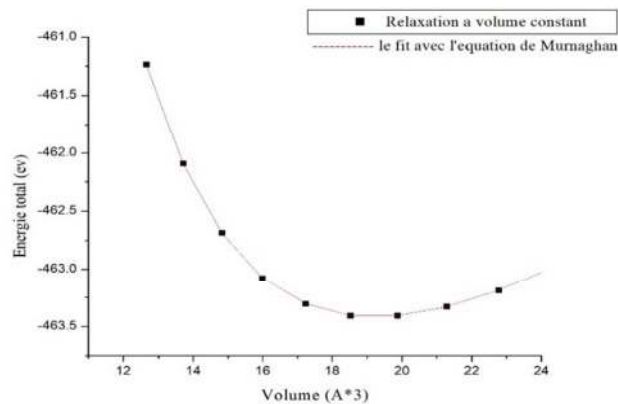


Figure III.8 Variation de l'énergie en fonction du volume pour MgO

La valeur du paramètre de maille optimisé à partir de la courbe représentée sur la figure III-8 est de 4.3 \AA correspondant au minimum d'énergie $E_0 = -463.42 \text{ eV}$. Le volume d'équilibre V_0 est de 19.2155 \AA^3 , et le module de compressibilité volumique B_0 est 3.945 .

III.3.3 Les propriétés électroniques

La valeur du gap calculée est égale à 1.7895 eV . Ce matériau est donc un semi-conducteur à faible gap énergétique, on peut même dire qu'il converge vers les conducteurs. Ce comportement est clair sur la figure III-9 qui représente la densité d'états électroniques. On remarque un écart énergétique très faible entre la bande de valence et la bande de conduction.

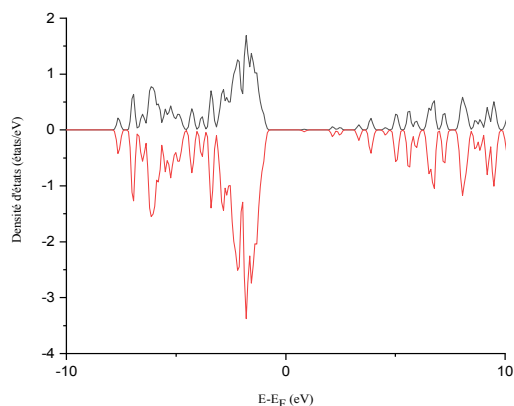


Figure III.9 La densité d'états d'oxyde de Magnésium MgO

III.3.4 Les propriétés magnétiques

En analysant la densité d'états partielle des orbitales 2s et 2p de l'atome d'oxygène et l'orbitale 3s du Mg, on remarque une symétrie parfaite entre les états de spin up et de spin down. Ce qui justifie la valeur nulle du moment magnétique atomique dans le composé MgO. Ce matériau est, donc, non magnétique. La densité d'états partielle est représentée sur la figure III.10.

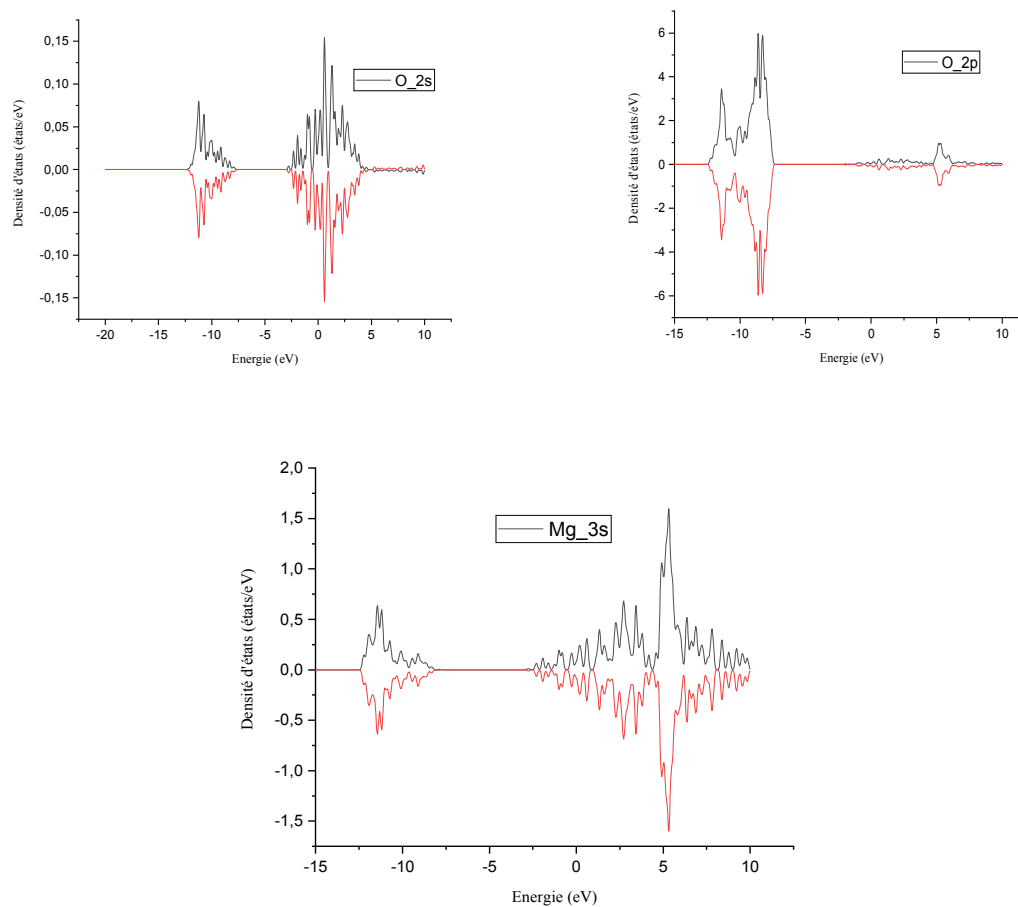


Figure III.10 densité d'états partielle d'oxyde de Magnésium MgO

Tableau récapitulatif

Paramètre	ZnO	MgO
Rayon de coupure (Ry)	250	200
Nombre de point K	365	365

Propriétés	ZnO	MgO
Paramètre de maille (Å)	2.58	4.3
Gap (eV)	0.65	1.79
Moment magnétiques	0	0

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons déterminé les différents paramètres du calcul ab initio avec SIESTA, qui nous permettent d'accéder aux différentes propriétés physiques des matériaux ZnO et MgO.

Références

- [1] Soler, José M.; et al, "The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation". Journal of Physics: Condensed Matter 14 pp 2745-2779,2002.
- [2] SAFER Zohra, Etude avec code siesta des propriétés électroniques des nanorubans de carbone en fonction de la largeur, mémoire, Université A.MIRA-BEJAIA ,2018, p42.
- [3] User guide of SIESTA.
- [4] YOUSFI THIZIRI, Simulation par la méthode DFT des propriétés physico-chimiques des nanoparticules d'or pur et dopé, mémoire, Université A. Mira Bejaia ,2018, p22.

Conclusion Générale

L'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des oxydes métalliques de ZnO et MgO à l'aide du code SIESTA a permis d'approfondir notre compréhension de ces matériaux et de leurs caractéristiques fondamentales.

Les résultats des simulations ont fourni des informations précieuses sur la structure cristalline, les paramètres de maille, de ZnO et MgO. Ces propriétés structurales sont essentielles pour comprendre les arrangements atomiques et les interactions dans ces matériaux.

En ce qui concerne les propriétés électroniques, les simulations utilisées pour calculer le gap d'énergie et la densité d'états électroniques dans de ZnO (oxyde de zinc) et le MgO (oxyde de magnésium).

Enfin, l'étude des propriétés magnétiques a révélé des détails sur la présence potentielle de moments magnétiques et les interactions magnétiques dans ZnO et MgO.

En somme, l'utilisation du code SIESTA a permis d'explorer en détail, les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des oxydes métalliques de ZnO et MgO. Ces études contribuent à notre connaissance fondamentale de ces matériaux et ouvrent la voie à de nouvelles applications dans des domaines tels que l'électronique, l'optoélectronique, le magnétisme et bien d'autres. Les résultats obtenus sont une base solide pour des recherches futures et le développement de dispositifs plus performants basés sur ces oxydes métalliques.

Résumé

Dans ce mémoire de master, nous avons utilisé le code SIESTA pour effectuer des simulations sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des oxydes métalliques MgO (oxyde de magnésium) et ZnO (oxyde de zinc). Ce code emploie, comme théorie, la DFT combinée aux pseudopotentiels. Nos résultats sont en bon accord aux travaux déjà réalisés.

Mots clés : Oxyde métallique, DFT, pseudo potentiel, SIESTA.

Abstract

In this master's thesis, we used the SIESTA code to perform simulations on the structural, electronic and magnetic properties of the metal oxides MgO (magnesium oxide) and ZnO (zinc oxide). This code employs, as a theory, the DFT combined with pseudopotentials. Our results are in good agreement with other works.

Key words: Metal oxide, DFT, pseudo potential, SIESTA.

ملخص

في هذه المذكرة استعملنا برنامج SIESTA لإجراء عمليات محاكاة على الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية لأكاسيد المعادن MgO (أكسيد المغنيسيوم) و ZnO (أكسيد الزنك). هذا البرنامج مبني على مزاجية نظرية دالية الكثافة وأشبه الكمونات. النتائج التي حصلنا عليها يمكن مقارنتها ببعض الأعمال المنجزة في نفس الميدان.

الكلمات المفتاحية: أكسيد المعادن، DFT، أشبه الكمونات، SIESTA.