

République Algérienne Démocratique et Populaire
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
Ministère d'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Université Mohamed El Bachir El Ibrahim Bordj Bou Arréridj
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département Sciences de la matière

جامعة محمد البشير الإبراهيمي برج بوعريريج
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم علوم المادة



Mémoire de fin d'études

Présenté en vue de l'obtention

du diplôme : **MASTER**

Fillière : **Chimie**

Option : **Chimie des matériaux**

Thème

**Contribution à l'étude des propriétés
structurales et optoélectroniques du CuO/Cu₂O**

Présenté par :

Roufaida ZIANI.
Chaima SAOUDI.

Devant le Jury:

Président	:	A. HAMMA	MCB	Université de Bordj Bou Arréridj
Rapporteur 1	:	M. R. KHELLADI	Pr	Université de Bordj Bou Arréridj
Rapporteur 2	:	A. KHALDI	MCA	Université de Bordj Bou Arréridj
Examineur	:	S. LAIDOUDI	MCA	Université de Bordj Bou Arréridj

2021/2022

Remerciements

En préambule à ce mémoire, je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères aux personnes qu'ils ont apportés leur aide et qu'ils ont contribués a l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire.

Je tiens tout d'abord à remercier KHELLADI Med. Réda, mon encadreur au sein de la faculté de Sciences et de la Technologie de Bordj Bou Arreridj de m'avoir si bien encadré, orienté et fait bénéficier de ses précieux conseils, sa riche expériences et de ses compétences. Ce fut un immense plaisir de travailler avec vous
Docteur.

Je suis également reconnaissante à Dr KHALDI Abdelghani, mon Co-encadreur qui a bien voulu assurer le suivi de mon étude à travers son encouragement.

Je tiens à remercier les membres de jury Dr Hamma amel et Laidoudi Samiha, qui m'a fait l'honneur de bien vouloir évaluer mon travail.

J'adresse mes sincères remerciements à l'ensemble du corps enseignant, depuis l'école primaire aux études supérieurs pour toutes les connaissances qu'ils m'ont transmises.

*Et finalement, je n'oublier pas à remercier tous ceux qui ont participé
directement ou indirectement à l'aboutissement de ce travail.*

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

*A mes très chers parents qui ont consacré toute leur
vie à me
soutenir et m'encourager durant toutes mes études,
que dieu les bénisses.*

A tous mes adorables sœurs Nadia, Raouia, Sonia.

A mes frères Hamza, Aymen.

*Mes chers neveux Mahdi, Oussama, Meriem,
Mohamed et Mimou.*

A mes amis Sara, Hadda, Abir, Chahinez.

A mon binôme Ziani Roufaida

Chaima

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

A mes très chers parents qui ont consacré toute leur vie à me soutenir et m'encourager durant toutes mes études, que dieu les bénisses.

A mon cher mari Issam;

A ma petite fille Ilaf.

A mes adorables sœur Meriem, Khaoula, Romaissa

A mes frères Bilal, Sohaib, Selman.

A ma belle-mère Zahda

A mon binôme Saoudi Chaima.

Roufaida

Sommaire

Introduction	9
Chapitre I : Propriétés fondamentales des semi-conducteurs	
I.1 Semi-conducteur	7
I.1.1 Définition d'un semi-conducteur	7
I.1.2 Conductivité électrique	7
I.1.3 Notion de bandes d'énergie	7
I.1.4 Notion de gap direct et de gap indirect	8
I.1.4.1 Semi-conducteur a gap direct	9
I.1.4.2 Semi-conducteur à gap indirect	9
I.1.5 Conduction par électron et par trou	9
I.1.6 Semi-conducteur intrinsèque	10
I.1.7 Semi-conducteur extrinsèque	11
I.1.8 Semi-conducteurs dopés	11
I.2 Les propriétés structurales des semiconducteurs	12
I.2.1 Les semi-conducteurs cristallins	12
I.2.1.1 La structure Zinc-Blende	12
I.2.1.2 La structure de CuO	13
I.2.1.3 La structure de Cu ₂ O	13
I.2.2 Paramètre cristallin	14
I.2.3 Le réseau réciproque	15
I.3 Les propriétés optiques des semiconducteurs	15
I.3.1 Définition des ondes électromagnétiques	15
I.3.2 Le spectre électromagnétique	16
I.3.3 La lumière visible	17
I.3.4 Notion de photon et sa couleur	17
I.3.5 L'interaction rayonnement-matière	18

I.3.6 L'absorption fondamentale de la lumière	18
I.3.6.1 L'émission spontanée	19
I.3.6.2 Emission stimulée.....	19
I.3.7 Phénomène de recombinaison dans les semiconducteurs.....	20
I.3.7.1 Recombinaisons radiative et non radiative	20
I.3.7.2 Centres de recombinaison et niveaux pièges	20
I.3.8 L'indice de réfraction	21
I.3.9 Les transitions directes et indirectes.....	22
I.3.10 Couleurs des semi-conducteurs.....	23
I.3.11 Relation entre transmission et absorption	24
Références bibliographiques.....	25

Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité

II.1 Équation de Schrödinger	29
II.1.1 Approximation de Born Oppenheimer	30
II.1.2 Approximation de Hartree et de Hartree-Fock	31
II.1.2.1 Approximation de Hartree	31
II.1.2.2 Approximation de Hartree-Fock	33
II.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	34
II.2.1 La DFT comme une théorie de plusieurs corps (Théorèmes de Hohenberg et Kohn)	34
II.2.2 La DFT comme une théorie a un seul corps	35
II.2.2.1 Les équations de Kohn-Sham	35
II.2.2.2 Fonctionnelle d'échange et corrélation :	37
II.2.2.3 Approximation de la densité locale (LDA)	38
II.2.2.4 Approximation du gradient généralisé (GGA)	38
II.3 Approche du pseudo potentiel	40
II.3.1 Théorème de Bloch	41

II.3.2 Une base d'onde plane	42
II.4.3 Approximation du cœur gele	42
II.4.3 Pseudisation des fonctions d'onde	43
II.5 Références bibliographique	44

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Etude les propriétés structurales	47
III.2 Etude des propriétés optiques du CuO et Cu ₂ O.....	50
III.2.1 La fonction diélectrique	50
III.2.2 L'indice de réfraction	51
III.2.3 Le coefficient d'absorption optique	52
III.2.4 La conductivité optique.....	53
III.2.5 La fonction de perte	54
III.2.6 Réflectivité optique	55
III.5 Propriétés électroniques	56
III.5.1 Structure de bande d'énergie électronique	56
III .6 Références bibliographique	58

Conclusion Générale

Conclusion générale	60
Résumé	61

Liste des symboles

h : Constante de Planck normalisée.

ω : La pulsation.

I_0 : L'intensité du faisceau incident.

I : L'intensité du faisceau transmis.

X : Distance de pénétration de la lumière dans un matériau à partir d'une surface.

α : Coefficient d'absorption linéaire totale (cm^{-1}).

λ : Étant la longueur d'onde.

c : La célérité de la lumière.

ν : La fréquence du rayonnement.

T : La période.

H : es l'Hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie.

Ψ : Fonction d'onde propre

E : l'énergie total du système

r_i : représente les coordonnées généralisées des électrons.

$R\alpha$: les coordonnées des noyaux.

Te : L'énergie cinétique totale des électrons.

m : La masse de l'électron.

Tz : L'énergie cinétique totale de noyaux.

Ue : L'énergie d'interaction des électrons deux par deux

$Z\alpha$ et $Z\beta$: sont les charges des noyaux α et β .

Uze : L'énergie d'interaction noyaux-électron.

V : L'énergie de toutes les particules dans un champ appliqué.

Mn : La masse du noyaux.

Me : La masse d'électron.

$E(R)$: La fonctionnelle d'énergie électronique.

V^H : Le potentiel de Hartree.

ρ_i : La densité d'électrons.

\vec{k} : Est vecteur d'onde, i est l'indice de bande.

\vec{R} : c'est le vecteur du réseau direct.

\vec{G} : Vecteur du réseau réciproque.

Liste des abréviations

CuO : Oxyde cuivrique.

Cu₂O : Oxyde cuivreux.

E_{gap}(E_g) : Energie de gap.

EC : Energie de bande de conduction.

EV : Energie de bande de valence.

ZB : Zinc-Blend.

CFC : Cubique a face centrée.

CC : Cubique centrée.

E_{vis} : Energie visible.

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité.

LDA : Approximation de la densité locale.

GGA : Approximation du gradient générale.

K : est le vecteur d'onde, *i* est l'indice de bande.

CFC : cubique à face centre.

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Structures de bande d'un isolant, semi-conducteur et un conducteur.....	8
Figure I.2: les deux types de semi-conducteur.....	9
Figure I.3: Répartition des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence à la température T. (Le nombre d'électrons dans la bande de conduction est égal au nombre des trous dans la bande de valence).....	10
Figure I.4: Représentation schématique de la substitution d'un atome de bore à un atome de silicium (exemple du dopage P) avec la structure de bande énergétique relative.....	10
Figure I.5: Représentation schématique de la substitution d'un atome de bore à un atome de silicium (exemple du dopage N) avec la structure de bande énergétique relative.....	11
Figure I.6 : structure zinc blende.....	12
Figure I.7 : Représentation schématique de la structure cristallographique de CuO : les sphères grises représentent les ions Cu^{2+} et les sphères rouges les ions O^{2-}	13
Figure I.8 : Représentation schématique de la structure cristallographique de Cu_2O ...	14
Figure I.9 : Réseau triclinique primitif de l'espace tridimensionnel.....	14
Figure I.10 : représentation de zone de Brillouin est illustrée.....	15
Figure I.11 : L'onde électromagnétique.....	16
Figure I.12 : Le spectre électromagnétique.....	17
Figure I.13 : La lumière visible et ces limites rapprochées.....	17
Figure I.14 : L'absorption fondement de la lumière par les porteurs.....	19
Figure I.15 : L'émission spontanée.....	19
Figure I.16 : L'émission stimulée.....	20
Figure I.17 : L'indice de réfraction d'un matériau.....	21
Figure I.18 : Transition directe et indirecte.....	22
Figure I.19 : Couleurs des semi-conducteurs intrinsèques.....	23

ChapitreII

Figure II.1: Différentes étapes de la résolution auto-cohérente des équations de Kohm – Sham.....	39
FigureII.2: Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel.....	43

ChapitreIII

Figure III .1 : la cellule primitive du CuO monoclinique.....	47
Figure III .2 : la cellule primitive Du Cu ₂ O cupique centré.....	48
Figure III.3 : Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique en fonction de fréquence du CuO et Cu ₂ O.....	51
Figure III.4 : Le spectre d'indice de réfraction (n) calculé en fonction de fréquence pour le CuO et Cu ₂ O.....	52
Figure III.5 : Le spectre du coefficient d'absorption optique en fonction de fréquence pour le CuO et Cu ₂ O.....	53
Figure III.6 : La conduction optique en fonction de fréquence du CuO et Cu ₂ O.....	54
Figure III.7 : La fonction de perte d'énergie des électrons en fonction de fréquence du CuO et Cu ₂ O.....	55
Figure III.8 : Spectre de réflectivité CuO et Cu ₂ O.....	56
Figure III.9: Spectres d'énergie obtenus selon les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin pour le CuO.....	57
Figure III.10: Spectres d'énergie obtenus selon les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin pour le Cu ₂ O.....	57

Liste des tableaux

Chapitre III

Tableau III.1: Différents paramètres entre CuO et Cu₂O.

Introduction

La modélisation physique par simulation numérique joue un rôle de plus en plus prépondérant dans de nombreux domaines, allant de la physique du solide à la chimie moléculaire. L'arrivée sur le marché de processeurs de plus en plus puissants a permis l'implémentation de méthodes de calcul complexes, permettant ainsi de rendre compte toujours plus précisément des résultats expérimentaux. Parmi les théories qui ont largement fait avancer la physique du solide, on peut citer la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendu possible par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années 60 et 70. En effet, la simulation numérique est devenue un outil intéressant pour étudier les différentes propriétés physiques sans passer même par l'expérience. Ces méthodes numériques offrent un outil beaucoup plus rapide et moins cher relativement à l'expérimentation physique. Elles permettent également la modification de plusieurs paramètres spécifiques aux matériaux, et d'étudier séparément leurs influences sur les propriétés des composés. Ce qui donne la possibilité de pouvoir traiter à priori n'importe quel composé [1].

Une connaissance précise des différentes propriétés tels que structurales, mécaniques et le comportement de la structure de bandes du matériau étudié est nécessaire pour l'évaluation de son domaine d'application, les propriétés optiques en particulier, l'absorption et émission spontanée, émission stimulée d'un photon, l'indice de réfraction optique, la fonction diélectrique, et la conductivité optique sont particulièrement d'une importance principale pour l'étude et la fabrication des composants semiconducteurs bien désiré [2].

Les oxydes de cuivre ont attiré l'attention de la communauté scientifique en raison de leurs applications dans des divers domaines grâce à leur inertie chimique, leur non-toxicité, leur faible coût comparé à d'autres métaux.

Dans ce travail nous nous sommes intéressées à l'étude numérique des propriétés structurales et les propriétés optiques et électroniques de l'oxyde de cuivrique CuO et l'oxyde cuivreux Cu₂O par la méthode des premiers principes (ab-initio) en utilisant un pseudo potentiel avec ondes planes (PP-PW). Le travail est organisé en trois chapitres.

Dans le premier chapitre, Dans le premier chapitre, nous exposerons les notions fondamentales sur la physique des semiconducteurs, notamment, les propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux semiconducteurs.

Le deuxième chapitre, sera consacré à la présentation du cadre théorique des calculs ab initio dans lequel sera effectué ce travail. Nous rappellerons le

développement des méthodes de calculs de structure électronique, et nous exposerons les fondements de la DFT. Les approximations utilisées pour traiter la partie échange et corrélation de l'énergie seront rappelées. Nous présenterons également d'autres approximations relatives aux pseudopotentiels et au développement en ondes planes. Ensuite, nous présenterons la description du codes de calcul CASTEP utilisés dans le présent travail avec les paramètres d'entrés du code employé afin de simuler et calculer les différentes propriétés désirées.

Enfin, il nous semble naturel que dans un travail de ce genre, on finit par l'étude des cas concrets, les différents résultats obtenus de nos calculs Ab-initio des propriétés structurales, optiques et électroniques des oxydes de cuivre CuO et Cu₂O leurs interprétations et leurs comparaisons entre eux, en utilisant les méthodes décrites dans la partie théorique, feront l'objet du troisième chapitre.

Enfin, la conclusion générale permettra de résumer les principaux résultats et enseignements obtenus de ce travail.

Références bibliographiques

- [1] A. Djefjel, N. Hamidatou, Mémoire de physique des matériaux, « Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages ternaires BaSe_{1-x}S_x », université Larbi Ben M'hidi Oum EL Bouaghi, 2019.
- [2] A. Khaldi, Thèse de doctorat en science, université de Biskra 2019.

Chapitre I :
Propriétés
fondamentales des
semi-conducteurs

Chapitre I: Propriétés fondamentale des semi-conducteurs

- I.1 Semi-conducteur.
 - I.1.1 Définition d'un semi-conducteur.
 - I.1.2 Conductivité électrique.
 - I.1.3 Notion de bandes d'énergie.
 - I.1.4 Notion de gap direct et de gap indirect.
 - I.1.5 Conduction par électron et par trou.
 - I.1.6 Semi-conducteur intrinsèque.
 - I.1.7 Semi-conducteur extrinsèque.
 - I.1.8 Semi-conducteurs dopés.
- I.2 Les propriétés structurales des semiconducteurs.
 - I.2.1 Les semi-conducteurs cristallins.
 - I.2.1.1 Structure Zinc-Blende.
 - I.2.1.2 Structure de CuO.
 - I.2.1.3 Structure de Cu₂O.
 - I.2.2 Paramètre cristallin.
 - I.2.3 Le réseau réciproque.
- I.3 Les propriétés optiques des semiconducteurs.
 - I.3.1 Définition des ondes électromagnétiques.
 - I.3.2 Le spectre électromagnétique.
 - I.3.3 La lumière visible.
 - I.3.4 Notions de photon et sa couleur.
 - I.3.5 L'interaction rayonnement-matière.
 - I.3.6 L'absorption fondamentale de la lumière.
 - I.3.6.1 Emission spontanée.
 - I.3.6.2 Emission stimulée.
 - I.3.7 Phénomène de recombinaison dans les semi-conducteurs.
 - I.3.7.1 Recombinaisons radiative et non radiative.
 - I.3.7.2 Centres de recombinaison et niveaux pièges.
 - I.3.8 L'indice de réfraction.
 - I.3.9 Les transitions directes et indirectes.
 - I.3.10 Couleurs des semi-conducteurs.
 - I.3.11 Relation entre transmission et absorption.
- I.4 Références bibliographiques.

Les technologies semi-conductrices ont connu la plus forte progression industrielle des vingt dernières années, et demeurent un outil essentiel de développement des économies modernes et cela, grâce à leur propriété physique curieuses qui sont connues depuis longtemps. Ces matériaux sont actuellement utilisés dans plusieurs composants électroniques très importants, ils jouent un rôle majeur dans les applications hyperfréquences, l'électronique de puissance mais surtout dans le domaine de l'optoélectronique [1].

I.1 Semi-conducteur

I.1.1 Définition d'un semi-conducteur

Un semi-conducteur est un corps cristallin dont les propriétés de conductivité électrique sont intermédiaires entre celles des isolants et des conducteurs, elles varient sur plusieurs ordres de grandeur, sous l'effet de :

- La température
- L'éclairement
- La présence d'impuretés (dopage) [2].

I.1.2 Conductivité électrique

Un semi-conducteur sera isolant à une température de 0°K, contrairement à un métal, alors qu'à température plus élevée, il devient un conducteur électronique par excitation thermique, comme c'est indiqué sur le schéma ci-contre Un semiconducteur peut transporter de l'électricité et devenir conducteur, c'est cette propriété qui est à la source de la forte réactivité des semi-conducteurs leur permette, en fait, d'être d'un intérêt technologique. Pour mieux comprendre cette dynamique des électrons responsable du phénomène de conduction dans un semiconducteur, on fait appel à la théorie de bandes, qui décrit le comportement des électrons, dans le cas où une excitation leur permet de devenir libres et participent à la conduction [3].

I.1.3 Notion de bandes d'énergie

Les électrons d'un atome isolé prennent des niveaux d'énergie discrets qui sont en fait constitués de sous-niveaux(ou sous-couches). Lorsqu'on rapproche deux atomes ces niveaux (ou sous-couches) vont être dégénérer, en étendant ce raisonnement à N atomes (cristal), cette « dégénérescence » fait apparaître des bandes d'énergie permises, qui peut s'interpénétrer » et se séparer à nouveau lorsque la distance interatomique

diminue, donnant ainsi des bandes d'énergie interdite appelées aussi « Gap» (E_g) .Les orbitales liantes forment la bande de valence (la dernière pleine) et les anti-liantes celle de conduction (la première vide), les deux orbitales liantes et anti –liantes sont séparées par la bande interdite (gap) de largeur E_g .

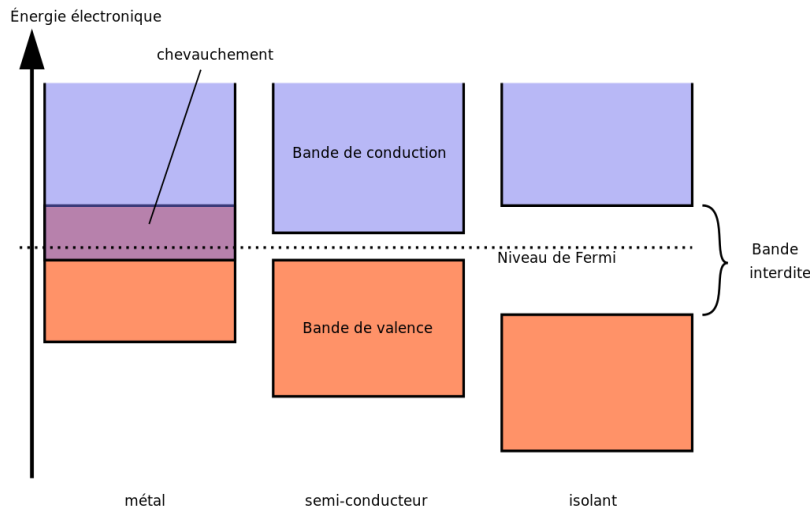


Figure I.1: Structures de bande d'un isolant, semi-conducteur et un conducteur [4].

A des températures très basses, la bande de conduction est vide ne contient pas d'électrons et la bande de valence est complètement occupée, car l'énergie thermique n'est pas suffisamment importante pour ioniser les atomes du réseau cristallin. A des températures normales un bon nombre d'atomes ionisés ont déjà cédé leurs électrons à la bande de conduction, dans laquelle ils participent à la conduction électrique avec une charge négative. La bande de valence, même quasiment pleine, présente un nombre de niveaux inoccupés (trous) égal au nombre d'électrons dans la bande de conduction (dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque); ces niveaux inoccupés peuvent être occupés par un électron de valence d'un atome voisin et ainsi se déplacer dans le réseau cristallin, et participer à la conduction électrique comme s'ils étaient des particules chargées positivement [5].

I.1.4 Notion de gap direct et de gap indirect

Les courbes EC (k) dites aussi « relation dispersion » ou EC représente le niveau d'énergie du bas de la bande de conduction, EV le haut de la bande de valence [6].

Et (k) : le vecteur d'onde associé à un électron, il a une quantité de Mouvement ($p = mV = \hbar k$) fait apparaitre deux types de semi –conducteur :

I.1.4.1 Semi-conducteur a gap direct: les extremums, soient le minimum de EC et le maximum de EV correspondent à la même valeur de k c'est-à-dire à la même quantité de mouvement nous dirons que le gap est direct.

I.1.4.2 Semi-conducteur à gap indirect: les extremums d'EC et d'EV ne correspondent pas à la même valeur de k , la transition indirecte nécessite donc une modification de la quantité de mouvement. [6].

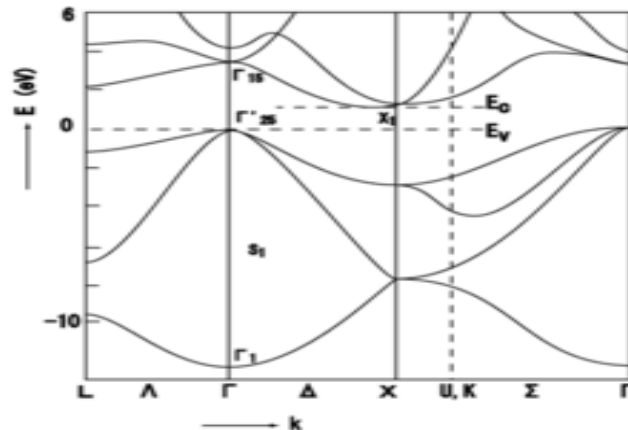


Figure I.2: les deux types de semi-conducteur [7].

I.1.5 Conduction par électron et par trou

Le fait de fournir aux électrons de valence d'un semi-conducteur, une énergie suffisante, capable de briser une liaison de valence et de créer ainsi des électrons mobiles, ces derniers peuvent avoir par la suite une transition vers la bande de conduction, les états vacants ainsi créés dans cette bande de valence, sont appelés trous, ils sont dus alors à l'interaction des électrons avec le réseau cristallin [2].

Sous l'action d'un champ électrique ou magnétique, tous les électrons meurent dans une direction faisant en sorte que les trous bougent dans la direction opposée. La neutralité du matériau impose que les trous et les électrons soient identiques [8].

Les physiciens supposent donc, que cette particule imaginaire (quasiparticule) doit avoir une charge positive, le rôle important joué par ces particules et dû au fait, qu'elles réagissent comme des porteurs de charges mobiles. On peut dire que, la conduction électrique dans un semi-conducteur a pour origine:

- Les électrons, qui se trouvent dans la bande de conduction.
- Les états inoccupés ou trous, présents dans la bande de valence.

La répartition de ces porteurs est donnée sur le schéma si dessous

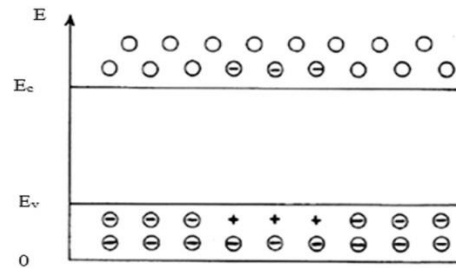


Figure I.3: Répartition des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence à la température T . (Le nombre d'électrons dans la bande de conduction est égal au nombre des trous dans la bande de valence) [9].

Afin de comprendre le phénomène de conduction dans un semi-conducteur, nous devons définir quelques termes importants pour la description des semi-conducteurs

I.1.6 Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur est dit intrinsèque, si ces propriétés électriques sont entièrement dues à sa composition chimique et à sa structure cristalline et non pas à la présence d'impuretés. Ce comportement correspond à son état pur, donc parfait ; sans défaut structural ou impuretés. Toutefois, un semi-conducteur réel n'est jamais parfaitement intrinsèque, ces semi-conducteurs ne conduisent pas ou très peu le courant sauf s'ils sont portés à haute température [8].

L'agitation thermique suffit pour fournir l'énergie nécessaire à la transition d'un électron, de la bande de valence à la bande de conduction, on parlera donc de conductivité intrinsèque celle-ci augmente avec la température.

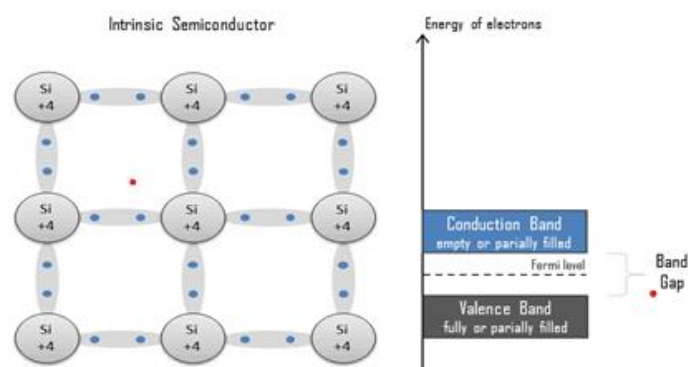


Figure I.4: Représentation schématique de la substitution d'un atome de bore à un atome de silicium (exemple du dopage P) avec la structure de bande énergétique relative [10]

I.1.7 Semi-conducteur extrinsèque

Ces semi-conducteurs sont d'un grand intérêt technique, car leur conductivité électrique peut être fortement modifiée par l'adjonction dans leurs structures cristallines d'impuretés spécifiques. Les propriétés électriques étant ainsi déterminées par la présence des impuretés, on parle de conductivité extrinsèque. L'adjonction délibérée d'impuretés à l'intérieur d'un semi-conducteur intrinsèque est appelée dopage [2,8].

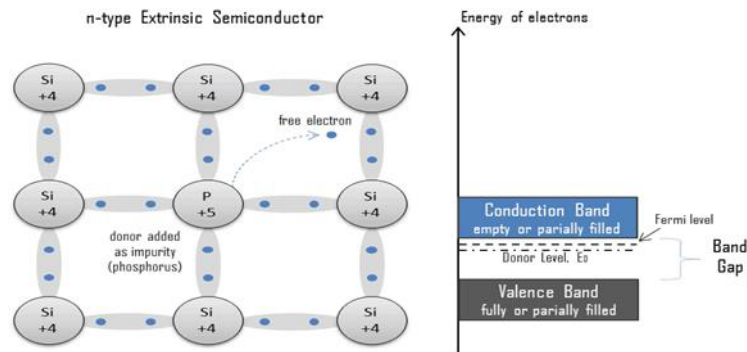


Figure I.5: Représentation schématique de la substitution d'un atome de bore à un atome de silicium (exemple du dopage N) avec la structure de bande énergétique relative [11].

I.1.8 Semi-conducteurs dopés

Cette technique consiste à implanter des atomes correctement sélectionnés nommés impuretés dans un semi-conducteur intrinsèque. La forte variabilité des propriétés électriques est due d'une part, à la nature des impuretés et d'autre part, à la manière selon laquelle elles s'incorporent dans le semi-conducteur [2]. La technique du dopage augmente la densité des porteurs, par la suite la conductivité électrique augmente. Deux types de dopage sont envisagés [12] :

- Dopage du type P.
- Dopage du type N.

Le premier consiste à augmenter la densité des trous, pour ce faire, on introduit un certain nombre d'atomes pauvres en électrons dans le semi-conducteur, afin de créer un excès de trous. Le second augmente la densité des électrons dans le matériau semi-conducteur par l'incorporation d'un certain nombre d'atomes riches en électrons. Du point de vue énergétique, la formation des bandes interdites étant due à la régularité de la structure cristalline, les porteurs libres introduisent des états accessibles à l'intérieur de ces bandes, rendant le gap plus perméable » à un niveau accepteur ou donneur selon le type de dopage P ou N. Dans le cas du silicium, [13].

I.2 Les propriétés structurales des semiconducteurs

Les semi-conducteurs se présentent sous plusieurs compositions chimiques avec une grande variété de structures cristallines.

I.2.1 Les semi-conducteurs cristallins

Les caractéristiques physiques fondamentales des semiconducteurs se manifestent lorsque le matériau se trouve à l'état solide particulier, dite état cristallin. L'état cristallin se distingue des autres états solides par le fait que, les atomes s'organisent suivant un ordre défini. Cet état est engendré par la répétition périodique d'atomes ou de groupement d'atomes (de même nature ou de nature différente) appelé motif du cristal ou maille suivant les trois directions de l'espace et qui permet, par translation, de générer la structure cristalline. Le résultat est un ensemble ordonné de noyaux et d'électrons liés entre eux par des forces essentiellement coulombiennes [8].

I.2.1.1 La structure Zinc-Blende

La plupart des matériaux semi-conducteurs binaires III-V, et quelques matériaux II-VI ont une structure Zinc-Blende (ZB) figure (I.6). Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant, est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées [14].

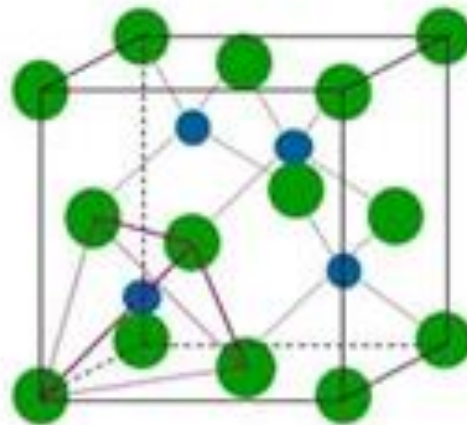


Figure I.6: structure zinc blende [15].

I.2.1.2 La structure de CuO

L'oxyde CuO ou ténorite se distingue des monoxydes de métaux de transition 3d par sa structure monoclinique. Il s'agit d'un solide ionique noir ayant comme température de fusion et d'évaporation 1064 et 1100°C respectivement. Dans cette structure, le cuivre se situe au centre de plans carrés définis par des anions oxygène (figure I.7). La ténorite cristallise dans le groupe d'espace C2/c avec des paramètres de maille. [16] [17].

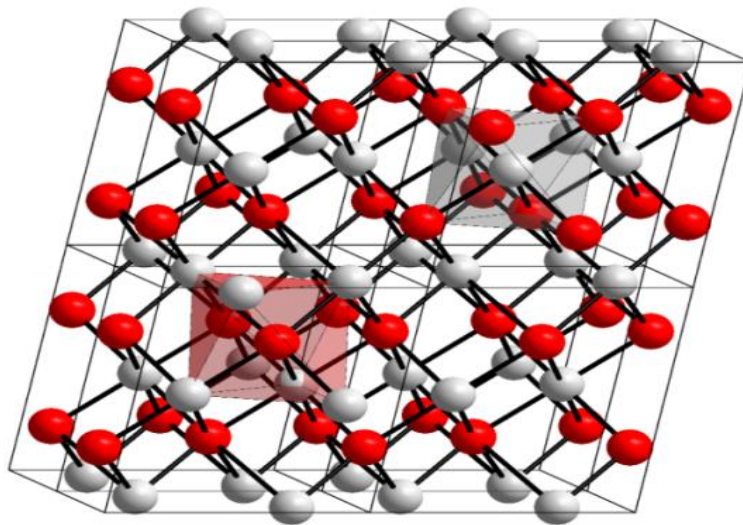


Figure I.7: Représentation schématique de la structure cristallographique de CuO : les sphères grises représentent les ions Cu^{2+} et les sphères rouges les ions O^{2-} [18].

I.2.1.3 La structure de Cu₂O

L'oxyde de cuivre monovalent ou cuprite cristallise dans le groupe d'espace Pn3m. Les ions oxygène définissent un réseau cubique centré dans lequel les ions cuivreux occupent le centre de la moitié des cubes d'arêtes $a\sqrt{2}$ (figure I.8). La structure est fortement symétrique du réseau cristallin d'oxyde cuivreux Cu₂O (structure cubique). La figure montre les ions Cu qui se situent sur la maille conventionnelle CFC à la position (1/4, 1/4, 1/4) et les ions qui se situent sur la maille CC à la position (3/4 ; 3/4 ; 3/4) [19]. Dans cette structure les atomes de cuivre sont coordonnés linéairement à deux atomes d'oxygène, formant ainsi un réseau tridimensionnel «d'haltères» O-Cu-O, comme dans la Delafosse CuFeO₂. Les caractéristiques structurales de Cu₂O sont reportées.

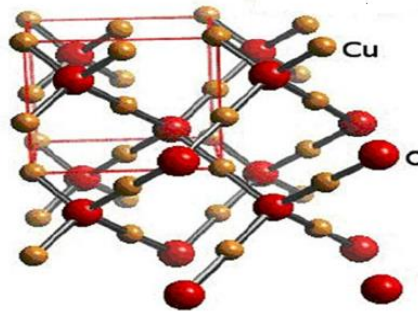


Figure I.8 : Représentation schématique de la structure cristallographique de Cu_2O
[20]

I.2.2 Paramètre cristallin

C'est une grandeur utilisée pour d'écrire la maille d'un cristal, la maille cristalline est définie par trois paramètres a , b , c et par trois angles α , β , λ qu'ils font entre eux comme c'est présenté sur la (figure I.9). Suivant les valeurs relatives de ces six grandeurs on définit les différentes structures cristallines.

C'est pour cela, la détermination de la constante du réseau est la première étape à faire pour déterminer la structure d'un cristal. On voit clairement que, la connaissance de cette constante du réseau permet de calculer la densité des atomes et donc également la densité électronique. Néanmoins ces paramètres de réseau ne sont pas constants, ils peuvent varier en fonction de la température et de la pression. [2]

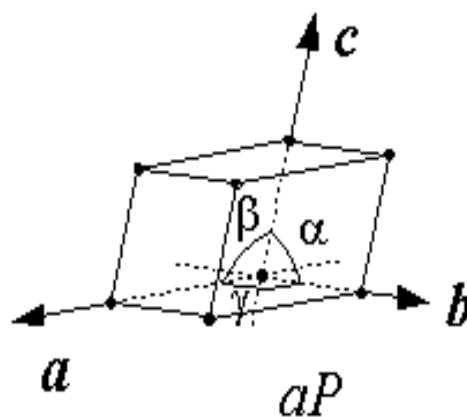


Figure I.9: Réseau triclinique primitif de l'espace tridimensionnel [21]

I.2.3 Le réseau réciproque

Le réseau cristallin est aussi appelé réseau direct. On définit un réseau réciproque (comme pour l'espace-temps et fréquence) qui sera d'un grand intérêt pour décrire les phénomènes physiques (diffraction, phonons et calcul de structure de bande) se produisant dans l'espace (cristal) direct. Le réseau réciproque d'un réseau cfc est donc un réseau cc (et réciproquement). Le réseau réciproque est défini par sa 1^{ère} zone de Brillouin, l'équivalent de la maille élémentaire pour le réseau direct. La construction de la première zone de Brillouin est illustrée par la figure.

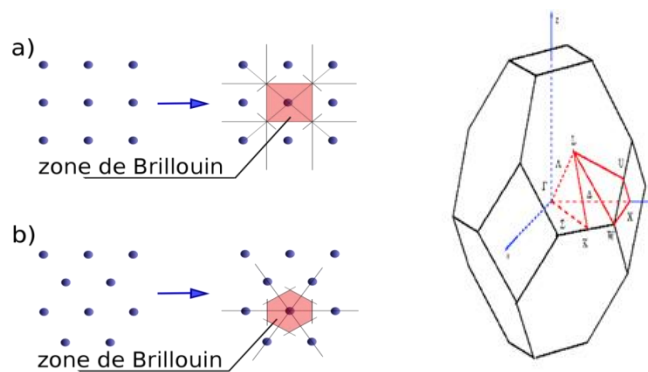


Figure I.10: représentation de zone de Brillouin est illustrée [22,18]

I.3 Les propriétés optiques des semiconducteurs

Les propriétés optiques des solides (absorption, réflexion, transmission) sont d'intérêt pratique, leur étude a été prouvée pour être un outil puissant pour la compréhension de la structure électronique et atomique de ces matériaux [23]. Mais avant de considérer ces interactions lumière – matière, nous faisons un rappel des formalismes utiles pour décrire cette lumière électromagnétique.

I.3.1 Définition des ondes électromagnétiques

Un champ électromagnétique nous entoure en permanence, exactement comme l'air qui nous entoure. Ce champ est créé par la présence des particules chargées, comme les électrons et les protons, le déplacement de ces particules donne un courant électrique qui va donner à son tour un champ magnétique, une simple perturbation de ce champ électromagnétique permet de créer la propagation d'une onde électromagnétique. Toute onde est caractérisée par deux paramètres, sa fréquence et sa longueur d'onde. La forme de cette onde est schématisée si dessous [24].

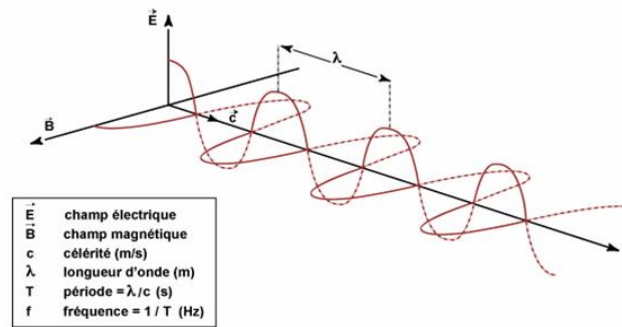


Figure I.11: L'onde électromagnétique [25].

I.3.2 Le spectre électromagnétique

Les ondes électromagnétiques couvrent un grand nombre de phénomènes, elles sont extrêmement utiles dans notre vie de tous les jours. Il faut dire que ces rayonnements ont la même nature. D'ailleurs ils portent des noms différents, mais c'est aussi parce qu'ils se manipulent très différemment les uns des autres, ces ondes sont :

- Les ondes radio.
- Micro-ondes.
- Infrarouges.
- Lumière visible.
- Ultraviolet.
- Rayon X.
- Rayons gammas.

Tous ces noms désignent en fait le même phénomène « onde électromagnétique ». Chaque type de rayonnement est caractérisé par une gamme de fréquence, en partant de ceux qui ont les plus faibles fréquences, c'est ce qu'on appelle « spectre électromagnétique » présenté sur(la figure I.12).

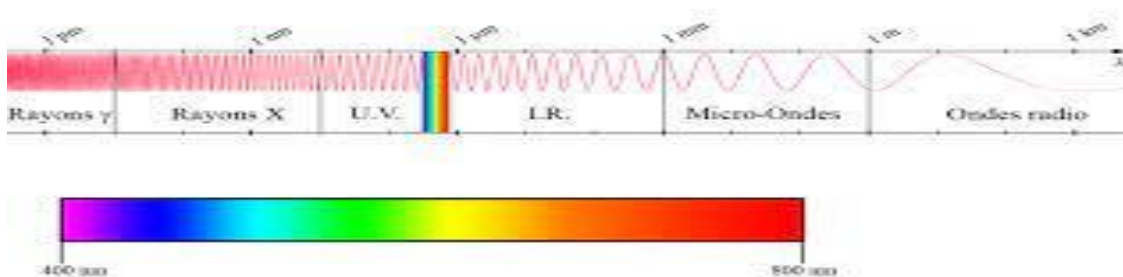


Figure I.12: Le spectre électromagnétique [26].

I.3.3 La lumière visible

La lumière visible On désigne par le terme de « lumière visible » appelée aussi spectre optique, la partie du spectre du rayonnement électromagnétique perceptible par l'œil humain. Le spectre visible est bien continu, on peut dire qu'il n'y a pas de frontière entre une couleur et la suivante. Les longueurs d'ondes de la lumière visible s'échelonnent d'environ 380 nm (violet) à 780 nm (rouge), Ces limites rapprochées sont présentées sur (la figure I.13).

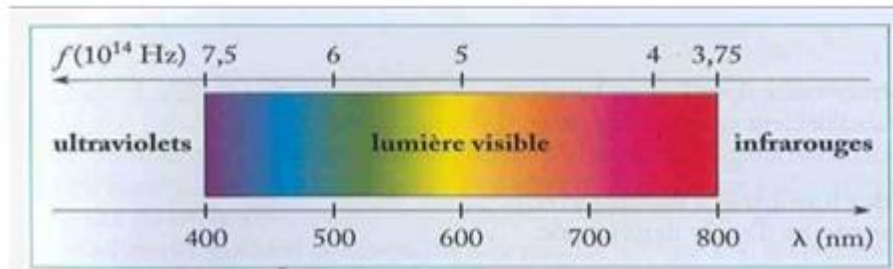


Figure I.13: La lumière visible et ces limites rapprochées [27].

I.3.4 Notion de photon et sa couleur

Il faut savoir que la lumière n'est pas seulement une onde électromagnétique, en fait, elle est composée de particules appelées photon ; ou quanta de lumière, ils ont les propriétés d'une onde et celles d'une particule dans le vide. L'énergie du photon est donnée par la relation [14].

$$E = h\nu = \frac{h}{T} = \eta\omega$$

h : La constante de Planck,

ω : La pulsation,

ν : La fréquence du rayonnement,

T : La période.

Avec,

$$\eta = \frac{h}{2\pi}$$

L'équation peut être écrite de la manière suivante [1,2] :

$$E(eV) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1,24}{\lambda(\mu)}$$

λ Étant la longueur d'onde,

c: La célérité de la lumière.

Le déplacement dans le vide du photon est désigné par la relation suivante :

$$c = \lambda \nu = \frac{\lambda}{T}$$

Où :

λ Étant la longueur d'onde,

c: est la vitesse de la lumière (exactement 299 792 458 m/s)

Dans le cas d'une interaction rayonnement matière, c'est l'énergie du photon qui va être échangée. Lors d'une interaction avec le matériau, la lumière peut communiquer de l'énergie aux particules qui peuvent aussi se débarrasser d'un excès de l'énergie en émettant un photon. Chaque photon a une couleur précise. La couleur du photon est lié à son énergie, plus le photon est bleu plus il transporte de l'énergie, plus il est rouge moins il l'en transporte. Donc on peut dire que, la couleur du photon émis par l'électron dépend de la différence d'énergie entre les deux orbitales relatives au saut de l'électron, autrement dit, entre les niveaux d'énergie de leur structure de bandes.

I.3.5 L'interaction rayonnement-matière

La lumière interagit beaucoup avec la matière, elle peut être absorbée, réfléchi, déviée ou émise par la matière. L'interaction avec les atomes et plus particulièrement avec les électrons des semi-conducteurs, peut se faire selon trois processus : l'absorption, l'émission instantanée et l'émission stimulée [8,28].

I.3.6 L'absorption fondamentale de la lumière

Un photon d'énergie $h \nu$ peut induire le saut d'un électron d'un état occupé de la bande de valence d'énergie E_1 , vers un état libre de la bande de conduction d'énergie E_2 appelé aussi état excité ($h\nu=E_2-E_1$), c'est l'absorption fondamentale elle est présentée sur la (figure I.14) Ce processus sera mis à profit dans les capteurs de rayonnement [14]

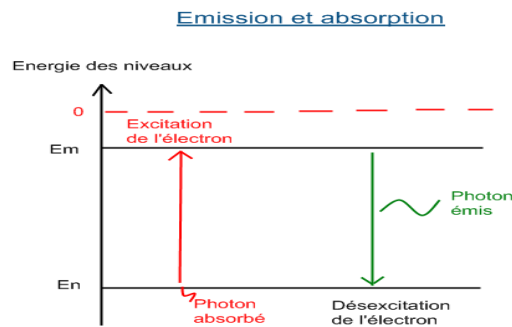


Figure I.14: L'absorption fondamentale de la lumière par les porteurs [29].

I.3.6.1 L'émission spontanée

Si l'état excité est instable, l'électron dans la bande de conduction a tendance à revenir à son état d'équilibre et peut retomber spontanément sur un état vide de la bande de valence. Une recombinaison électron-trou aura lieu avec émission d'un photon d'énergie $h\nu$, il s'agit d'une recombinaison radiative ; c'est l'émission spontanée (figure I.15). Ce phénomène est mis en évidence par les émetteurs de rayonnement et les diodes électroluminescences [8].

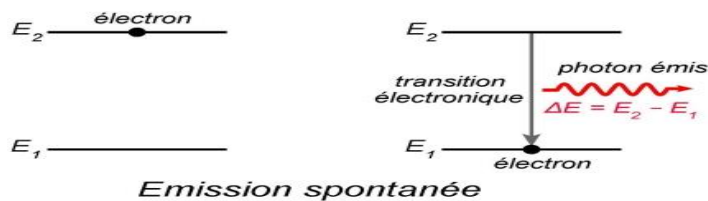


Figure I.15: L'émission spontanée [29]

I.3.6.2 Emission stimulée

L'émission stimulée de lumière se produit lorsqu'un atome à l'état excité E_2 reçoit un photon incident α d'énergie $h\nu$, correspondant à la différence de niveau intrinsèque $E_2 - E_1$ (E_1 étant le niveau d'énergie de l'atome à l'état fondamental), l'atome retourne au niveau E_1 en émettant un photon β de même fréquence ; cette émission « déclenchée » par le photon incident constitue un exemple de transition provoquée à partir d'un état métastable vers un état stable : elle a donc été baptisée stimulée ou induite. Pour compléter le modèle, Einstein a émis l'hypothèse que ce phénomène était instantané, donc que le photon induit était en phase avec le photon

incident, et enfin, que sa direction était également celle du photon incident. L'émission d'un faisceau laser est basée sur le principe de l'émission stimulée.

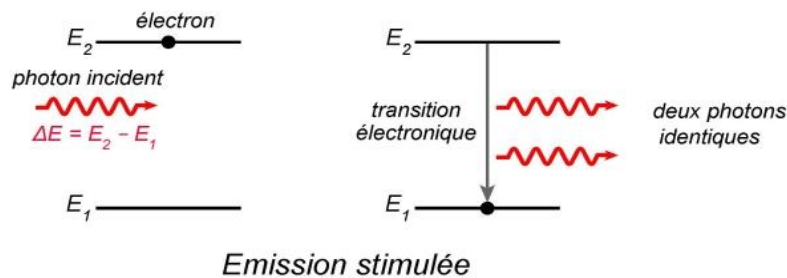


Figure I.16: L'émission stimulée [29].

I.3.7 Phénomène de recombinaison dans les semiconducteurs

I.3.7.1 Recombinaisons radiative et non radiative

Il existe deux mécanismes de recombinaison des porteurs de charges dans les semi-conducteurs. La recombinaison radiative et la recombinaison non radiative. Dans le premier mécanisme, la recombinaison des partenaires se manifeste sous forme d'émission d'énergie de photon. On distingue plusieurs processus dans le second mécanisme :

- La recombinaison par effet Auger** : l'énergie des partenaires qui se recombinent est transférée à une troisième particule qui devient chaude. Ce mécanisme trouve son analogue dans le processus de désexcitation des atomes [30].
- La recombinaison excitonique** : c'est le cas dans lequel l'électron et le trou forment un exciton.
- La recombinaison phonique** : dans ce cas l'énergie des partenaires est transférée au réseau.

I.3.7.2 Centres de recombinaison et niveaux pièges

Les centres de recombinaison sont dus aux atomes d'impuretés. Les niveaux pièges sont des niveaux de défauts qui captent soit un électron soit un trou puis les relâchent. Ils correspondent respectivement à un niveau piège d'électron et à un niveau piège de trou.

Dans les semiconducteurs, les atomes d'impuretés se comportent comme des centres de recombinaisons. En générale, Les deux cas peuvent être se présenter :

- Un défaut, portant une charge négative, capte un électron de la bande de conduction puis il capte un trou de la bande de valence.
- Un défaut, chargé positivement, capte un trou de la bande de valence puis il capte un électron de la bande de conduction.

I.3.8 L'indice de réfraction

L'indice de réfraction n d'une substance est une de ses constantes physiques susceptible de la caractériser au même titre que sa densité ou son point de fusion ou d'ébullition. C'est l'une des notions importantes de l'optique. Cette grandeur caractérise la modification de la propagation des ondes lumineuses par leur interaction avec le milieu matériel dans lequel elles se propagent. Le processus est représenté dans la figure ci-dessous.

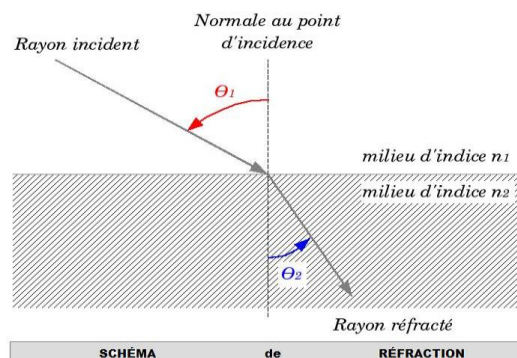


Figure I.17: L'indice de réfraction d'un matériau [31]

L'indice de réfraction dépend du type de matériau utilisé qu'il soit monocristallin, poly cristallin ou amorphe et du taux d'impuretés dans le matériau. En général, il est lié au gap énergétique du matériau, plus le gap est grand, plus l'indice est petit. En électromagnétisme, l'indice de réfraction se définit à partir de constant diélectrique, substance isolante capable d'emmagasiner de l'énergie électrostatique caractérisée par sa permittivité ou constante diélectrique pouvant prendre des valeurs complexes dans des milieux absorbants. Connaître l'indice de réfraction d'un matériau est très important pour la réalisation des dispositifs électroniques tels que les guides d'ondes, les cellules solaires etc. Plusieurs approches ont touchées cet indice qui est lié au gap énergétique fondamental du matériau. Donc pouvoir choisir un indice pour une application quelconque revient à ajuster ce gap c.à.d. affiner la structure du matériau pour qu'il puisse répondre aux exigences de l'application [14] [32].

I.3.9 Les transitions directes et indirectes

Dans un semiconducteur, on s'intéresse surtout aux transitions à travers la bande interdite appelée gap. Notamment les recombinaisons électron-trou sont des transitions régies en mécanique quantique, par certaines règles de sélections citées ci-dessus (conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement) [8].

Dans l'étude des composants optoélectroniques, il est important d'avoir en esprit la relation énergie - longueur d'onde pour traduire en (eV) la caractéristique d'un rayonnement définie en μm [33]

Si la valeur $\frac{1,24}{\lambda(\mu)} < E_g(\text{eV})$, le cristal semiconducteur sera transparent. Il devient

opaque lorsque $\frac{1,24}{\lambda(\mu)} > E_g(\text{eV})$. Le photon a alors une énergie suffisante pour exciter un électron de la bande de valence à la bande de conduction.

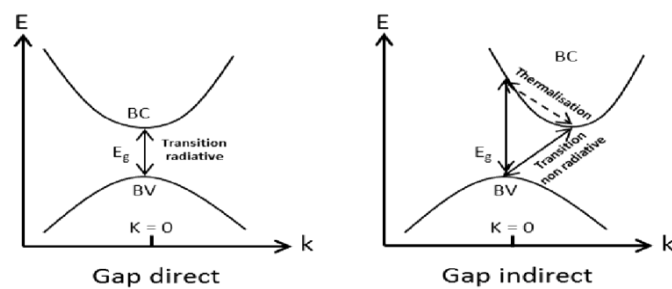


Figure I.18: Transition directe et indirecte [34].

Pour passer de la bande de conduction à la bande de valence, la recombinaison d'un électron (Figure I.18) fait intervenir deux quanta :

- Emission d'un photon d'énergie $h E_g$ et de vecteur d'onde négligeable.
- Emission ou absorption d'un phonon, caractérisé par un grand vecteur d'onde et une faible variation d'énergie. Le phonon est un quanta de vibration du réseau cristallin dû à l'échange d'énergie absorbée lors d'une génération électron-trou, ou dissipée lors d'une recombinaison. En d'autre terme, c'est l'énergie échangée sous forme de chaleur.

I.3.10 Couleurs des semi-conducteurs

Les semi-conducteurs qui devraient être mats, vitreux, terreux, ou autre dans le noir si cela était visible, possèdent un gaz d'électrons libres dès qu'ils sont éclairés par la lumière dans le domaine du visible. Les semi-conducteurs dont la bande interdite est un peu plus large vont absorber des photons de plus forte énergie (violet bleu) pour libérer leurs électrons. Ils vont alors nous apparaître avec des couleurs chaudes jaune-rouge, comme le soufre, le réalgar, l'orpiment, ou le cinabre. Donc la couleur d'un semiconducteur intrinsèque est liée à la largeur du gap (Figure I.19).

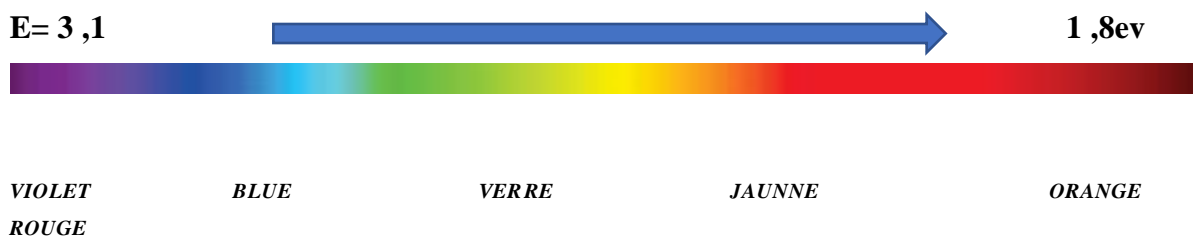


Figure I.19: Couleurs des semi-conducteurs intrinsèques.

Si l'énergie du visible des photons $E_{vis} > E_{gap}$, les photons sont absorbés, Si l'énergie du visible des photons $E_{vis} < E_{gap}$, les photons sont transmis, Si l'énergie de photon est dans la gamme de E_{gap} ceux ayant une énergie supérieure à E_{gap} sera absorbé. On voit la couleur de la lumière transmise. Si toutes les couleurs sont transmises la lumière est blanche. Les semiconducteurs et les isolants qui ont une bande interdite plus importante n'absorbent pas dans le visible et ce mécanisme de la théorie des bandes n'affecte pas leurs couleurs.

Toutefois, des semiconducteurs, comme le diamant, peuvent être dopés par des éléments accepteurs ou donneurs d'électrons (Figure I.19), sous formes d'impuretés et qui peuvent les colorer. Les éléments donneurs sont des éléments dont le niveau d'énergie de la bande de valence est proche du niveau de conduction de l'élément de base du minéral (le carbone dans le cas du diamant). Un photon du visible peut alors fournir suffisamment d'énergie à un électron superficiel de l'élément donneur pour qu'il saute jusqu'au niveau de la bande supérieure du semiconducteur. Il y a alors absorption d'un photon d'une longueur d'onde donnée et coloration. Un élément accepteur, lui, à un niveau d'énergie vacant légèrement supérieur au niveau de valence du semiconducteur, un photon du visible peut ainsi fournir l'énergie nécessaire à un électron de valence du semiconducteur pour sauter sur le niveau d'énergie sans électron

de l'élément accepteur. Et comme précédemment, il y a absorption et donc coloration [35].

I.3.11 Relation entre transmission et absorption

On définit la transmission et l'absorption par La loi de Lambert :

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (\text{I.8})$$

Où

I_0 : L'intensité du faisceau incident,

I : L'intensité du faisceau transmis,

X : Distance de pénétration de la lumière dans un matériau à partir d'une surface,

α : Coefficient d'absorption linéaire totale (cm^{-1})

Il tient compte de la perte d'intensité à partir des centres de diffusion e des centres d'absorption.

α tend vers zéro pour un isolant pur.

Références bibliographiques

- [1] G. Roosen, Livre de « Matériaux semi-conducteurs III-V, II-VI et nitrures pour l'optoélectronique », Ed. Hermes Science (2003).
- [2] E. Mooser, Mémoire de Master, « Introduction à la Physique du solide », 1 Ed. Presses polytechniques et Universitaires romandes (1993).
- [3] www.creea.u-bordeaux.fr/physique_technologie_composants_puissance.pdf.
- [4] <https://www.techno-science.net/>
- [5] S. M. SZE, Physics of Semiconductor Devices, John Wiley, (1981).
- [6] Cours de physique des S-C, écoles poly technique de Marseille, (2005)
- [7] https://fr.wikipedia.org/wiki/Wikip%C3%A9dia:Accueil_principal
- [8] H. Mathieu, « Physique des semi-conducteurs et des composants électronique », 4 Ed. Masson (1998).
- [9] <https://emrecmic.wordpress.com/>
- [10] https://www.memoireonline.com/logo_200px.jpg
- [11] <http://courelectr.free.fr/BASE/ICONES/NAV.GIF>
- [12] Beiser A. Physique Appliquée : Cours et Problèmes. McGraw Hill, Série Schaum.
- [13] www.phytem.ens-cachan.fr/Semicond_transp05_06.pdf.
- [14] F. Mezrag, Thèse de doctorat, « Etude des propriétés optoélectroniques et diélectriques des matériaux semiconducteurs », Université Mohamed Khider Biskra, (2012).
- [15] <https://www.toppr.com/ask/en-nz/question/duunic-un-cue4ain-zinc-blende-structure-the-coordination-number-of-zn2-ion-isa-2b-4c/>
- [16] Ohya, Y., Ito, S., Ban, T. and Takahashi, Y. (2000) Preparation of CuO thin films and their electrical conductivity. Eng. Mater, 181, 113-116.
- [17] Balamurugan, B. and Mehta, B.R. (2001) Optical and structural properties of nanocrystalline copper oxide thin films prepared by activated reactive evaporation. Thin Solid Films, 396, 90-96.
- [18] <https://fr.wikipedia.org>
- [19] I.Amroune ,B.Bendjedi, « Effet de la température de dépôt du système CuO-Cu₂O par spray chimique »,Mémoire de Master, Univ Mohamed Boudiaf de M'Sila. 2018
- [20] A. Ataweel, Thèse de doctorat, « Synthèse de nano structures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique », Université de Lorraine, 2014.
- [21] https://wikiwand-19431.kxcdn.com/img/logo_new.svg
- [22] <https://www.researchgate.net/>
- [23] A. Bechiri, Thèse de doctorat, « Effet du désordre et du substrat sur la structure électronique dans les alliages semi-conducteurs III-V » Université Constantine (2006).
- [24] Y. Quéré « physique des matériaux », Ellipses, Paris, 1988
- [25] https://e-cours.univ-paris1.fr/modules/uved/envcal/html/rayonnement/1-rayonnement-electromagnetique/ressources/images/onde_electromag.png
- [26] <https://fr.wikiversity.org/wiki/Wikiversit%C3%A9:Accueil>
- [27] <https://slideplayer.fr/>

[28] V. Trinite, Thèse de doctorat, « Etude théorique des phases du titane », Ecole Polytechnique, 2007.

[29] <https://www.maxicours.com/>

[30] I. Spaldin, N.A. Magnetic Materials: Fundamentals and Applications, 2nd edn. Cambridge University Press, Cambridge (2011). and references therein

[31] <https://www.superprof.fr/ressources/>

[33] W.Kara Mohamed, Thèse de doctorat, Univ Mohamed Khider Biskra (2012).

[33] J. Boucher, J. Simonne, «Principes et fonctions de l'électronique intégrée», Ed Cepadues, (1977).

[34] <https://www.researchgate.net/> <https://www.researchgate.net/>

[35] W. Zhou, S Wu, S. Li, J. Magn. Magn. Master.(2015)395.

Chapitre II :

Théorie de la

fonctionnelle de la

densité

SOMMAIRE

CHAPITRE II: Théorie de la fonctionnelle de la densité

II.1 Équation de Schrödinger.

II.1.1 Approximation de Born Oppenheimer.

II.1.2 Approximation de Hartree et de Hartree-Fock.

II.1.2.1 Approximation de Hartree.

II.1.2.2 Approximation de Hartree-Fock.

II.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.2.1 La DFT comme une théorie de plusieurs corps (Théorèmes de Hohenberg et Kohn).

II.2.2 La DFT comme une théorie à un seul corps.

II.2.2.1 Les équations de Kohn-Sham.

II.2.2.2 Fonctionnelle d'échange et corrélation.

II.2.2.3 Approximation de la densité locale (LDA).

II.2.2.4 Approximation du gradient généralisé (GGA).

II.3 Approche du pseudo potentiel.

II.3.1 Théorème de Bloch.

II.3.2 Une base d'onde plane.

II.4.3 Approximation du cœur gelé.

II.4.3 Pseudisation des fonctions d'onde.

II.5 Références bibliographique.

La description quantique non relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute

nécessairement par la présentation d'équation de Schrödinger (N-corps) qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce problème en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de cette équation. Mais, les électrons et les noyaux qui constituent le matériau fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile.

II.1 Équation de Schrödinger

Un cristal est constitué d'un très grand nombre de particules (noyaux et des électrons)

en interaction. En 1925, le physicien Autrichien Schrödinger a proposé une équation qui décrit toutes ces interactions, et qui donnée par :

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

H désigne l'opérateur Hamiltonien dont la valeur propre est l'énergie E du système, Ψ sa fonction d'onde propre, cette fonction d'onde dépend des coordonnées de toutes les particules

qui le composent (Noyaux et électrons) :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots; R_1, R_2 \dots) = \Psi(r, R_\alpha) \quad (\text{II. 2})$$

r_i : représente les coordonnées généralisées des électrons et R_α , les coordonnées des noyaux.

L'opérateur hamiltonien comprend toutes les formes d'énergies, notamment :

1) L'énergie cinétique totale des électrons T_e :

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{T}_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \quad (\text{II. 3})$$

Où m est la masse de l'électron; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h étant la constante de Planck; $\Delta_i = \nabla_i^2$ est l'opérateur de Laplace pour le i-ème électron :

$$\Delta_i = \nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (\text{II. 4})$$

2) L'énergie cinétique totale des noyaux T_z :

$$\hat{T}_z = \sum_{\alpha} \hat{T}_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_\alpha}{2M_\alpha} \right) \quad (\text{II. 5})$$

Où M étant la masse du noyau et $\Delta_\alpha = \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_\alpha^2}$

3) L'énergie d'interaction des électrons (deux par deux) U_e :

$$\hat{U}_e = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{U}_{ij} \quad (\text{II. 6})$$

4) L'énergie d'interaction des noyaux (deux par deux) U_z :

$$\hat{U}_z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \hat{U}_{\alpha\beta} \quad (\text{II. 7})$$

Z_α et Z_β sont les charges des noyaux α et β

5) L'énergie d'interaction entre électrons et noyaux U_{ez} :

$$\hat{U}_{eZ} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \hat{U}_{i\alpha} \quad (\text{II. 8})$$

6) L'énergie de toutes les particules dans un champ appliqué V :

$$V = (r_1, r_2, \dots ; R_1, R_2 \dots) \quad (\text{II. 9})$$

L'hamiltonien d'un cristal soumis à l'action d'un champ V pourra donc être présenté sous la forme :

$$H = T_e + T_n + U_e + U_n + U_{en} + V \quad (\text{II. 10})$$

Quates les propriétés observables du système électrons-noyaux sont contenues dans l'équation (II.1). Il suffit donc de la résoudre pour avoir accès aux états du système et à ses propriétés physiques et chimiques. Mais, il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de $(N_e + N_z)$ corps en interaction. Cette équation reste trop compliquée pour que des solutions analytiques soient données même dans les cas d'interactions d'un nombre de particules peu élevé. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à résoudre cette équation font appel à quelques approximations fondamentales que nous allons exposer maintenant [1].

II.1.1 Approximation de Born Oppenheimer

Il est possible de simplifier l'équation de Schrödinger en considérant la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux $M_n \gg m_e$. Dans le cas du plus léger noyau (l'atome de l'hydrogène) sa masse est 1836 fois plus lourde que l'électron.

Les noyaux se déplacent donc très lentement par rapport aux électrons et donc en première approximation, ils s'adaptent instantanément aux déplacements des premiers. Les noyaux apparaissent donc comme immobiles aux yeux des électrons. Cette approximation est dite adiabatique ou de

Born-Oppenheimer [2]. Elle conduit donc à la séparation du l'Hamiltonien total en une partie électronique et une partie nucléaire reliée aux noyaux. Les états propres du système sont alors caractérisés par des fonctions d'onde qui sont un produit d'une fonction d'onde électronique $\Psi_e(R, r)$ et une fonction d'onde nucléaire ϕ .

$$\Psi_{R, r} = \phi_R \Psi_e(R, r) \quad (\text{II. 11})$$

La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixées des noyaux. On a alors à résoudre le système d'équations suivant :

$$[T_e + U_e + U_{ez}] \Psi_e(R, r) = E \Psi_e(R, r) \quad (\text{II.12})$$

$$[T_z + U_z + E_R] \phi_R = E \phi_R \quad (\text{II. 13})$$

Où $E(R)$ est la fonctionnelle d'énergie électronique qui définit ainsi la surface d'énergie potentielle des noyaux, dite de Born Oppenheimer. Pour les états d'énergie électroniques du cristal, on n'utilise que l'équation (II.12), les noyaux étant supposés fixes à leur position d'équilibre. Mais cette équation traduit l'évolution d'un système à n corps et demeure un problème très difficile encore à résoudre.

Une approche qui a eu du succès a été la réduction de (II.12) à un problème à un seul corps, comme la montre l'approximation de Hartree-Fock [3,4].

II.1.2 Approximation de Hartree et de Hartree-Fock

II.1.2.1 Approximation de Hartree

Cette approximation a été introduite premièrement par Douglas Hartree en 1928. Comme l'équation 1.9 est un problème à N corps (à cause du terme d'interaction Electron-Electron), elle ne peut pas être résolue exactement (sauf pour les cas avec un seul Electron).

Le traitement consiste à réduire le problème de N corps à celui d'une seule particule, ce qui permet de considérer des fonctions d'onde approchées. Pour cela, l'approximation la plus simple consiste à considérer que les Electrons comme indépendants, dans lequel chaque Electron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres Electrons, donc leur mouvement est décorrélé. Ainsi, si on

considère deux Electrons 1 et 2, la probabilité de présence de l'électrode coordonnées r1 dans l'orbitale i est indépendante de celle de l'électron de coordonnées r2: Le potentiel de Hartree s'écrit

$$V^H = \int dr^3 \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \quad (\text{II. 14})$$

Ou V^H est le potentiel de Hartree pour le $i^{\text{ième}}$ électron qui remplace l'interaction électrostatique électrons-électrons avec tous les autres électrons. La densité d'électrons dans l'équation (II. 14) est donnée par :

$$\rho_i = \sum_{j(j \neq i)}^N |\phi_j(\vec{r})| \quad (\text{II. 15})$$

Le Hamiltonien d'un tel systèmes 'écrit :

$$H_e = \sum_i^N h_i \quad (\text{II. 16})$$

Ou h_i est le Hamiltonien mono-électronique défini comme :

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{\text{ext}} + V_i^H \quad (\text{II. 17})$$

-- $\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$: Energie cinétique de l'électron i

- V_{ext} : représente \ddagger la fois le potentiel d° aux noyaux.

- V_i^H : est le potentiel de Hartree pour lei $i^{\text{ème}}$ électron.

Par ailleurs, la fonction d'onde totale s'écrit

$$\varphi^{hp}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \phi_i(\vec{r}_1), \phi_j(\vec{r}_2), \dots, \phi_i(\vec{r}_1) \quad (\text{II. 18})$$

Cette fonction est un produit de spin-orbitales mono-électroniques. Elle est appelée produit de Hartree (Hartree Product (HP)).

L'opérateur h_i possède un ensemble de valeurs propres/ fonctions propres qui s'avèrent être des spin-orbitales :

$$h\phi_j(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \phi_j(\vec{r}_i) \quad (\text{II. 19})$$

Où ε_i : est l'énergie associée à la présence d'un électron dans le spin orbitale

Le potentiel de Hartree, donné par l'équation (II. 14), qui détermine les fonctions d'ondes nanoélectroniques est exprimé en termes de ces mêmes fonctions d'ondes selon l'équation (II.15).

C'est la raison pour laquelle cette approche est appelée approximation du champ auto cohérent.

Le principal défaut de la méthode de Hartree est qu'elle ne tient pas compte du principe de Pauli, la fonction d'onde φ^{HP} n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées de deux électrons. Cette méthode traite les électrons comme des particules discernables et néglige complètement la corrélation Electronique et les

effets d'échange. La méthode de Hartree-Fock est un raffinement appréciable de la méthode de Hartree, dans laquelle le produit de Hartree est remplacé par une fonction d'onde donnée par un déterminant de Slater, qui satisfait la condition de l'antisymétrie et permet d'introduire les effets d'échange électronique [5].

II.1.2.2 Approximation de Hartree-Fock

Afin de tenir compte du principe d'antisymétrie imposant à la fonction d'onde φ de changer de signe au cours de la permutation de deux électrons, Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un « déterminant de Slater » [6]

$$\varphi(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \varphi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_2(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{N_e}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \varphi_{N_e}(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix}$$

(II.20)

Où : $\vec{\sigma}_i$: représente le spin.

La fonction donnée par l'équation ((II. 20)) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule [6] :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=i \\ j \neq i}}^{N_e} \int \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3(\vec{r}') - \sum_{\substack{j=i \\ j \neq i}}^{N_e} \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int \frac{|\varphi_j^*(\vec{r}') \cdot \varphi_i(\vec{r}')|}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3(\vec{r}') \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r})$$

(II. 21)

Avec : $\delta_{\sigma_i, \sigma_j}$ représente le symbole de Kronecker

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons.

Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'approximation de Hartree-Fock (AHF), qui sont appelés termes d'énergie de corrélation. [7]

Toute une catégorie de méthodes, dites d'interaction de configurations (CI, Configuration Interaction) s'est construite sur cette base. Leur objectif est d'aboutir à une solution exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement le nombre de configurations croît rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée des calculs à de tous petits systèmes.

En principe l'AHF pose un problème du fait du caractère non local du potentiel d'échange. De plus, cette méthode ne tient pas compte des effets de corrélation entre électrons de spins antiparallèles.

II.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la densité fonctionnelle [8-9] est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [10], qui stipulent que l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction non spin-polarisés sous l'influence d'un potentiel externe est donnée de manière exacte par une fonctionnelle de la densité électronique à l'état fondamental.

II.2.1 La DFT comme une théorie de plusieurs corps (Théorèmes de Hohenberg et Kohn)

Le formalisme de la *théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)* est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [8].

* Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ est déterminé de façon unique, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique à l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

* L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E = E[\rho(\vec{r})]$, et l'énergie de l'état fondamental est égale au minimum global de cette fonctionnelle pour lequel $\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$.

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 22})$$

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \hat{v}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{II. 23})$$

Où :

$\hat{v}_{ext}(\vec{r})$: représente le potentiel externe agissant sur les particules, et $F[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec [8] :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (\text{II. 24})$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel.

Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de là cette fonctionnelle universelle $F[\rho(\vec{r})]$.

II.2.2 La DFT comme une théorie a un seul corps

II.2.2.1 Les équations de Kohn-Sham

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale. L'énergie totale d'un système de N électrons interagissant est donc fonctionnelle de la densité et la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut être réalisée de manière itérative en se basant sur une loi variationnelle.

Au cours de ces différents traitement de l'énergie totale du système nous avons donc introduit une nouvelle fonctionnelle, dite universelle du fait qu'elle ne dépend pas du système électronique, F_{HK} la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. Comme nous l'avons vu précédemment, cette fonctionnelle regroupe deux termes \hat{T}_e et \hat{U}_e eux-mêmes fonctionnelles de la densité. Seulement leur expression analytique pour le système de N électrons interagissant est inconnue.

Kohn [11] et Sham [12] ont envisagé ce problème sous un autre angle. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme énergie cinétique. Pour ce fait, ils ont introduit la notion d'un système fictif d'électrons sans interaction de même densité $\rho(r)$ que le système d'électrons en interaction.

En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$. Cette correspondance entre systèmes d'électrons en interaction et sans interaction a en réalité de nombreuses conséquences :

Passage d'une description basée sur une fonction d'onde à N électrons Ψ à N fonctions d'ondes à un électron (Φ_i).

Détermination de la densité électronique à travers la sommation des $|\varphi_i|^2$ sur tous les états occupés au lieu de considérer l'intégrale de $|\Psi|^2$ sur toutes les variables de l'espace exceptée une définie par r.

L'énergie cinétique (\hat{T}_e) et l'énergie potentielle (\hat{U}_e) des N électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommé classique et non

classique. L'énergie cinétique classique (\hat{T}_e^{ind}) provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique (\hat{U}_e^{cla}) n'est rien d'autre que l'énergie de Hartree. Le reste, énergies cinétique et potentiel non classique, a été regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange et corrélation, E_{xc} . Une manière de définir cette nouvelle fonctionnelle est de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte.

$$E_{xc} = (T_{el} - T_{el}^{ind}) + (V_{el-el} - V_{el-el}^{cla}) = T_{el}^{dep} + V_{el-el}^{nel} \quad (\text{II.25})$$

Ce terme d'échange et corrélation se retrouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn (H_{HK}). Nous passons d'une expression pour laquelle nous ne connaissons pas la forme mathématique des deux fonctionnelles $\hat{T}_e[\rho]$ et $\hat{U}_e[\rho]$ à une expression où les fonctionnelles $\hat{T}_e^{ind}[\rho]$ et $\hat{U}_e^{cla}[\rho]$ sont connues et où le terme E_x représente ce qui n'est pas connu, c'est-à-dire l'énergie d'échange et corrélation. Ce terme correspond précisément à ce qui nécessitera des approximations. Kohn et Sham à travers cette approche ont donc transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit, E_{xc} . De ce fait, l'erreur commise sera faite sur une petite contribution à l'énergie totale du système.

L'énergie totale du système passe alors d'une somme de contributions indépendantes (F_{HK}) et dépendantes du potentiel externe \hat{V}_{ext} , à la somme de l'énergie cinétique des particules indépendantes (\hat{T}_e^{ind}) avec un terme dépendant d'un potentiel effectif.

Ce potentiel effectif (\hat{V}_{eff}) contient le potentiel externe (\hat{V}_{ext}) la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction et le potentiel d'échange et corrélation (\hat{V}_{xc}) défini comme :

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho} \quad (\text{II.26})$$

Le choix de Kohn et Sham se réfère à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger mono électroniques. Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn et Sham.

La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons.

$$\rho(r) \rightarrow \hat{V}^{eff}[\rho(r)] = \hat{V}^{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + \hat{V}_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.27})$$

La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger

Mono électroniques dans le but d'obtenir les φ_i .

$$\varphi_i(r) \rightarrow \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II.28})$$

$$\hat{V}_{eff}(r) \rightarrow \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}^{eff}(r) \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.29})$$

La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde mono-électroniques:

$$\varphi_i(r) \rightarrow \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II.30})$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière auto-cohérente.

II.2.2.2 Fonctionnelle d'échange et corrélation :

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité ou des orbitales. La recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnels standards, qui ont déjà été largement utilisées [13].

II.2-2.3 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et corrélation est la Local Densité Approximation, ou LDA. Cette approximation fait l'hypothèse que la densité fluctue assez lentement. Elle remplace donc le potentiel d'échange et corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent. Le gaz d'électrons est pris de la même densité que la densité au point calculé, ceci a été fait au début des années 80 [14]. La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable ; mais elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [15, 16]. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 à 2 %), mais peut devenir importante quand des liaisons de types Vander Waals sont en jeu. [13]

L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA} [\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA} [\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3 \vec{r} \quad (\text{II.31})$$

Dans laquelle $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$ peut être obtenu d'une façon variation elle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc} [\rho(\vec{r})])}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.32})$$

II.2.2.4 Approximation du gradient généralisé (GGA)

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité.

La GGA (Generalized Gradient Approximation) [17] permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA surcorrige parfois la LDA. [18, 19]

L'énergie d'échange-corrélation (GGA) peut être écrite sous la forme :

$$E_{XC}^{GGA} [\rho(\vec{r})] = \int (\rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC} [\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]) d^3\vec{r} \quad (\text{II.33})$$

Où :

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$: représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

Le Schéma représenté dans la figure (I.1) décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohm-Sham, commençant par la description de la densité initiale $\rho(\vec{r})$ et déterminant par le calcul des propriétés désirées.

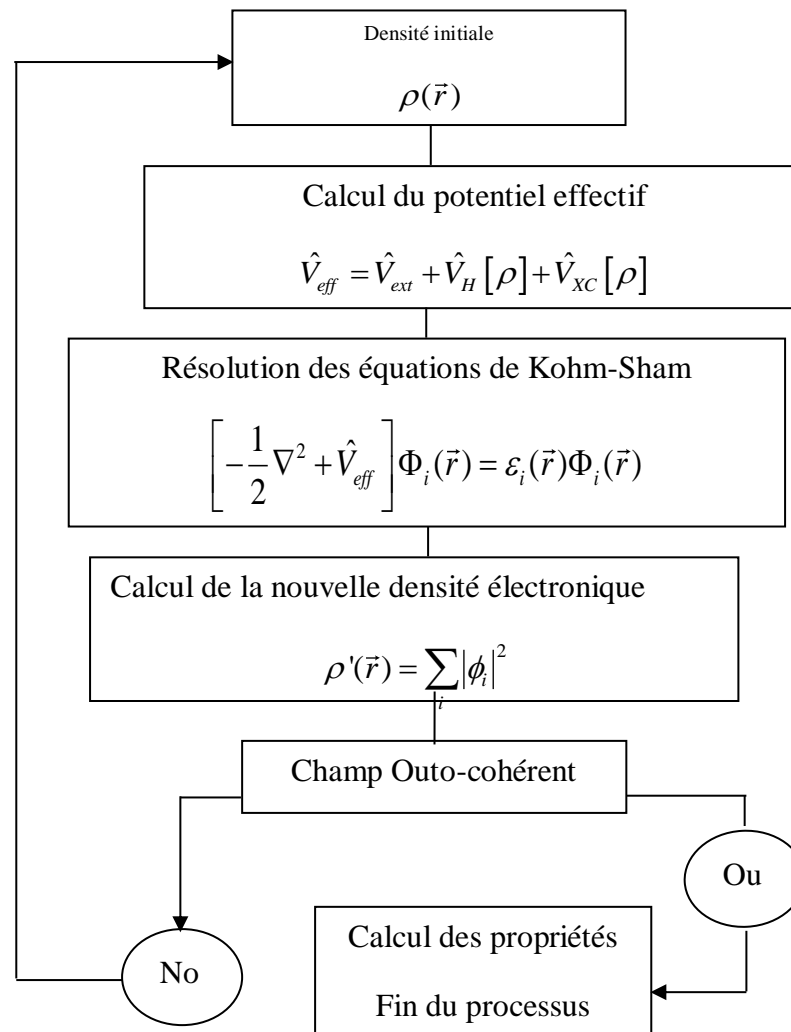


Figure II.1: Différentes étapes de la résolution auto-cohérente des équations de Kohm – Sham.

II .3 Approche du pseudo potentiel

Principe

La méthode du pseudo potentiel [20 -21] est une technique de calcul très utilisée dans l'étude des structures de bande. Cette méthode s'est avérée, depuis son introduction, très efficace dans l'investigation et la compréhension des propriétés électroniques des solides.

La méthode de pseudo potentiel fût introduite par Fermi en 1934 pour étudier les états atomiques des couches minces. Dans l'année suivante, Hell man proposa que cette méthode puisse être utilisée pour obtenir les niveaux énergétiques des atomes des métaux alcalins. Cependant, c'est à partir de 1950 que son utilisation fut généralisée et ceci grâce à Phillips et Kleinman en 1959 qui se sont basés sur la méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W).

L'intérêt de cette méthode est que seuls les électrons de valence seront pris en compte. Les électrons du cœur seront supposés "gelés" et seuls les électrons de valence se déplacent dans un potentiel électronique. Les coefficients utilisés dans la méthode O.P.W. pour assurer l'orthogonalité de l'onde plane aux états du cœur, peuvent être utilisés pour construire un potentiel orthogonal. Ce potentiel est répulsif car son effet est de repousser les électrons de valence loin du cœur. Et on obtient par effet d'annulation un potentiel faible ou "pseudo potentiel". Ce dernier peut être traité en utilisant la méthode des électrons presque libres (N.F.E.M) ou toute autre méthode standard pour résoudre l'équation de Schrödinger. [22, 23]

Cette méthode fut appliquée notamment pour le calcul des structures électroniques des solides sets liquides, les interactions électron-phonon, la supraconductivité, les vibrations des réseaux, les liaisons et structure des cristaux ...etc.

Mais les techniques numériques deviennent assez compliquées quand un nombre infini d'électrons sans interaction qui se meuvent dans le potentiel statique d'un nombre infini de noyaux ou d'ions. A ce stade, une fonction d'onde doit être calculée pour chaque électron parmi un nombre infini dans le système. Ce problème peut être surmonté en appliquant le théorème de Bloch à la fonction d'onde électronique. Ce qui va naturellement conduire à utiliser une base d'ondes planes et la technique des points spéciaux dans l'espace réciproque.

II.3.1 Théorème de Bloch

Bloch a démontré un important théorème [24], qui établit les solutions de l'équation de Schrödinger pour un potentiel périodique peuvent être mises sous la forme d'un produit d'une onde plane par une fonction $u_i(\vec{r})$ qui a la périodicité du réseau cristallin [25].

$$\Psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}) \quad (\text{II.34})$$

Avec :

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II.35})$$

\vec{k} : Est vecteur d'onde, i est l'indice de bande, et \vec{R} : c'est le vecteur du réseau direct.

Pour la fonction $u_i(\vec{r})$ on peut toujours écrire :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i\vec{G}} \exp(i\vec{G}\cdot\vec{r}) \quad (\text{II.36})$$

Où : \vec{G} est vecteur du réseau réciproque défini par $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m$ (m est un entier)

En remplaçant $u_i(\vec{r})$ par son expression, la fonction d'onde peut être mise sous la forme d'une somme d'ondes planes.

$$\Psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{G}+\vec{K}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \quad (\text{II.37})$$

Les états électroniques sont permis seulement à un ensemble de points K déterminé par les conditions aux limites, le nombre infini d'électrons dans le solide est pris en compte par un nombre infini de points K , et seulement un nombre fini d'états électroniques sont occupés à chaque point K . Les états occupés à chaque point K contribuent dans le calcul de la densité $n(\vec{r})$, du potentiel électronique et de l'énergie totale. A cause du nombre infini de points K , un nombre infini de calculs est nécessaire pour obtenir ces derniers ($n(\vec{r})$, $V(\vec{r})$, E).

Les fonctions d'ondes sont identiques à des points K identiques, et par conséquent, il est possible de représenter les fonctions d'onde électronique dans une région de l'espace K par une fonction d'onde en un seul point, dans ce cas, le calcul du potentiel électronique, et par suite l'énergie du solide demande la détermination des états électroniques à un nombre fini de point K .

Plusieurs méthodes ont été proposées pour avoir une bonne approximation du potentiel électronique et d'énergie totale, en calculant les états électroniques seulement à un petit nombre de points spéciaux K dans la zone de Brillouin

Suite à l'insuffisance de points K , l'erreur commise dans le calcul de l'énergie totale peut être réduite à l'aide de l'utilisation d'un ensemble dense de points K .

II.3.2 Une base d'onde plane

Suit au théorème de Bloch, la fonction d'onde en chaque point K peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. En principe pour représenter la fonction d'onde on a besoin, d'un très grand nombre d'onde plane. Cependant, les coefficients $C_{i,(\vec{k}+\vec{G})}$ pour les ondes planes de petite énergie cinétique $\frac{\hbar^2}{2m} \left| \vec{K} + \vec{G} \right|^2$

sont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique [26]. En conséquence, la base d'ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique * Cut off Energy * E_{cut} , la limitation de la base d'onde planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale, l'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduite en augmentant la valeur de l'énergie critique. En principe la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusque ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix de E_{cut} détermine le degré d'exactitude du calcul.

II.4.3 Approximation du cœur gele

En physique du solide, il est bien connu que la plupart des propriétés physiques et chimiques des solides dépendent beaucoup plus des électrons de valence que de ceux du cœur. D'autre part les électrons de cœur ne participent pas directement dans les liaisons chimiques, et ils sont peu affectés par les modifications de l'environnement atomique. Alors il est raisonnable d'approximer la configuration de ces électrons de cœur dans le solide a celle d'un atome isolé cette considération permet alors de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation du cœur gelé [27].

Avec cette approximation, le problème de traiter les électrons de cœur est considéré comme résolue, et l'étude est limitée maintenant à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons de cœur. Ainsi tous les $q <$

II.4.3 Pseudisation des fonctions d'onde

L'idée de base de la méthode du pseudo potentiel est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir recours à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physiques, c'est-à-dire le concept de base du pseudo potentiel est l'approximation du cœur gelé qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine.

En pratique, les fonctions d'onde $\Psi(\vec{r})$ représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde $\Psi^{ps}(\vec{r})$ (figure (I.2)). L'égalité $\Psi^{ps}(\vec{r}) = \Psi(\vec{r})$ est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de $\Psi^{ps}(\vec{r})$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [28].

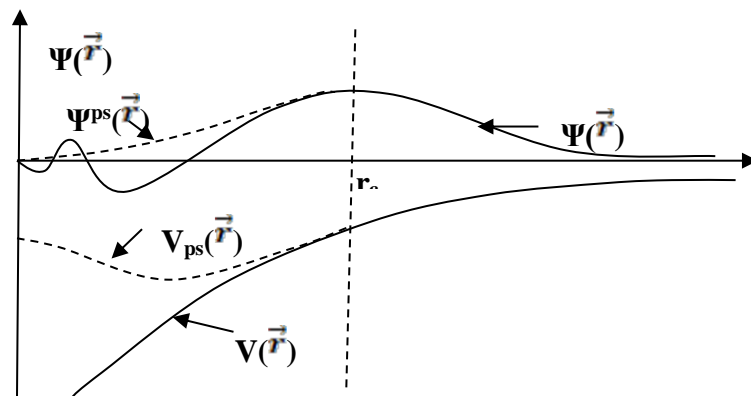


Figure II.2: Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel [28].

Ces pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues offrent l'avantage d'être représentées dans l'espace de Fourier par un nombre très réduit d'ondes planes, et cela réduirait considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. La forme du pseudo potentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [29]. L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend l'interaction coulombienne des électrons de valence avec les noyaux écrantés par les électrons de cœur, la répulsion cœur-valence due au principe de Pauli et le phénomène d'échange-corrélation. Cette dernière est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudo potentiel [28].

Le rayon r_c est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudo potentiel seront lisses [29].

II.5 Références bibliographique

- [1] A. Sattouf, Thèse de doctorat, « Propriétés électroniques, optiques et piézoélectriques des composés ternaires debore », Université Djillali Abbas Sidi Bel Abbas, (2019).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann.Phys.*87, (1927) 457.
- [3] D.R. Hartree, *Proc.Camb. Philos. Soc.* 24, (1928) 89.
- [4] V. Fock, *Z. Phys.* 61, (1930) 126.
- [5] M. Radjal, thèse doctorat, « Etude Ab initio des propriétés structurales, Elastiques et électroniques des composés de Zintl Ba₂P₇X (X = Cl; Br »; Université Ferhat Abbas de Sétif, (2020).
- [6] P. S. Moussounda, thèse doctorat, « Adsorption et Activation du Méthane et du Méthanol sur la surface (100) du Platine : une étude par la fonctionnelle de la densité » Université Louis Pasteur de Strasbourg I, (2006).
- [7] J. L. Davis, and A. Barteau, *Surf. Sci.* 187, (1987) 387.
- [8] P. Hohenberg, and W. Kohn, *Phys. Rev. B.*136, (1964) 864
- [9] D. S. Scholl, and J. Steckel: *Density functional theory*, (John Wiley, 2009)[10]W. Kohn, and L. J. Sham, *Phys. Rev.*140 A, (1965) 1133
- [11] W. Kohn, L. J. Sham, *phys.Rev.A* 140, (1965) 1133.
- [12] W. Kohn, *Rev. of Mod.phys* 71 (5), 1253 (1999) 1253.
- [13] V. Trinite, Thèse de doctorat, « Etude théorique des phases du titane », Ecole Polytechnique, France (2006).
- [14] D. M. Ceperley, and B. J. Adler, *Phys. Rev. Lett.*45, (1980) 566.
- [15] R. O. Jones, and O. Gunnarsson, *Rev. of Mod. Phys.*61, (1989) 689.
- [16] J. Kubler and V. Evert, *Electronic structure calculation dams*, K. H. J. Buschow, (VCH, verlags gesells chaft, Weinheim, 1992).
- [17] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*77, (1996) 3865.
- [18] G. Garcia, C. Elsässer, S. Louie, and M. Cohem, *Phys. Rev. B.* 46, (1992) 9829.
- [19] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* 58, (1998) 11266.
- [20] J. Chelikowsky, and M. L Cohen, *Phys. Rev B.*14, (1976) 552.
- [21] I. V. Abarenkov, and V. Heine, *Phil. Mag.*13, (1965) 529.
- [22] W. A. Harrison, and S. Ciraci, *Phys. Rev B*10, (1974) 1516.
- [23] M. L. Cohen, and J. R. Chelikosky, *In electronic structure and optical proprieties octors*, (Springer series in solid state sciences ed Springer new-York 1988).
- [24] J.P. Kirrev, *livre de Physique des Semi-conducteurs*, (2^{ème} édition Mir, Moscou, 1975).
- [25] H. Mathieu, « physique des Semi-conducteurs et des Composantes électroniques », (Dunod, Paris, 2004).
- [26] M.L.Cohen and J.R.Chelikosky, in *electronic Structure and optical proprieties of semiconductors*, (Springer Series in Solid State Sciences ed Springer new York, 1988).
- [27] H. Zenasni, *Mémoire de magister*, Univ Aboubakr Belkaid de Tlemcen (2008).
- [28] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, and T. A. Arias, *Rev. Mod. Phys.*64, (1992) 1045.
- 29 Warren E. Pikett, *Computer Physics Repport.* 9, (1989) 115.

Chapitre III :

Résultats et

discussion

Sommaire

- III.1 Etude les propriétés structurales.
- III.2 Etude des propriétés optiques du CuO et Cu₂O.
 - III.2.1 La fonction diélectrique.
 - III.2.2 L'indice de réfraction.
 - III.2.3 Le coefficient d'absorption optique.
 - III.2.4 La conduction optique.
 - III.2.5 La fonction de perte.
 - III.2.6 Réflectivité optique.
- III.5 Propriétés électroniques.
 - III.5.1 Structure de bande d'énergie électronique.

III.1 Etude des propriétés structurales

Dans la présente contribution, l'étude des propriétés structurales, optiques et électroniques du composé semi-conducteur de CuO et Cu₂O a été étudié. En utilisant la méthode du pseudo potentiel et onde plane (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui mise en œuvre dans le code CASTEP, la fonctionnelle d'échange-corrélation est traitée dans l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE-SOL).

Les calculs de premier principe ont été effectués pour explorer les propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de cuivre (CuO) avec des structures monocliniques et l'oxyde de cuivreux avec des structures cubiques centrées.

Donc la première figure (III .1) présente la structure du CuO, un prototype de la cellule primitive du CuO monoclinique.

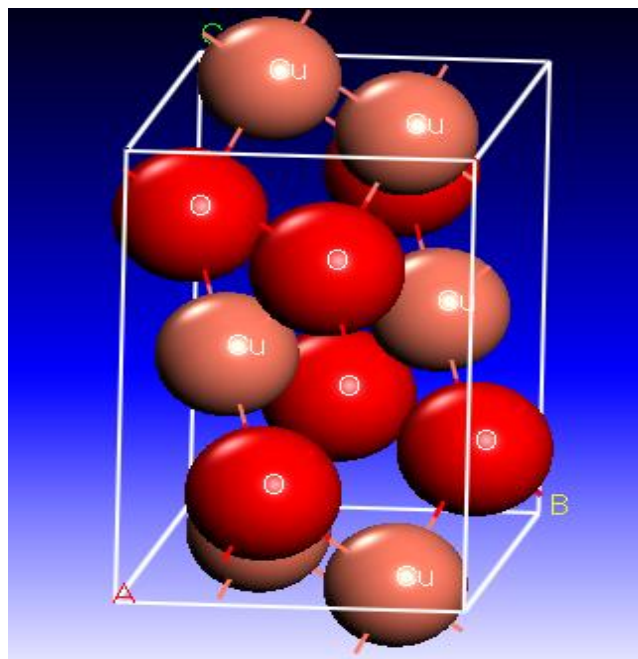


Figure III.1 : la cellule primitive du CuO monoclinique.

La figure (III .2) présente la structure du Cu₂O, un prototype de la cellule primitive du Cu₂O cubique centré.

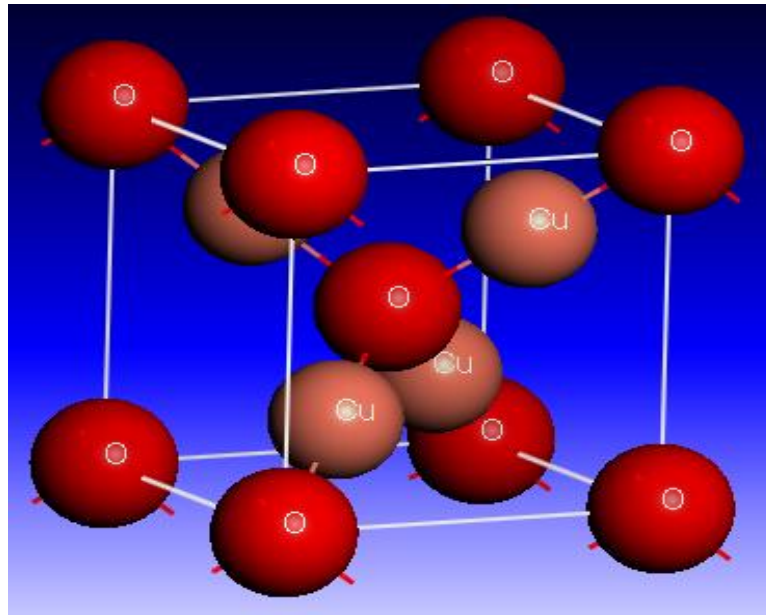


Figure III .2 : la cellule primitive Du Cu_2O cubique centré.

A fin déterminer les paramètres structuraux du composé semi-conducteur CuO et Cu_2O Nous avons calculé les paramètres structuraux d'équilibre : paramètres de réseau (a, b et c), angles (α , β , γ), volume V et groupe d'espace. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales rapportées dans la littérature. Afin de pouvoir les comparer avec nos résultats actuels, sont représentés dans le tableau (III .1).

En Général, les paramètres structuraux obtenus par nos calculs avec l'approximation GGA sont légèrement surestimés par rapport à celles de l'expérience. Nos résultats des paramètres de réseau (a, b, c) du composé de CuO en trouve que ($a=b \neq c$), l'angle ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) et groupe d'espace ($C2/c$) donc en confirmé que le CuO est un monoclinique. Mais les résultats des paramètres du composé de Cu_2O est différent par rapport de CuO parce qu'en trouve que ($a=b=c$), l'angle ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) et groupe d'espace ($Pn3m$) donc est un cubique centré.

	CuO			Cu₂O		
	Nos calculs	Valeurs expérimental	Valeurs théorique	Nos calculs	Valeurs expérimental	Valeurs théorique
a(Å)	4,6630	4.6530 [1]	4.5904 [1]	4,2245	4.2696[2]	4,296[3]
b(Å)	3,4214	3.4100 [1]	3.4314 [1]	4,2245	4.2696[2]	4,296[3]
c(Å)	5,1298	5.1080 [1]	5.1892 [1]	4,2245	4.2696[2]	4,296[3]
Angle	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Système	Monoclinique			Cubique centré		
Volume(Å ³)	81,81	81,04[1]	81,73[1]	75, 39	77.83[2]	79,28[3]
Groupe d'espace	C2/c			Pn3m		

Tableau III .1 : Différents paramètres entre CuO et Cu₂O.

III.2 Etude des propriétés optiques du CuO et Cu₂O

III.2.1 La fonction diélectrique

La fonction de réponse optique qui comprend à la fois les parties réelles $\epsilon_1(E)$ et imaginaires $\epsilon_2(E)$ de la fonction diélectrique, pour les deux composés CuO et Cu₂O en fonction de l'énergie des photons est présentée sur la figure III.3.

L'analyse quantitative des courbes $\epsilon_1(E)$ et $\epsilon_2(E)$ pour le composé CuO montre que les deux quantités soit réels ou imaginaires se comportent de manière similaire.

A partir de l'énergie photonique environ 3,8 eV avec quelque déférence. Nous observons que pour les bases fréquences la courbe de la partie réelle présente un maximum proche du bord d'absorption. Ce maximum est suivi par des régions ayant la tendance générale à une intensité réduite.

Le pic principal de la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique du CuO se produit a une énergie photonique nulle, d'après la courbe en a trouvé que $\epsilon_1(E) \approx 200$ et $\epsilon_2(E) \approx 132$.

Pour le composé Cu₂O, on constate que sa partie réelle se comporte de manière similaire avec la partie réelle du CuO avec une déférence quantitative pour le pic principale à l'énergie photonique nulle $\epsilon_1(E)_{\text{Cu}_2\text{O}} \approx 10$.

Ce qui confirme qu'il y a une déférence au niveau du bord d'absorption. Le pic principal de la partie imaginaire de la fonction diélectrique de Cu₂O apparaît à une énergie photonique de 4 eV.

Les parties réelles et imaginaires pour les deux composés CuO et Cu₂O s'annule à une énergie photonique environ 10 eV.

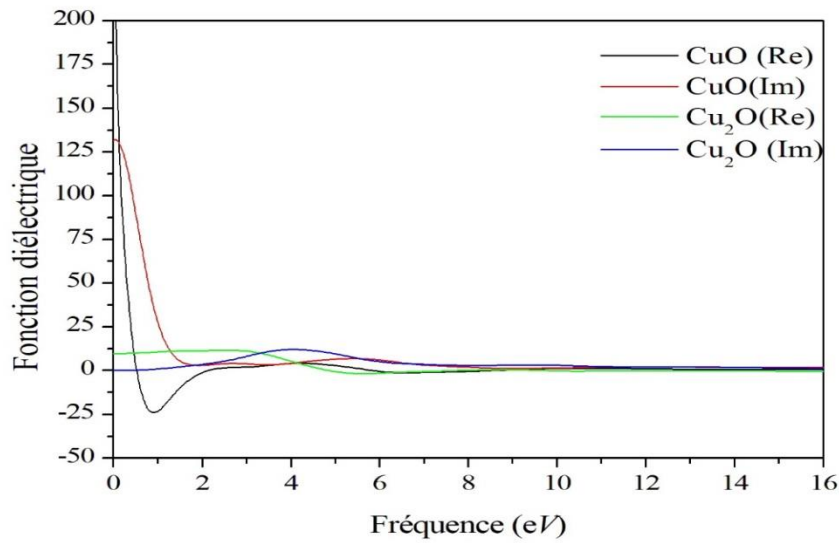


Figure III.3 : Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique en fonction de fréquence du CuO et Cu₂O.

III.2.2 L'indice de réfraction

L'indice de réfraction (n) des semi-conducteurs est d'un intérêt important pour des considérations à la fois fondamentales et appliquées. En outre, les dispositifs tels que les cristaux photoniques, les guides d'ondes, les cellules solaires et les détecteurs, nécessitent une connaissance préalable de l'indice de réfraction [3].

Les variations de l'indice de réfraction en fonction de la fréquence pour les deux composés sont représentées sur la figure (III.4). A partir de ces courbes, on observe clairement que l'indice de réfraction prend des valeurs maximales à l'énergie photonique nulle, les valeurs de l'indice de réfraction relevées d'après la courbe sont de l'ordre de 11 pour CuO et 3 pour Cu₂O.

Un ensemble de pics peut être observé pour les deux composés, ces pics provient des transitions excitoniques, le pic le plus fort dans le spectre de l'indice de réfraction est principalement de la transition de l'exciton 2D [5] ;

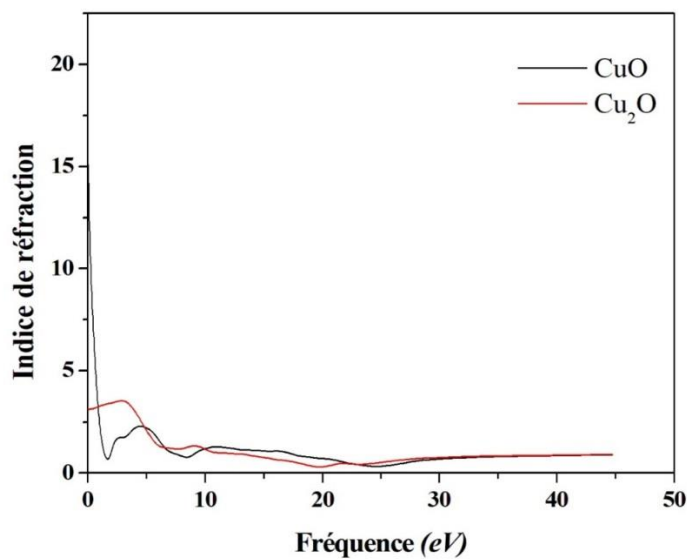


Figure III.4 : Le spectre d'indice de réfraction (n) calculé en fonction de fréquence pour le CuO et Cu₂O .

III.2.3 Le coefficient d'absorption optique

La figure (III.5) montre la variation du coefficient d'absorption optique en fonction de la fréquence pour les composés CuO et Cu₂O une pression nulle. La pénétration de la lumière des longueurs d'onde dans un matériaux avant sont absorption peut être déterminer par le coefficient d'absorption optique. On remarque qu'il ya une augmentation de coefficient d'absorption optique pour les composés CuO et Cu₂O avec l'augmentation de l'énergie de ponton il Attient un valeur environ $2,01 \cdot 10^5$ pour Cu₂O et une valeur environ $2,6 \cdot 10^5$ a un énergie photonique environ 18 eV pour le Cu₂O et 21 eV pour le CuO puis il diminue et disparaît à une énergie de phonton d'environ 26 eV pour le Cu₂O et 38 eV pour le CuO on peut dire que les pic des spectres d'absorption optique pour le CuO sont plus grand en amplitude par apport en Cu₂O . Néanmoins se comportement et dépend de la quantité d'énergie de la lumière qui est absorbé de chaque composé.

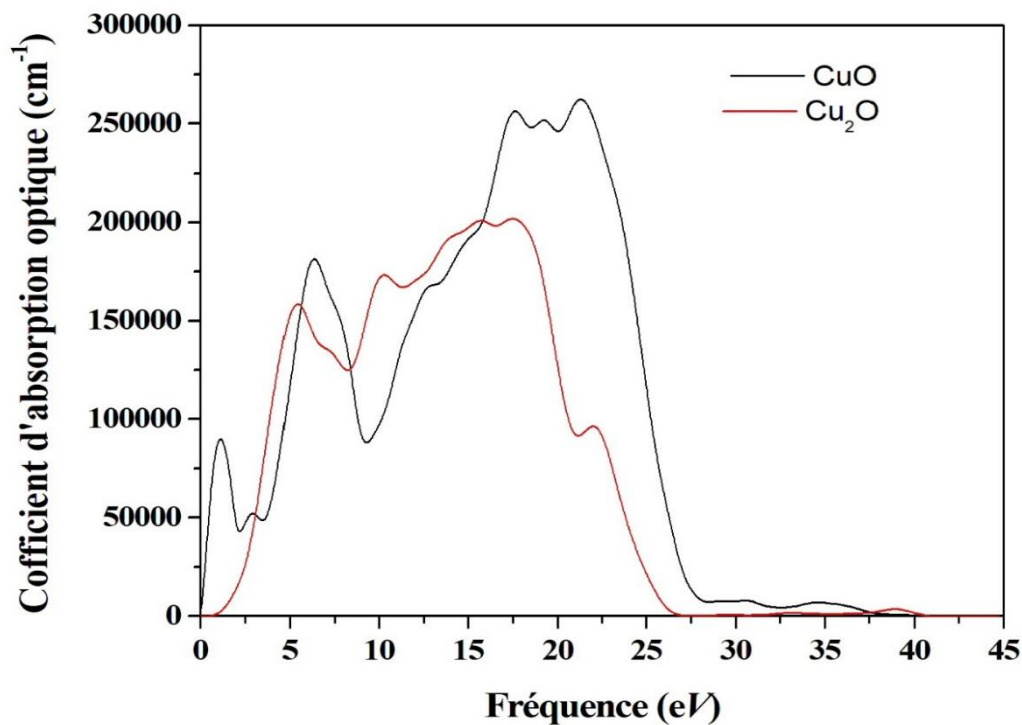


Figure III.5 : Le spectre du coefficient d'absorption optique en fonction de fréquence pour le CuO et Cu₂O.

III.2.4 La conductivité optique

La conductivité optique est une bonne sonde pour la détermination des caractéristiques électroniques des matériaux semi-conducteurs [6]. Les spectres de la variation de la conductivité des composés étudiés en fonction de la fréquence sont montrés par la figure (III.6). On voit les pics principaux et secondaires pour les deux composés CuO et Cu₂O .

Le pic principal pour l'oxyde cuivrique CuO est atteint pour une énergie photonique a 0.6 eV alors que le pic maximal principale pour l'oxyde cuivreux Cu₂O est apparaît à une énergie photonique 5,20 eV.

Lorsque l'énergie des photons augmente la conductivité pour les deux matériaux diminués et s'annule pour l'énergie des photons au de la 26 eV pour le Cu₂O et 37 eV pour le composé CuO

Les pics apparaît dans le composé CuO est sont liées au transitions interbande par des effets excitoniques.

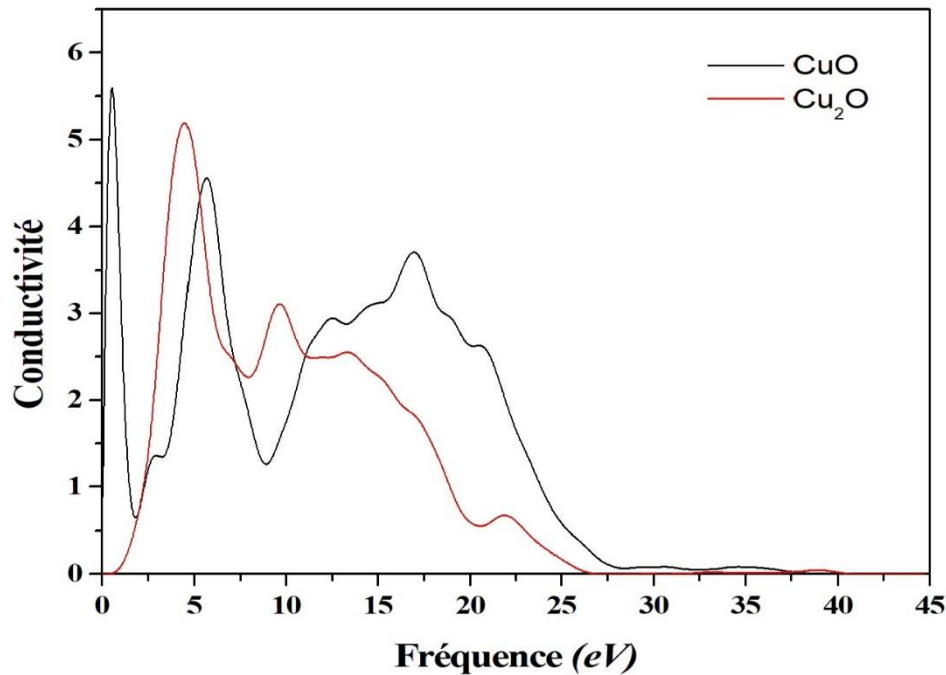


Figure III.6 : La conduction optique en fonction de fréquence du CuO et Cu₂O.

III.2.5 La fonction de perte

La perte d'énergie des électrons rapides traversant un matériau semi-conducteur est décrite par la fonction de perte d'énergie. A cet objectif la fonction de perte en fonction de la fréquence pour les composés CuO et Cu₂O à été calculée. Nos résultats sont représentés sur La figure (III.5). Dans ces spectres, on peut noter des pics qui représenté la caractérisation associée à la résonance du plasma (environ 18 eV pour les deux Cu₂O et CuO). Il est claire que les spectres de la fonction de perte d'énergie commence à augmenter avec l'augmentation de l'énergie photonique à partir de 18 eV, notez que sa maximum est atteint à l'énergie photonique 20 eV pour le Cu₂O et 25 eV pour le CuO, elles diminue et s'annule a une énergie d'environ 26 eV pour le composés Cu₂O et 33 eV pour le composé CuO.

En fait, beaucoup des caractéristiques de la partie imaginaire de la fonction diélectrique sont représentées par la fonction de perte d'électrons. Dans le spectre de réflexion, les pics de perte d'énergie des électrons correspondent aux fronts de fuite.

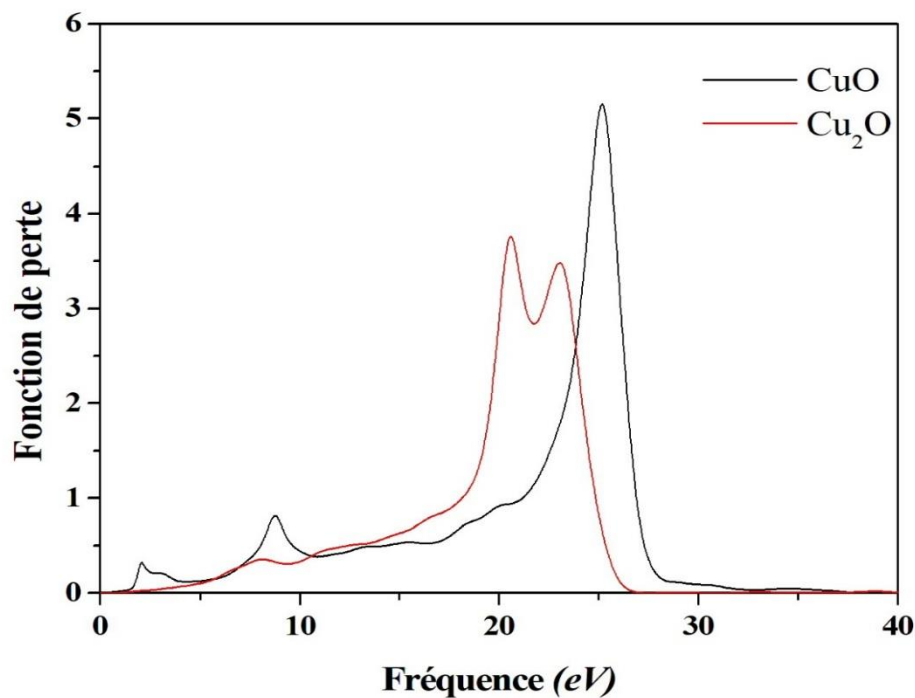


Figure III.7 : La fonction de perte d'énergie des électrons en fonction de fréquence du CuO et Cu₂O

III.2.6 Réflectivité optique

La connaissance de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(E)$ permet de dériver une autre grandeur mesurable : le spectre de réflectivité. Nos résultats des spectres de la variation de la réflectivité pour les deux composés CuO et Cu₂O étudiés en fonction de la fréquence sont représentés sur la figure (III.8).

Notez que le maximum de la réflectivité a une valeur d'environ 78 % et se situe autour d'une énergie photonique 3 eV pour le composé CuO et 42 % avec une énergie photonique 5 eV pour le composé Cu₂O, ce qui confirme nos résultats trouvés concernant l'absorption optique Cu₂O (l'augmentation de la réflectivité conduit à une diminution de l'absorption pour les deux composés CuO et Cu₂O avec une différence au niveau de l'amplitude.

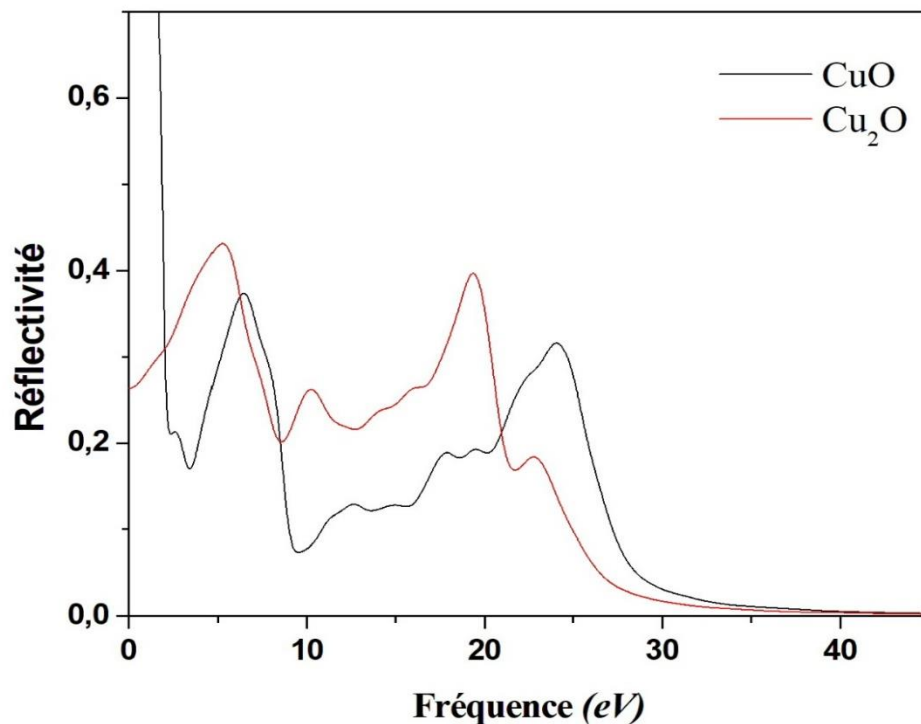


Figure III.8 : Spectre de réflectivité CuO et Cu₂O.

III.5 Propriétés électroniques

III.5.1 Structure de bande d'énergie électronique

Les structures des bandes d'énergie des composés CuO et Cu₂O, ont été calculées en utilisant la méthode du pseudo potentiel des ondes planes avec l'approximation du gradient généralisées (GGA). Les spectres d'énergie obtenus selon les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin sont représentés sur les figures III.9 et 10.

Dans c'est figures le sommet de la dernière bande de valence pour les deux composés étudiés sont comme origine des énergies. A pression et température nulle, on remarque à partir de ces spectres énergétiques que le maximum de la bande de valence est situé au point de haut symétrie Γ (nommé G) dans la zone de Brillouin et le minimum de la bande de conduction est situé aussi ou point Γ . On peut conclure donc que le composé CuO a un compertement similaire que le composé Cu₂O les deux composés semiconducteurs, restent toujours à bande interdite (gap) directe [7,8].

Cependant, la bande valence de ce composé est plus dispersée que la bande de conduction. Cela est due au fait qu'elle est moins délocalisée. L'écart relevé entre le minimum de la bande de conduction et maximum de la bande de valence d'environ 0,300 eV pour CuO et 0,580 eV pour Cu₂O,

Il est à noter que les structures de bandes d'énergie des composés binaires CuO et Cu₂O calculée sont similaire qualitativement et quantitative et considéré comme des semi-conducteur direct .

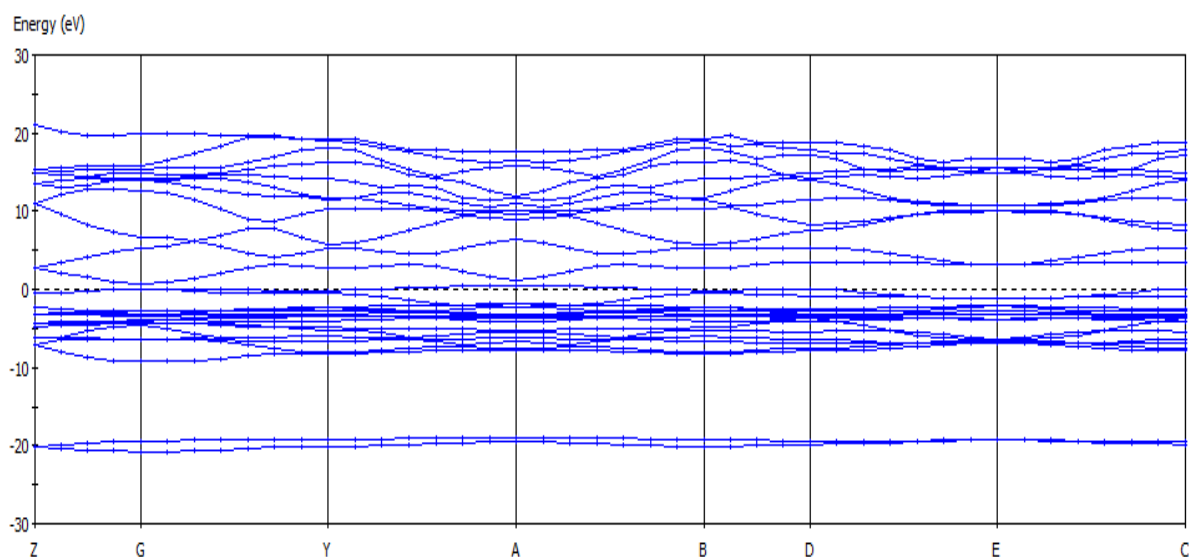


Figure III.9: Spectres d'énergie obtenus selon les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin pour le CuO.

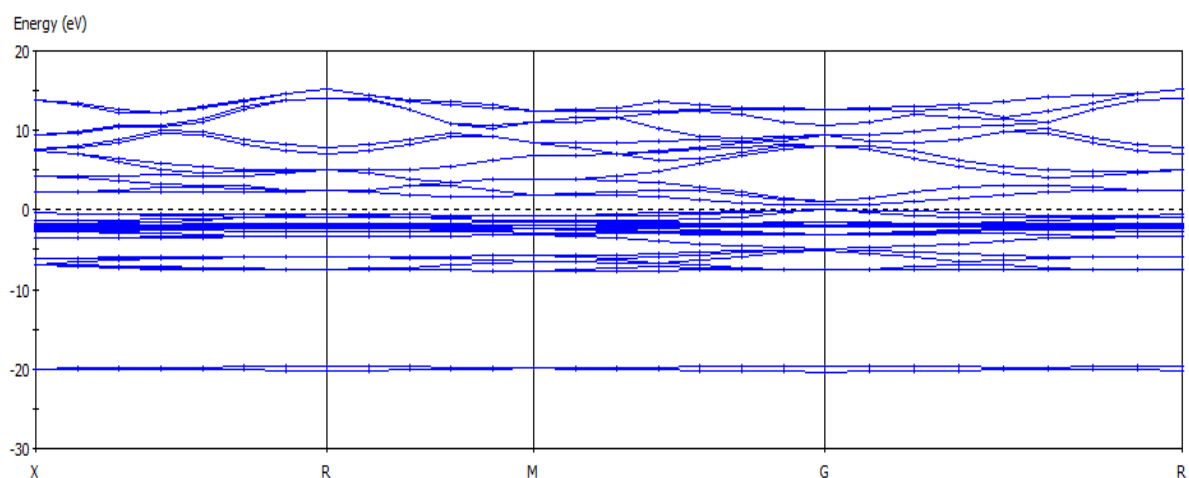


Figure III.10: Spectres d'énergie obtenus selon les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin pour le Cu₂O.

III .6 Références bibliographique

- [1] R. Mahdi, Mémoire de nano physique, « Etude ab-initio du dopage de CuO par des éléments non métalliques », Université Saad Dahleb Blida 1,(2020).
- [2] A. Mahdjoub, S.Belmihoub,Mémoire de chimie des matériaux, « Elaboration des couches d'oxyde de cuivre pour une application dans un capteur électrochimique, Université Mohamed Bachir Ibrahim bba, (2018).
- [3] A.Ibtissam, B.Bendjdi, Mémoire de chimie, « Effet de la température de dépôt du système CuO et Cu₂O par chimie », Université Mouhamed Boudif Msila,(2018).
- [4] J. V. Badding. Annu.Rev. Mater. Sci. 28 (1998) 631. and references cited therein.
- [5] A. Khaldi, N. Bouarissa, L.Tabourot, J. Supercond. Nov. Magn. 31 (2018) 1643
- [6] Z. Nourbakhsh, Journal of Alloys and Compounds 505 (2010) 698.
- [7] A. Khaldi, Thèse de doctorat en science, université de Biskra 2019.
- [8] A. Khaldi, N. Bouarissa, L. Tabourot, J. Supercond. Nov. Magn. 31 (2018) 1643

Conclusion Générale

Conclusion générale :

Dans ce travail, nous avons présenté une étude de premier principe (ab-initio) des propriétés structurales, optiques et électroniques des composés d'oxyde de cuivre CuO et Cu₂O, en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudopotentiels à ondes planes comme sont implémentées dans le code CASTEP. Les diverses propriétés étudiées ont été calculées à pression hydrostatique normale dans le cadre d'approximations pour l'échange et la corrélation GGA-PBE-SOL. L'essentiel des résultats obtenus sont les suivants :

Tout d'abord nous avons réalisé une série de calculs ab-initio pour choisir l'énergie de coupure et un suffisant points k pour l'échantillonnage de la première zone de Brillouin afin d'avoir une bonne convergence de l'énergie totale pour nos composés dans leurs structures de cristallisation (l'oxyde cuivrique (CuO) dans la structure monoclinique et l'oxyde cuivreux (Cu₂O) dans la structure cubique centré). L'utilisation de ces choix essentiels avec le formalisme de (DFT+PP+PW) nous donne de bons résultats pour les paramètres structurels normalisés à l'équilibre avec la GGA qui sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et les données théoriques rapportées dans la littérature.

En plus les propriétés électroniques à savoir la structure de bande ainsi que les propriétés optiques telles que le coefficient d'absorption optique, les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique, la conductivité optique, l'indice de réfraction, la réflectivité optique et la fonction de perte des électrons ont été étudiés. Et leur variation en fonction de l'énergie photonique a été analysée et discutée.

Les calculs effectués sur la structure électronique, à travers la structure de bandes électroniques, ont montré que les deux composés sous investigation CuO et Cu₂O sont classés comme des semi-conducteurs à gap faible et direct.

En raison du manque de données dans la littérature sur les propriétés optiques des deux composés étudiés, les présents résultats seront considérés comme des références fiables.

Comme perspectives, nous avons l'intention d'effectuer d'autres études sur les propriétés élastiques et thermodynamiques ainsi que l'élaboration et la caractérisation des composés d'intérêt.

Résumé

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales, et optoélectronique pour les deux composés CuO et Cu₂O. Dans tout l'étude nous avons basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Les calculs ont été effectués par la méthode de calcul des ondes planes augmentées (PBE-Sol 2008). Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Nos résultats sont en très bon accord avec les données expérimentales et avec les valeurs calculées par d'autre technique.

In this work, we investigated the structural and optoelectronic properties for the two compounds CuO and Cu₂O. Throughout the study we have based on the density function theory (DFT).

The calculations were performed by the augmented plane wave calculation method (PBE-Sol 2008). We used the generalized gradient approximation (GGA).

Our results are in very good agreement with the experimental data and with the values calculated by other techniques.

في هذا العمل ، درسنا الخصائص الهيكلية والإلكترونية الضوئية للمركبين CuO و Cu₂O. خلال الدراسة ، اعتمدنا على نظرية دالة الكثافة (DFT).

تم إجراء الحسابات بواسطة طريقة حساب الموجة المستوية المعززة (PBE-Sol 2008). استخدمنا تقريب التدرج المعمم (GGA).