

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université de Saad Dahleb –Blida 1 –



Faculté des sciences
Département de physique
Laboratoire : LASICOM

Mémoire de fin d'étude
Pour l'obtention du diplôme de master en physique des matériaux
Thème :

Etude des propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles du ZnO et du composite ZnO -CuO

Présenté Par :
KERBOUBI Fella

Soutenus le 29/09/2022 devant le jury composé de :

<i>Mme A. Ali Messaoud</i>	<i>MCA</i>	<i>Univ.Blida1</i>	<i>Présidente</i>
<i>Mr A. Boumediene</i>	<i>MCB</i>	<i>Univ.Blida1</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mme S. Ouir</i>	<i>MCB</i>	<i>Univ.Blida1</i>	<i>Promotrice</i>

Blida 1- 2021/2022



{بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ (أَقُولُ الْعِلْمَ وَرِحْمَانِ)}

Remerciement

Avant toute chose, je remercie ﷻ le tout puissant, pour m'avoir donnée la volonté et le patient durant ces longues années d'étude.

Tout d'abord J'adresse un grand merci à mes parents de m'avoir supporté durant ces années d'études.

*Je tiens à remercier ma promotrice Madame **Ouir.S** qui m'a soutenue toute au long de cette recherche avec patience et savoir ; tout en laissant la possibilité de travailler à notre manière. Ce travail n'aurait pas été réalisé sans sa contribution et son soutien.*

Je remercie :

*Madame **Ali Messaoud. A** ; maitre de conférences à l'USDB1 d'avoir fait l'honneur de présider mon jury de soutenance.*

*Monsieur **Boumediene. A** ; maitre de conférence à l'USDB1 pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Mes vifs remerciements à Madame **Bouchlaghem. N** pour leurs précieux conseils.*

Sans oublier tous nos enseignants durant notre parcours universitaire.



Dédicace

Je dédie ce travail à ma très chère mère et mon père

Pour ces sacrifices, son accompagnement

et son soutien le long de mon parcours,

À ma sœur Hassiba

À mes cher frères Abd Arrahmane et Ahmed Cherif

Mes belles sœurs Hayet et Hassina

Les anges : Achwak, Mohamed, Waniss

À MAMA FATMA

À mes amies : Selma Roukia et Amina

Pour leur soutien et l'encouragement,



ملخص

في هذا العمل، أجرينا دراسة نظرية للخصائص الهيكلية والإلكترونية والاهتزازية لمركب أكسيد الزنك وأكسيد النحاس (ZnO / CuO) بالمقارنة مع نفس الخصائص تحت نفس الحالة الحسابية لأكسيد الزنك الذي كان أساساً لدراسة مركبنا باستخدام الكثافة الوظيفية الدورية (DFT).

تمت معالجة تأثير التبادل والارتباط باستخدام تقريب التدرج المعمم Perdew-Burke-Ernzerhof و LDA و B3LYP لمركب ZnO و LDA الوظيفي الهجين و B3LYP لـ ZnO و LDA و B3LYP لمركب ZnO باستخدام برنامج CRYSTAL 17.

Resume :

Dans ce travail, nous avons mené une étude théorique des propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles du composite oxyde de zinc-oxyde de cuivre (ZnO/CuO) en comparaison avec les mêmes propriétés en même condition de calcul du l'oxyde de zinc qui été la base pour l'étude de notre composé, en utilisant la fonctionnelle densité (DFT) périodique.

L'effet d'échange et de corrélation a été traité en utilisant l'approximation du gradient généralisée de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE), La fonctionnelle hybrides LDA et B3lyp pour le ZnO, LDA et B3LYP pour le composite ZnO-CuO à l'aide du programme CRYSTAL 17.

Mots clés ; ZnO-CuO, ZnO, DFT, B3LYP, LDA, ZnO-CuO.

Abstract:

In this work, we conducted a theoretical study of the structural, electronic and vibrational properties of the zinc oxide-copper oxide (ZnO/CuO) composite in comparison with the same properties under the same computational condition of the zinc oxide that was the basis for the study of our compound, using the periodic density functional (DFT).

The exchange and correlation effect was treated using the generalized Perdew-Burke-Ernzerhof gradient approximation (GGA-PBE), the hybrid functional LDA and B3lyp for ZnO, LDA and B3LYP for the ZnO-CuO composite using the CRYSTAL 17 program.

Keywords; ZnO-CuO, ZnO, DFT, B3LYP, LDA, ZnO-CuO.

Table de matières

Resume

Listes des figures

Liste des tableaux

Liste des acronymes

INTRODUCTION GENERALE..... 13

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART

1.1. L'oxyde du Zinc :.....	16
1.1.1. Propriétés structurales du ZnO :	17
1.1.2. Propriétés électroniques du ZnO :	18
1.1.3. Propriétés optiques du ZnO :	19
1.1.4. Propriétés vibrationnelles du ZnO :.....	20
1.1.4.1. La zone de Brillouin :.....	20
1.1.4.2. Table de caractères du groupe de symétrie ponctuel $C6V$:.....	20
1.1.4.3. Les modes de vibrations du ZnO :.....	21
1.1.5. Applications du ZnO :.....	23
1.2. Les composites ZnO-CuO :.....	24
1.2.1. Propriétés des composites ZnO-CuO :.....	25
1.2.2. Applications du ZnO-CuO :.....	27
1.3. La spectroscopie Infrarouge :.....	28

CHAPITRE 2 : METHODOLOGIE

2.1. Introduction :.....	31
2.2. La méthode de la DFT :.....	31
2.2.1. Equation de Schrödinger :.....	31
2.2.2. Approximation de Born Oppenheimer :	32
2.2.3. L'approche de Hartree - Fock périodique :.....	32
2.2.4. La méthode de la fonctionnelle de densité (DFT) :	33
2.2.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :.....	34
2.2.4.2. Approche de Kohn et Sham :.....	35
2.3. Les modèles du potentielle d'échange et corrélation :.....	37

2.3.1. La fonctionnelles hydrides B3LYP :	37
2.3.2. La fonctionnelle hydride LDA :	38
2.3.3. La fonctionnelle hydrides PBE : PBE-GGA : Perdew-Burke-Ernzerhof :	38
2.4. Les Bases d'orbitales atomiques :	39
2.5. Code de calcul CRYSTAL :	40

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Introduction :	43
3.2. Modèles géométriques et détails de calculs :	44
3.2.1. Modèles géométriques :	44
3.2.2. Les structures géométriques d'équilibre :	45
3.2.3. Distribution de la population de Mulliken, structure de bande d'énergie et densité d'état des structures géométriques d'équilibre :	46
3.2.4. Propriétés vibrationnelles infrarouges (IR) de ZnO et CuO-ZnO :	46
3.2.4.1. Modes de vibration infrarouges au point Γ	47
3.2.4.2. Réponse infrarouge et tenseur de constant diélectrique :	48
3.2.4.3. Dispersion (PBAND) des phonons et Densité des modes de phonons (PDOS) :	50
3.3. Résultats et discussions :	51
3.3.1. Propriétés structurales :	51
3.3.2. Distribution de la population de Mulliken, structure de bande d'énergie et densité d'équilibre pour le ZnO et le composite ZnO-CuO :	53
3.3.2.1. Structure de bandes d'énergie :	56
3.3.2.2. L'analyse des spectres de la densité d'état :	58
3.3.2.3. L'analyse des spectres (LDOS) :	59
3.3.2.4. L'analyse des spectres (PDOS) :	60
3.3.3. Propriétés vibrationnelles infrarouges (IR) de ZnO et CuO-ZnO	61
3.3.3.1. Modes de vibration infrarouges au point Γ de ZnO :	61
3.3.3.2. Modes de vibration infrarouges au point Γ de ZnO-CuO :	62
3.3.3.3. Analyse des spectres RAMAN :	65
3.3.3.4. Analyse des spectres Infrarouge :	66
3.4. Conclusion :	67
CONCLUSION GENERALE :	68
BIBLIOGRAPHIE :	70

Listes des figures

Figure 1.1 : Le zinciste en poudre blanche (a) et en Cristal(b)	17
Figure 1.2 : Représentation des structures cristallines du ZnO, a : rock Salt, b : zinc blende, c : hexagonale Wurtzite	17
Figure 1.3 : Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence)	19
Figure 1.4 : Présentations des modes de vibrations du ZnO	22
Figure 1.5 : Schéma d'une LED à base de ZnO	23
Figure 1.6 : Schéma d'une cellule solaire sensibilisée au colorant à base de Nano fils	23
Figure 1.7 : Schéma du principe de la photocatalyse sur une nanoparticule de ZnO.....	24
Figure 1.8 : Différentes formes des nano-composites ZnO-CuO préparés avec différentes méthodes a)- Co-précipitation, b)- sol-gel, c)- oxydation en phase vapeur	25
Figure 1.9 : Image MEB d'une couche de ZnO-CuO élaborée par électrodéposition	25
Figure 1.10 : Spectre DRX des nano-composites ZnO/CuO en couches minces pour différentes concentration de Cu ²⁺ dans le bain de déposition.	26
Figure 1.11 : FTIR de nano-composites ZnO-CuO.....	26
Figure 1.12 : Spectres Raman réalisés sur les couches du ZnO-CuO	27
Figure 1.13 : L'emplacement du domaine d'infrarouge.....	29
Figure 2.1 : L'algorithme de la méthode SCF.....	41
Figure 3.1 : Image MEB d'une couche mince du composite ZnO/CuO élaborée par électrodéposition.....	43
Figure 3.2: Cellule élémentaire hexagonal compacte (a) primitive et non primitive de l'oxyde ZnO (würtzite), (b) primitive du composite CuO-ZnO (supercellule (1x1x2))	44
Figure 3.3: Cellule (2× 2 × 2) du composite ZnO-CuO qui représente le modèle multicouche.....	45
Figure 3.4 : Zone de Brillouin du réseau cristallin hexagonale, points et directions de haute symétrie.....	46
Figure 3.5 : Structure des banes d'énergies du ZnO –B3LYP	56
Figure 3.6 : Structure des banes d'énergies du ZnO-CuO B3LYP-.....	57
Figure 3.7 : Spectre de la densité d'état totale (DOS) du ZnO (A) et (B) du composite ZnO-CuO.....	58
Figure 3.8 : Spectre de la densité d'état projetée sur l'environnement (LDOS) du ZnO.....	59

Figure 3.9 : Spectre de la densité d'état projetée sur l'environnement (LDOS) du ZnO–CuO	59
Figure 3.10 : Spectre de la densité d'état projetée sur les orbitaux atomiques (PDOS) du ZnO –B3LYP	60
Figure 3.11 : Spectre de la densité d'état projetée sur les orbitaux atomiques (PDOS) du ZnO-CuO.	60
Figure 3.12 : Spectre de la dispersion des phonons de ZnO.....	64
Figure 3.13 : Spectre de la densité PDOS du ZnO.	64
Figure 3.14 : Spectre de la densité PDOS du ZnO-CuO comparé avec PDOS du ZnO et du CuO.....	65
Figure 3.15 : Spectre RAMAN de la cellule primitive du ZnO	65
Figure 3.16 : Spectre d'absorbance pour la cellule primitive du ZnO	66
Figure 3.17 : Spectre de la réflectance pour cellule primitive du ZnO	66

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Quelques caractéristiques structurales du ZnO	18
Tableau 1.2 : Quelques propriétés optiques de ZnO	20
Tableau 1.3 : Le Table de caractère du groupe de symétrie pour la structure du ZnO :	21
Tableau 1.4 : Les modes de vibrations du ZnO et ces fréquences	22
Tableau 3.1 : Le Table de caractère du groupe de symétrie $C6V$ pour la structure du ZnO : .	47
Tableau 3.2 : Valeurs des paramètres de maille obtenue après l'optimisation.	51
Tableau 3.3 : Paramètres de la reconstruction Δx , Δy et de la relaxation Δz pour ZnO et ZnO- CuO en (A)	52
Tableau 3.4 : Longueurs des liaisons charges de recouvrements entres les atomes du ZnO. .	53
Tableau 3.5 : Les longueurs des liaisons en A entres les atomes du ZnO-CuO et les charges de recouvrements entres ces atomes	54
Tableau 3.6/a : Comparaison des quelques valeurs des liaisons en A entres les atomes du ZnO avec littératures.	54
Tableau 3.6/b : Comparaison des quelques valeurs des liaisons en A entres les atomes du ZnO-CuO avec littératures.....	54
Tableau 3.7 : L'état d'oxydation des atomes du ZnO et ZnO-CuO.....	55
Tableau 3.8 : Résumés des différentes valeurs des gaps pour le ZnO et le composite ZnO-CuO comparables avec littératures	57
Tableau 3.9 : Les résultats obtenus des modes des vibrations ZnO avec ses fréquences	61
Tableau 3.10 : Comparaison des résultats obtenus des modes des vibrations ZnO.....	62
Tableau 3.11 : Comparaison de nos résultats et celle du la littérature.	63
Tableau 3.12 : Comparaisn du mode du notre calcul du ZnO et ZnO-CuO par la méthode B3LYP.....	63

Liste des acronymes

TCO : Les oxydes transparents conducteurs
ZnO : L'oxyde du Zinc
CuO ; L'oxyde cuivrique
Phonons TO : Phonons optiques transversal
Phonons LO : Phonons optiques longitudinal
LED : Diode électroluminescence
DFT : La théorie de la fonctionnelle de densité
DRX : diffractions des rayons X
 V_{ext} : Le potentiel extérieur
 V_{xc} : Le potentiel d'échange et corrélation
B3LYP: Becke 3 parametres Lee-Yang-Parr
PBE: Perdew-Burke-Ernzerhof_
ECP: Effective Core Pseudo-Potentiel
FBZ : La première zone de brillouin
LCAO : Combinaison linéaire des orbitales atomiques
OAs : Les orbitales atomiques
DOS : la densité d'état totale
PDOS : la densité d'état totale projetée sur les orbitales atomiques.
LDOS : la densité d'état totale projetée sur les atomes
VBM : Maximum de la bande de valence
CBM : Minimum de la bande de conduction

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Au cours des dernières années, les matériaux nanostructures sont prend beaucoup d'intérêt en raison de leur propriété physique et leur application modernes.

Jusqu'à présent ; différentes types ont été synthétises tel que le (TiO_2), ($Zn MoO_4$), ($Cd MoO_4$) et le ZnO

Ce dernier, le ZnO présent un intérêt particulier grâce à ses propriétés opto-électriques et catalytique, il s'est avéré être l'un des photo-catalyseurs les plus polyvalents.

Le ZnO est un composé inorganique non toxique avec grande disponibilité dans la nature. Il est un semi-conducteur du groupe VI-II possède aussi une large bande interdite qui varie de 3.2 eV à 3.39 eV dépendant du mode de préparation du dopage [5]. Il cristallise en trois phases différentes ; selon les conditions d'élaboration [2]

Le ZnO, étant dans la structure cristalline hexagonale Würtzite, appartient au système hexagonal dans le groupe d'espace $6_4(P63mc)$. Cependant, pour les quatre atomes de la cellule unitaire ($n=4$) ; il existe douze modes de vibrations ($3n=12$) dont trois modes acoustiques continents un mode longitudinal et deux autres transversaux. Et neufs modes optiques aussi continents des modes longitudinaux et transversaux [7].

Cependant, les applications du ZnO sont peut limiter à cause de quelques inconvénients : la recombinaison rapide des porteurs de charge photogénies, l'utilisation inefficace de la lumière solaire

Pour surmonter ces inconvénients ; des photo-catalyseurs nano-composites tels que : Ag_2 -ZnO et le ZnO-CuO ont été adaptés. Pour notre travail on s'intéresse a Les composites à base de ZnO ont montré d'excellentes propriétés optoélectroniques en raison du couplage électronique entre le ZnO et d'autres phases oxydes. Par conséquent, les composites ZnO/CuO présentent une activité hétérojonction et photo-catalytique uniques [3-15].

Plusieurs méthodes ont été utilisés pour synthetiser les composites ZnO-CuO sous différentes formes (poudre, films minces ou nanostructures). Parmi ces méthodes, on cite la Co-précipitation, la CVD, l'hydrothermale, le procédé sol-gel et la méthode électrochimiques, ect... [18].

La morphologie des nanocomposites ZnO-CuO dépend fortement des méthodes de synthèse. Pour une même composition de Cu et de Zn dans le composite, la méthode de préparation a un effet considérable sur la structure ainsi que sur les propriétés.

L'étude structurale des nanocomposites ZnO-CuO réalisée par la plupart des auteurs a montré la formation de deux phases, la phase hexagonale du ZnO et la phase monoclinique du CuO. On notera que certains travaux signalent aussi la présence de la phase Cu₂O dans le ZnO-CuO.

L'énergie de gap de la couche mince du ZnO dopé Cu diminue à cause de l'énergie de gap de l'oxyde de cuivre 1.2 eV qui est inférieure à celle du ZnO .

Selon plusieurs auteurs, les pics IR caractéristiques de CuO et ZnO purs sont décalés vers une fréquence plus basse pour les nanocomposites CuO/ZnO. Ces déplacements à la fréquence de 760-400 cm⁻¹ sont attribués à l'insertion de CuO dans les nanoparticules de ZnO[20] . Le composite ZnO-CuO est un matériau semi-conducteur de large gamme d'applications telles que les cellules photovoltaïques, les diodes électroluminescentes, des électrodes de surface, les capteurs de gaz, les réacteurs photocatalytiques pour la dépollution de l'air et de l'eau, etc.

Ce mémoire contient trois chapitres, le premier chapitre est une synthèse de travaux sur les nanocomposites ZnO-CuO. Dans une première partie, nous nous intéressons à un état de l'art des principales propriétés du ZnO pur. Puis nous poursuivons en présentant les propriétés spectroscopiques et vibrationnelles du composite ZnO-CuO ainsi que les domaines d'application. Le deuxième chapitre est consacré pour le contexte théorique des approches utilisées dans nos calculs, LCAO-DFT-B3LYP, LDA, PBE.

Dans Le troisième On a déterminé les propriétés vibrationnelles d'agrégats ZnO de faibles tailles et des régions de contact entre agrégats CuO et ZnO du composite CuO-ZnO en activité infrarouge et d'en déduire l'apport en fréquences de ces agrégats aux fréquences de ZnO. Les propriétés vibrationnelles sont calculées en utilisant la technique des super cellules et la méthode LCAO-SCF- DFT périodique. Les calculs des différentes propriétés sont réalisés à l'aide du code de calcul CRYSTAL17 [41]

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART

CHAPITRE 1 : État de l'art

Parmi les nombreux oxydes métalliques étudiés au cours de la dernière décennie, l'oxyde de zinc (ZnO), qui a suscité un engouement particulier en raison de ses nombreuses propriétés qui lui sont connues. Ces dernières font de lui un semi-conducteur de choix dans une large gamme d'applications telles que les cellules photovoltaïques, les diodes électroluminescentes, des électrodes de surface, les capteurs de gaz, les réacteurs photocatalytiques pour la dépollution de l'air et de l'eau, etc.

Afin améliorer les propriétés électriques tel que le nombre de porteurs de charges et la conductivité électrique, le ZnO est dopé par différents matériaux ou éléments. Récemment, plusieurs nano composites à base de ZnO et d'autres oxydes métalliques, tels que le ZnO/TiO₂, NiO/ZnO, CuO/NiO/ZnO, ZnFe₂O₄/ZnO, ZnO/SnO₂ et CuO/ZnO ont été étudiés pour modifier la structure de bande électronique. Par conséquent, la combinaison de différents matériaux (hétérojonctions p-n) pourrait améliorer la photo-absorbance et l'activité photo-catalytique [1].

Ce premier chapitre est une synthèse de travaux sur les nano-composites ZnO-CuO. Dans une première partie, nous nous intéressons à un état de l'art des principales propriétés du ZnO pur. Puis nous poursuivons en présentant les propriétés spectroscopiques et vibrationnelles du composite ZnO-CuO ainsi que les domaines d'application.

1.1. L'oxyde du Zinc :

Le ZnO est un composé inorganique utilisé dans de nombreuses applications de par ses propriétés remarquables. Déposé en films minces, il présente une conductivité électrique élevée couplée à une transparence optique.

Le Zinciste est le nom du minerai attribué à l'oxyde de zinc ; Le ZnO est un composé inorganique non toxique avec grande disponibilité dans la nature. Il se présente à l'état solide sous l'aspect d'un cristal orange ou sous forme de poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle (Figure.1.1)

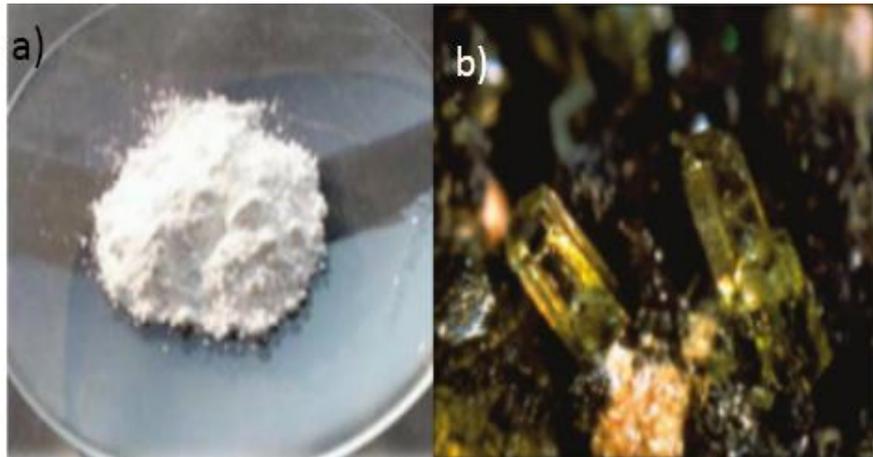


Figure 1.1 : Le zinciste en poudre blanche (a) et en Cristal(b)

1.1.1. Propriétés structurales du ZnO :

Le ZnO cristallise en trois phases différentes (Figure 2), selon les conditions d'élaboration : La phase B4 « Wurtzite », la phase B3 « Zinc Blende » ou la phase B1 « Rock Salt ».

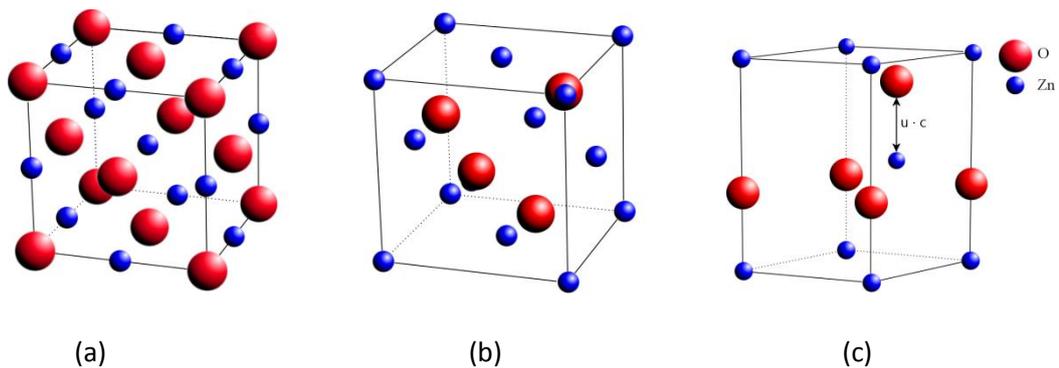


Figure 1.2 : Représentation des structures cristallines du ZnO, a : rock Salt, b : zinc blende, c : hexagonale Wurtzite

- ✚ La phase B1 « Rock Salt » cette structure métastable est obtenue sous l'effet d'une pression exercée sur la phase hexagonale Wurtzite [2].
- ✚ La phase B3 « Zinc Blende » (cubique) : cette phase est observée lors des dépôts sur des substrats présentant une symétrie cubique [2].
- ✚ La phase B4 « Wurtzite » (structure hexagonale) : c'est la phase la plus répandue dans la nature, elle est observée lors des dépôts sous des conditions normales de pression et de température [2].

Dans les conditions thermodynamiques normales (à la température ambiante), ZnO cristallise dans le groupe d'espace à symétrie hexagonale Würtzite P63mc [2].

Les positions particulières des atomes Zn et O dans la maille sont données dans la notation de Wyckoff :

Zn : (0, 0,0) ; (1/3, 2/3, 1/2)

O : (0, 0, u) ; (1/3, 2/3, u+1/2) avec u = 0,375

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c.

Tableau 1.1 : Quelques caractéristiques structurales du ZnO[3]

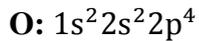
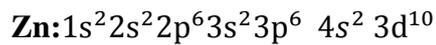
Réseau	Structure Hexagonal Würtzite
Les paramètres de mailles	a = 3.2499 c = 5.2060
Distances entre les O^{2-} et les Zn^{2+} Les plus proches voisins	Suivant l'axe C D= 1.96 Pour les trois autres : D=1.98
Rayons ioniques pour une coordination Tétraédrique : Liaison covalente : Liaison ionique :	Zn neutre : 1.31 O neutre : 0.66 O^{2-} : 1.38 Zn^{2+} : 0.06
Rayon cristallin pour une coordination Tétraédrique :	Zn^{2+} : 0.74 O^{2-} : 1.24

1.1.2. Propriétés électroniques du ZnO :

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe VI-II avec une large bande interdite qui égale à 3.3 eV [4].

Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point Γ (Figure .13), ainsi que sa valeur du gap direct qui varie de 3.2 eV à 3.39 eV dépendant du mode de préparation, des dimensions [5].

Les structures électroniques du zinc et de l'oxygène sont :



La bande de valence pour le ZnO forment à partir des états 2p de l'oxygène par contre, Les états 4s de zinc constituent la zone de conduction.

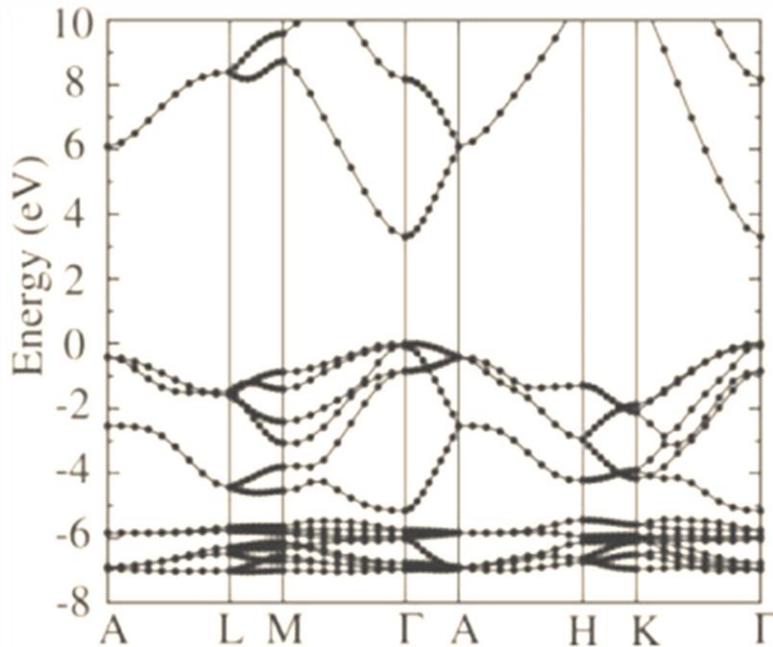


Figure 1.3 : Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence[6])

1.1.3. Propriétés optiques du ZnO :

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large gap, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO.

Les propriétés optiques du ZnO en couches minces dépendent de différents éléments :[7]

- ✚ Méthode d'élaboration.
- ✚ La quantité des couches
- ✚ Le traitement appliqué sur l'échantillon
- ✚ Le type et concentration du dopant.

Il présente une forte absorption et diffusion des rayonnements Ultra Violet.

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc massif est égal à 2,0. En couches minces, il possède un coefficient d'absorption qui varie, entre 1.9 et 2.2 [8], en fonction des conditions d'élaboration du l'échantillon.

Tableau 1.2 : Quelques propriétés optiques de ZnO

Propriétés	Valeurs	
Constante diélectrique	$\epsilon = 7.8$	$\epsilon = 8.7$
Coefficient d'absorption	10 cm ⁻¹	
Transmittance	> 90 %	

1.1.4. Propriétés vibrationnelles du ZnO :

1.1.4.1. La zone de Brillouin :

Pour la physique de l'état solide ; l'énoncé importante de la condition de diffraction est donné par Brillouin. C'est la seule construction utilisée dans la théorie des bandes d'énergie pour l'électron d'un cristal et dans l'expression des excitations élémentaires des cristaux.

Une zone de Brillouin est la maille de Wigner-Seitz du réseau réciproque.

La maille centrale du réseau réciproque a une importance particulière dans la théorie des solides ; on l'appellera la première zone de Brillouin ou bien FBZ.

La structure cristalline hexagonale Würtzite du ZnO possède Les points de haute symétrie suivantes :

$$\Gamma (0\ 0\ 0) \quad \mathbf{K} (1/3 \ 1/3 \ 0) \quad \mathbf{M}(1/2 \ 0 \ 0) \quad \mathbf{L}(01/2 \ 0) \quad \mathbf{H}(1/3 \ 1/3 \ 1/2) \quad \mathbf{A}(0 \ 0 \ 1/2)$$

1.1.4.2. Table de caractères du groupe de symétrie ponctuel C_{6V} :

Quel que soit le groupe de symétrie ponctuel ; il se représente par une table de caractères qu'il détermine le comportement de chaque représentation irréductible de leurs sous-groupes.

Le premier élément dans la première ligne définit le nom de groupe des points, en notation de Schönflies (C_{6V}) et les opérations de la symétrie du groupe : $E, 2C_6, 2C_3, C_2, 3\delta_V, 3\delta_d$. En suite dans la même ligne on trouve les fonctions qui se transforment selon les différentes représentations irréductibles du groupe concerné.

Par contre, Les représentations irréductibles du groupe se représentent dans la première

Colonne : $A_1, A_2, E_1, E_2, B_1, B_2$

Tableau 1.3 : Le Table de caractère du groupe de symétrie pour la structure du ZnO :

C_{6V}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\delta_V$	$3\delta_d$	Rotation linéaire	Quadratique
A ₁	+1	+1	+1	+1	+1	+1	Z	$X^2 + y^2$, Z^2
B ₁	+2	+1	-1	-2	0	0	(X, Z) (R_X, R_Y)	(X, Z) (Y, Z)
E ₁	+1	-1	+1	-1	+1	-1	/	/
A ₂	+1	+1	+1	+1	-1	-1	R_Z	/
E ₂	+1	-1	1	-1	-1	+1	/	/
B ₂	+2	-1	-1	-2	0	0	/	(X^2-Y^2 , XZ)

1.1.4.3. Les modes de vibrations du ZnO :

Le ZnO, étant dans la structure cristalline hexagonale Würtzite, appartient au système hexagonal dans le groupe d'espace $6_4(P63mc)$. L'unité de la structure Würtzite comporte 4 atomes (2unités moléculaires du ZnO). Cependant, pour les quatre atomes de la cellule unitaire ($n=4$) ; il existe douze modes de vibrations ($3n=12$) dont trois modes acoustiques continents un mode longitudinal et deux autres transversaux. Et neufs modes optiques aussi continents des modes longitudinaux et transversaux [7].

Au point Γ centre de la première zone de Brillouin, la représentation irréductible de ces modes vibrationnels [7], est :

$$\Gamma = 2A_1 (1) + 2B_1 (1) + 2E_1 (2) + 2E_2(2)$$

Ou les modes A₁ et B₁ sont dégénérés une fois et les modes E₁ et E₂ sont dégénérés deux fois. Pour les trois modes acoustiques :

$$\Gamma_{ac} = A_1 (1) + E_1 (2)$$

Alors que pour les neufs modes optiques :

$$\Gamma_{op} = A_1 (1) + B_1^{low} (1) + B_1^{high} (1) + E_1 (2) + E_2^{low}(2) + E_2^{high} (2)$$

Les modes A_1 et E_1 sont des modes actifs Raman et infrarouge qui se déplacent respectivement parallèlement et perpendiculaire à l'axe c. Chaque mode (A_1 ou E_1) est divisé en LO et TO. Du fait du couplage entre les aspects mécaniques et électromagnétiques associés à ces modes, ils sont considérés comme polaires ; d'une part, les centres de masse des charges positives et

négatives sont en mouvement relatif, créant ainsi un dipôle, lorsque l'onde mécanique passe à travers, il rayonne des champs électromagnétiques lorsque les atomes se déplacent. D'autre part, avec la présence d'un champ électromagnétique, le mouvement des atomes sera affecté par la force de Lorentz.

Les modes E_2 (high et low) sont actifs en Raman dont les modes E_2^{low} sont associés aux vibrations de réseau des atomes de zinc, et les modes E_2^{high} sont associés aux vibrations de réseau contenant unique des atomes d'oxygène.

Le mode B_1 est inactif ou considéré comme non polaire : lorsque le sous-réseau de l'atome de zinc est déformé, c'est le mode B_1^{low} , et lorsqu'il est le sous-réseau de l'atome d'oxygène, on l'appelle le mode B_1^{high} . Ces phonons sont des candidats idéaux pour sonder uniquement les effets liés à la déformation des cristaux.

Tableau 1.4 : Les modes de vibrations du ZnO et ces fréquences [7]

Modes de vibrations	Nombres d'ondes (cm^{-1})
E_2^{low}	99,101
B_1^{LOW}	240
E_2^{high}	437,444
B_1^{high}	540
A_1^{TO}	378, 380
A_1^{LO}	574, 579
E_1^{TO}	410, 413
E_1^{LO}	538, 591

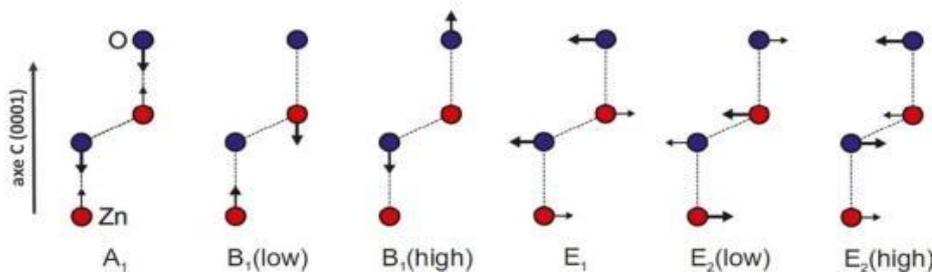


Figure 1.4 : Présentations des modes de vibrations du ZnO

1.1.5. Applications du ZnO :

La variété des propriétés de l'oxyde de Zinc lui donne une grande importance dans des différents domaines d'application.

❖ L'industrie pharmaceutique :

Comme le ZnO est un matériau non toxique, il est utilisable dans les produits pharmaceutiques : dans les crèmes contre les rayonnements UV avec concentration allant jusqu'à 40 %.

Ou bien le ZnO est utilisée encore dans produit du soigne du l'érythème fessier du nourrisson (Talc).

❖ L'optoélectronique :

L'énergie d'exciton et les propriétés optoélectroniques du ZnO avec leur luminescence sont la base de ces utilisations dans le domaine de fabrication des captures d'UV et les diodes électroluminescence LED qui emmètre dans le bleu [9].

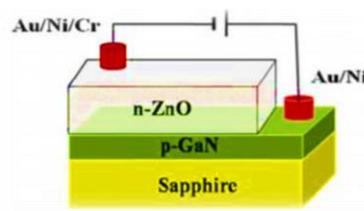


Figure 1.5 : Schéma d'une LED à base de ZnO [10]

❖ Les Cellules Photovoltaïques:

L'utilisation du ZnO avec certaines conditions donne une cellule photovoltaïque avec une bonne qualité et une performance remarquable ; grâce à ça l'oxyde de zinc est étudié largement pour leur application dans ce domaine.

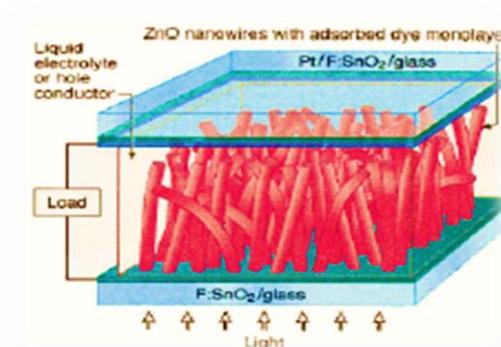


Figure 1.6 : Schéma d'une cellule solaire sensibilisée au colorant à base de Nano fils [11]

❖ Photo-catalyseur :

En tant que semi-conducteur à large gap ; le ZnO a été utilisé en tant que catalyseur pour le traitement de l'eau grâce à son fort pouvoir oxydant.[12]

Si le ZnO est irradié avec des photons d'énergie supérieure ou égale à son gap, on observe l'apparition de paires électrons trous qui peuvent être captées par des molécules adsorbées en surface [13]

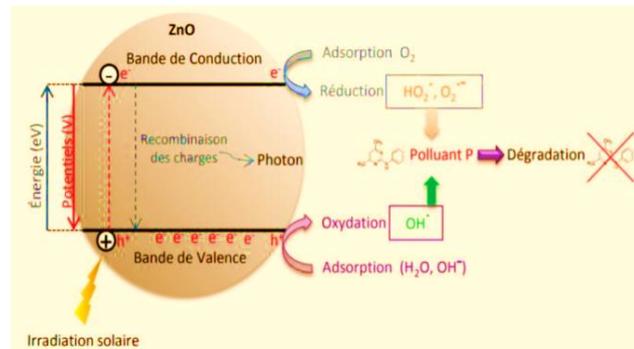


Figure 1.7 : Schéma du principe de la photocatalyse sur une nanoparticule de ZnO [14]

Pour améliorer les propriétés physico-chimiques de cet oxyde transparent les scientifiques ont eu recours au dopage de ZnO. L'oxyde d'étain est un matériau semi-conducteur de type n faisant partie aussi de la famille de TCO. Il présente des propriétés électroniques, électriques et optiques intéressantes qui lui font un candidat concurrent à l'oxyde de Zinc. Pour ces raisons, on a choisi de doper les couches minces de ZnO par l'oxyde d'étain en vue d'améliorer ces propriétés structurales, optiques et électriques.

1.2. Les composites ZnO-CuO :

Les composites à base de ZnO ont montré d'excellentes propriétés optoélectroniques en raison du couplage électronique entre le ZnO et d'autres phases oxydes. Par conséquent, les composites ZnO/CuO présentent une activité hétérojonction et photo-catalytique uniques [3-15].

L'oxyde cuivrique est un semi-conducteur non toxique [16] ayant une bande interdite directe étroite de 1,2 eV et une variété de propriétés chimio physiques [17] ; aussi c'est un matériau de la famille TCO ; d'après ces potentialités, le CuO a la priorité d'être associé à l'oxyde de zinc, ce qui peut ouvrir la voie à de nouvelles applications.

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour synthétiser les composites ZnO-CuO sous différentes formes (poudre, films minces ou nanostructures). Parmi ces méthodes, on cite la Co-précipitation, la CVD, l'hydrothermale, le procédé sol-gel et la méthode électrochimiques [18].

1.2.1. Propriétés des composites ZnO-CuO :

La morphologie des nanocomposites ZnO-CuO dépend fortement des méthodes de synthèse. Pour une même composition de Cu et de Zn dans le composite, la méthode de préparation a un effet considérable sur la structure ainsi que sur les propriétés. Les nanocomposites ZnO-CuO sont de différentes formes : sphériques, cylindriques, en forme de tige, nano fils, en forme de fleur, nano films, nano flocons, etc (Figure.1.18). La morphologie, la structure et les propriétés des nanocomposites ZnO-CuO varient en fonction de leur composition [19].

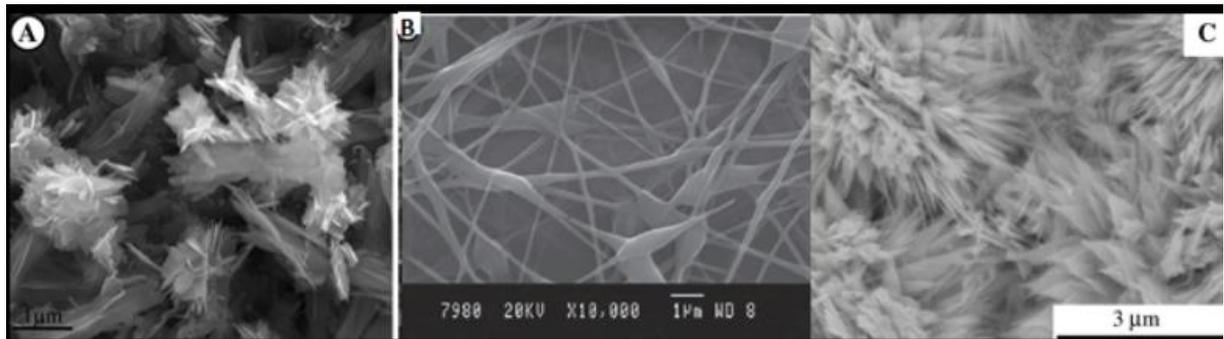


Figure 1.8 : Différentes formes des nano-composites ZnO-CuO préparés avec différentes méthodes a) - Co-précipitation, b) - sol-gel, c) - oxydation en phase vapeur [19]

Parmi les nombreux travaux existant portant sur les nano-composites ZnO-CuO, nous présentons ci-dessous les travaux réalisés par une équipe de recherche au niveau du centre de recherche en technologie des semi-conducteurs pour l'énergétique (CRTSE), Alger [20].

La figure 1.9 illustre la structure polycristalline du nano-composite ZnO-CuO en couches minces déposée sur des substrats en Aluminium par la méthode de Co électrodéposition.

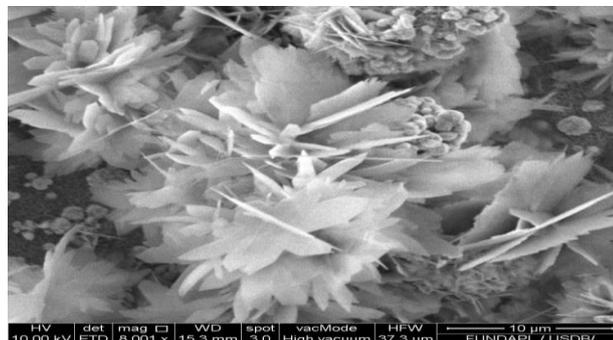


Figure 1.9 : Image MEB d'une couche de ZnO-CuO élaborée par électrodéposition [20]

L'étude structurale des nano-composites ZnO-CuO réalisée par la plupart des auteurs a montré la formation de deux phases, la phase hexagonale du ZnO et la phase monoclinique du CuO. On notera que certains travaux signalent aussi la présence de la phase Cu₂O dans le ZnO-CuO. De même a été observé dans le diffractogramme de la figure 1.10. [20]

Des nano-composites de ZnO/CuO déposées sur des substrats d'aluminium.

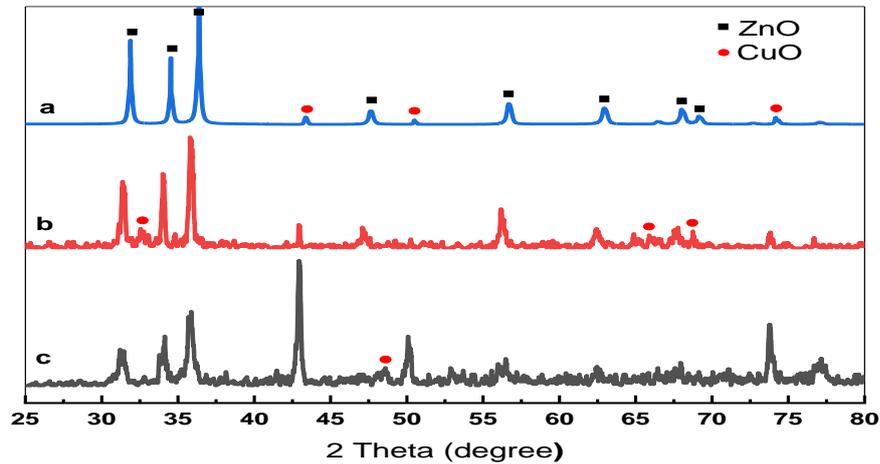


Figure 1.10 : Spectre DRX des nano-composites ZnO/CuO en couches minces pour différentes concentrations de Cu²⁺ dans le bain de dépôt.[20]

Les spectres FTIR du nano-composites ZnO/CuO illustrés à la Figure 1.11 présentent des pics à 491, 601 et 763 cm⁻¹ correspondant au mode de vibration d'élongation du ZnO. De plus, la bande d'absorption à 514 cm⁻¹ est associée à la bande de vibration de Zn-O.

Selon plusieurs auteurs, les pics IR caractéristiques de CuO et ZnO purs sont décalés vers une fréquence plus basse pour les nano-composites CuO/ZnO. Ces déplacements à la fréquence de 760-400 cm⁻¹ sont attribués à l'insertion de CuO dans les nanoparticules de ZnO.

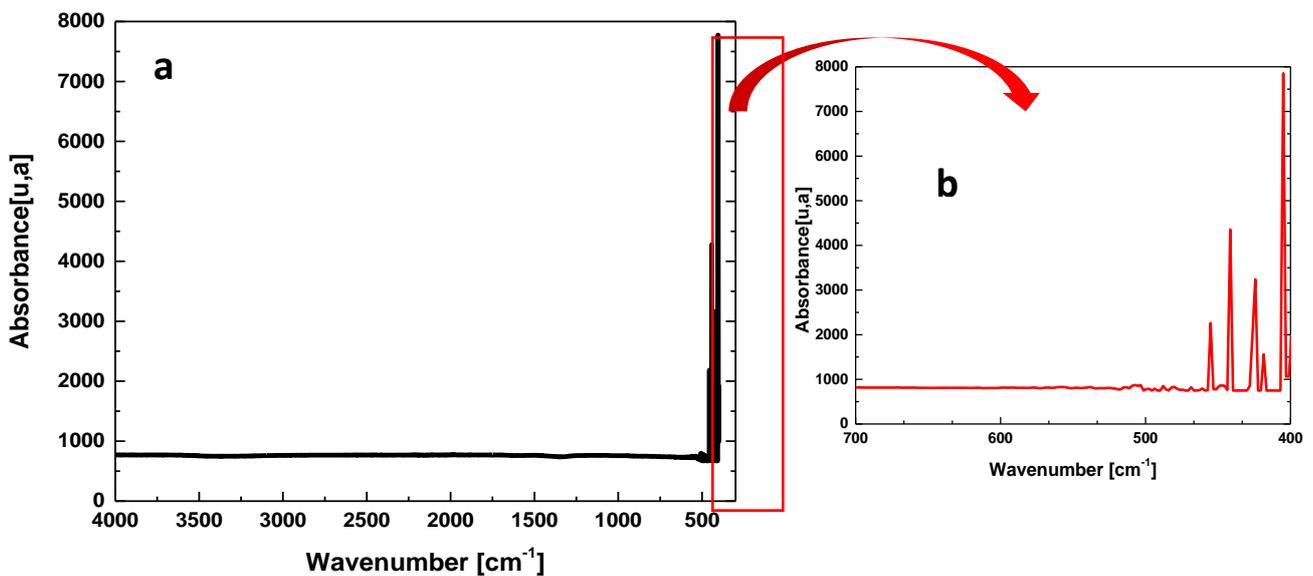


Figure 1.11 : FTIR de nano-composites ZnO-CuO [21]

A Partir d'étude par la spectroscopie Raman sur les composites ZnO-CuO, des spectres Raman sont obtenues.

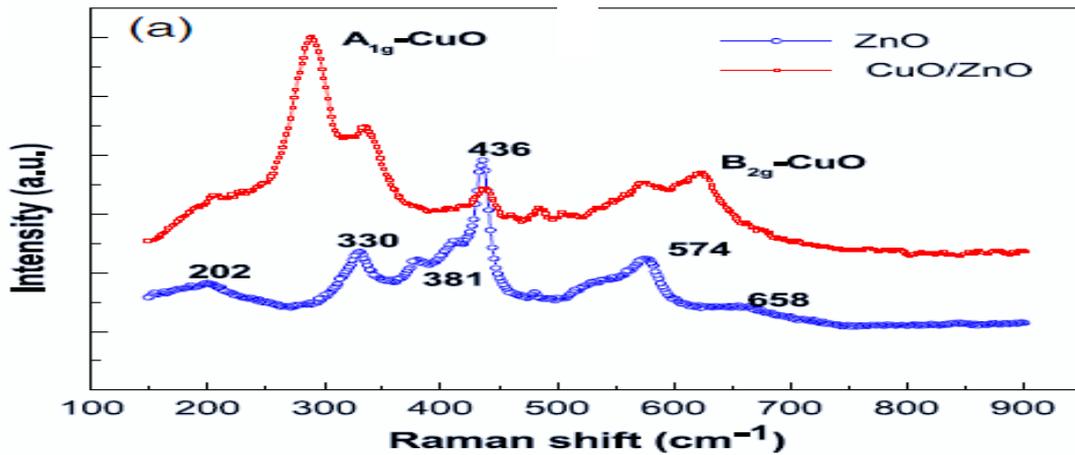


Figure 1.12 : Spectres Raman réalisés sur les couches du ZnO-CuO [22]

1.2.2. Applications du ZnO-CuO :

L'application de chaque matériau dépend de plusieurs conditions, parmi ces conditions les propriétés du matériau lui-même.

Les composites ZnO-CuO ont des différentes propriétés qui font de lui un matériau utilisé dans plusieurs domaines industriels surtout l'industrie électronique.

✚ Capteur de gaz

Le ZnO pur est un très bon capteur de gaz, mais la température de travail du ZnO est plus élevée que celle des autres capteurs de gaz tels que le SnO_2 .

La surface réactive d'un matériau semi-conducteur joue un rôle important dans l'oxydation catalytique d'une molécule de gaz, ce qui permet de détecter indirectement les gaz.

Les chercheurs ont tenté de résoudre le problème susmentionné en incorporant du CuO dans le ZnO, et il a été démontré que le nano composite CuO-ZnO pouvait être un très bon capteur de gaz.

✚ Cellule solaire

Des chercheurs ont montré l'application du nano composite CuO-ZnO comme cellule solaire. Kidowaki et al. Jeong et al, Minami et al. Hsueh et al. ont montré que le rendement de

conversion de la cellule solaire nano composite était de $1,1 \times 10^{-4} \%$, $0,41 \%$, $1,52 \%$ et $0,1 \%$, respectivement.

Autres applications

Quelques autres applications environnementales importantes du le nano composite CuO-ZnO a également été rapporté. Par exemple, Zhou et al ont préparé un nano composite hiérarchique poreux CuO-ZnO pour le glucose non enzymatique. (HNC) poreux pour détecter le glucose de manière non enzymatique. Comme capteur de glucose. Liu et al. Ont montré que le nano composite avait une meilleure activité antibactérienne que ses composants individuels en raison de l'effet synergique du nano composite.

1.3. La spectroscopie Infrarouge :

La lumière infrarouge est un rayonnement électromagnétique ; il possède donc toutes ses propriétés fondamentales : propagation, réflexion, réfraction, interférences, diffraction, diffusion, polarisation...

Il est situé dans une région spectrale invisible à l'œil humain, entre les radiations rouges de la lumière visible et les micro-ondes.

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'étude ; qui traite la région infrarouge du spectre électromagnétique. Cette technique recouvre une large gamme des techniques, la plus commune étant type de spectroscopie d'absorption.

Sir William Herschel a établi en 1800, dans le rayonnement solaire dispersé par un prisme, à l'aide d'un thermomètre, qu'il existait un rayonnement au-delà du spectre visible, du côté rouge, dont Newton avait déjà eu connaissance en 1666. La Royal Society reçoit cet article, intitulé 42 "expériences sur la réfrangibilité des rayons invisibles du soleil".

Société. Cependant, jusqu'à la création du thermoscope par Léopold Nobili en 1831 et les travaux qui ont suivi, l'étude de ce phénomène spectral n'a guère progressé. Ampère développera plus tard la notion de genèse vibratoire commune de la lumière visible et invisible en 1835.

Les longueurs d'onde de la lumière infrarouge sont déterminées. Cependant, ce n'est qu'en 1881 qu'Abney et Festing enregistrent les spectres de nombreux liquides organiques, et ce n'est qu'en 1905 que William W. Coblentz obtient les spectres infrarouges de 19 substances et postule que

ces bandes correspondent à une série harmonique. En outre, ce n'est qu'au début des années 1970, avec l'apparition des spectromètres infrarouges à transformée de Fourier, que la spectroscopie infrarouge est devenue une technique de caractérisation répandue (et simple à utiliser). [36]

La spectroscopie IR est très utilisée dans les laboratoires comme outils d'analyse, cette méthode permet d'identifier les liaisons des nombres d'onde correspondante et elle est efficace pour déterminer les groupes caractéristiques à l'aide des tables de données ou de logiciels. La spectroscopie IR c'est une spectroscopie moléculaire d'absorption. L'échantillon étudié reçoit un rayonnement électromagnétique ; il va absorber certaines radiations. On peut assurer l'existence de l'absorption sur la réponse comme un spectre de transmittance.

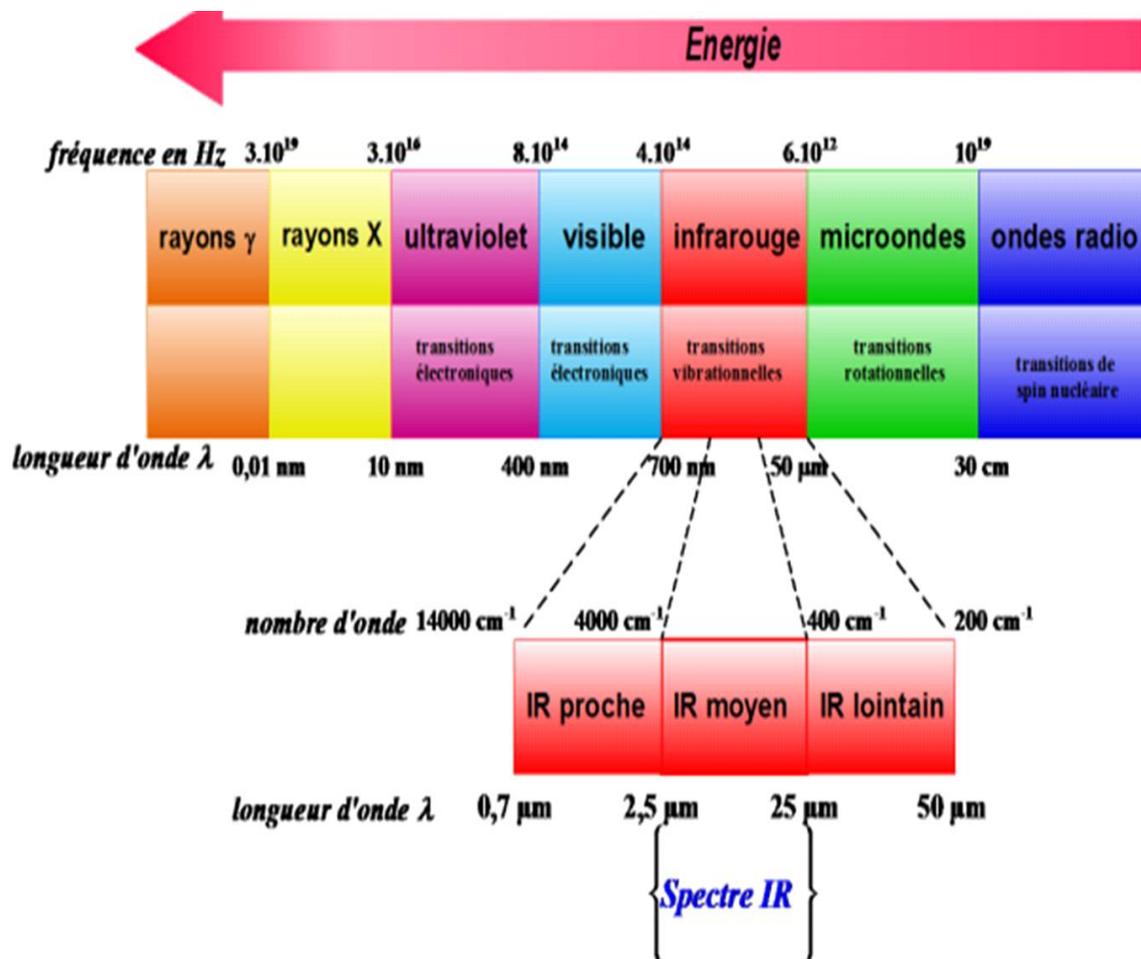


Figure 1.13 : L'emplacement du domaine d'infrarouge.

CHAPITRE 2 : METHODOLOGIE

Chapitre 2 : Méthodologie

2.1. Introduction :

Actuellement le coût élevé et la difficulté de faire quelques expériences a fait de la modélisation et la simulation une étape nécessaire pour la compréhension et la prédiction des propriétés physico-chimique des différents systèmes. Cependant, Plusieurs méthodes sont disponibles et ils sont regroupées dans trois grandes catégories, à savoir les méthodes empiriques, les méthodes semi-empiriques et les méthodes quantiques *ab-initio* (ou les méthodes du premier principe). Les calculs *ab-initio* utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre l'équation de Schrödinger et décrire par la suite le système étudié.

Le présent chapitre est consacré à la présentation des méthodes de calcul *ab-initio* périodiques que nous avons utilisé dans la réalisation de notre travail.

2.2. La méthode de la DFT :

2.2.1. Equation de Schrödinger :

C'est l'équation fondamentale en physique quantique non relativiste, développée par le physicien Erwin Schrödinger en 1925 et généralisée ensuite par Paul Dirac quelques années après. Erwin Schrödinger construisit dans le cadre de la mécanique ondulatoire [23] une équation d'onde qui régit le mouvement d'une particule quantique placée dans un potentiel sous la forme suivante :

$$H \Psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_i) = E_n \Psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_i) \dots (1)$$

$\Psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_i)$: fonction d'onde totale du système, elle dépend des variables de l'espace ou l'ensemble (\vec{r}_i) décrit les variables des électrons et (\vec{R}_i) décrit les variables des noyaux, et au nombre n associé au niveau d'énergie E_n .

H est l'Hamiltonien du système

$$H_{total} = T_N + T_e + V_{N-N} + V_{N-e} + V_{e-e} \dots (2)$$

Tel que :

➤ $T_N = \frac{-\hbar^2}{2M} \sum_{\alpha} \Delta_{\alpha}$: ce terme représente l'énergie cinétique des noyaux.

- $T_e = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i^N \Delta_i$: l'énergie cinétique des électrons.
- $V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^M \sum_{\beta=\alpha}^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{R}_{\alpha}-\vec{R}_{\beta}|} Z_{\alpha} Z_{\beta}$: l'énergie potentiel de l'interaction répulsive N-N.

α et β désignent les N noyaux tandis que i et j désignent les n électrons du système.

Puisque l'équation de Schrödinger ne peut être résolue analytiquement que pour quelques systèmes très simples (mono-électronique), des approximations sur l'hamiltonien et sur la fonction d'onde électronique sont nécessaires. Historiquement la première approximation utilisée est celle de Born-Oppenheimer [23] qui consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, afin de réduire au maximum le nombre de degrés de liberté du système physique.

2.2.2. Approximation de Born Oppenheimer :

C'est une approximation adiabatique du Max Born et Robert Oppenheimer [24] qui été publier en 1927 ; dans laquelle on considère que les noyaux sont des particules très lourds par rapport aux électrons qui sont légers ; donc le mouvement des électrons est plus rapide que celui des noyaux. Ces noyaux sont fixes d'après cette approximation. Le terme d'énergie cinétique des noyaux T_N sera annulé, et le terme V_{N-N} doit être constant qui sera la nouvelle origine des énergies.

A partir de cette approximation on peut séparer l'Hamiltonien en deux contributions électronique et nucléaire et l'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme :

$$\begin{cases} H_e \psi_e = E_e \psi_e \dots\dots\dots (3) \dots\dots\dots \text{équation électronique} \\ H_N \psi_N = E_N \psi_N \dots\dots\dots (4) \dots\dots\dots \text{équation nucléaire} \end{cases}$$

2.2.3. L'approche de Hartree - Fock périodique :

L'approche théorique qui permet de calculer la fonction d'onde poly-électronique a été développé en 1927 par D.Hartree ; cette approche permet d'écrire la fonction d'onde poly-électronique sous forme de fonctions d'onde mono-électronique. Cette approche propose une résolution d'un système d'équation des électrons dans un potentiel créé par l'interaction du l'électron avec tous le reste des électrons ce qui défini « densité électronique »

$$\Psi(\vec{r}_1; \dots; \vec{r}_{Ne}) = \Psi(\vec{r}_1) \dots \times \Psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}) \dots \dots \dots (5)$$

L'équation de shroindinger pour un seule électroind'indice i et vecteur de position \vec{r}_i et orbital Ψ_i avec l'énergie ϵ_i :

$$\left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i;\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \sum_{i \neq j} \int dr^3 \frac{\rho(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \Psi_i(\vec{r}_i) = \Psi_i \epsilon_i \dots \dots \dots (6)$$

En 1930 Vladimir Fock propose le principe d'exculsion de pauli ,il propose le remplacement de la fonction d'onde totale par le determinat de slater [37] du matrice $N_e \times N_e$:

$$\Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_{Ne}(\vec{r}_1) \\ \Psi_1(\vec{r}_{Ne}) & \Psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}) \end{vmatrix} \dots \dots \dots (7)$$

$\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$: Facteur de normalisation

Après l'utilisation du relation (5) ; (6) ; (7) l'expression de l'énergie de HF devient :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(\vec{r}_1) + V_C(\vec{r}_i) \right) \Psi_i(\vec{r}_i) - \sum_{i \neq j} \int \frac{\rho(\vec{r}_i, \vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \Psi_i(\vec{r}_j) dr^3 = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}_i) \dots \dots \dots (8)$$

D'après l'approximation de Hartree-Fock, les orbitales orthonormés Ψ_i minimisent l'énergie de la fonction d'onde Ψ_{HF} ; donc le hamiltonien sera :

$$\begin{aligned} H &= -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V_{ext} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V_{ext} + V_H + V_x \dots \dots \dots (9) \end{aligned}$$

La méthode Hartree-Fock fonctionne bien pour les atomes et les molécules, mais elle est moins précise pour le cas du solide ; donc il faut utiliser d'autre approximation et théories pour précise la résolution de l'équation de Schrödinger dans le cas du solide. Parmi ces méthodes on va détailler sue la théorie de la fonctionnelle de densité.

2.2.4. La méthode de la fonctionnelle de densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de densité est une approche alternative du calcul de la structure électronique d'un système cristallin à N corps. La DFT développée par Hohenberg-Kohn et Sham, est devenue une approche standard pour étudier les caractéristiques des

matériaux. Cependant, dans la grande majorité des cas, des modèles plus simples basés sur la théorie du champ moyen HF suffisent à résoudre les différents problèmes.

La DFT est basée sur un postulat donné par Thomas et Fermi en 1927, qui est basé sur une conclusion de la théorie cinétique des gaz, où les caractéristiques électroniques peuvent être représentées en termes de fonctionnelles de densité en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène.[25]. Dirac a proposé le terme d'échange de Hartree, mais il n'a pas compris comment inclure la corrélation électronique à laquelle Wigner [26] a contribué plus tard.

2.2.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Afin de résoudre l'équation de Schrödinger ; Hohenberg et Kohn proposent les théorèmes de base de la DFT [27] qui se construisent à partir de l'utilisation de la densité de charge électronique $[\rho(\vec{r})]$ comme variable [28].

Hohenberg et Kohn ont montré que le potentiel externe V_{ext} ainsi que toutes les propriétés de l'état fondamental du système comme l'énergie cinétique T, l'énergie potentielle V et l'énergie totale E, sont une fonctionnelle unique de la densité électronique [37]

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \\ = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \dots (10)$$

Avec :

$$V_{ext}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \dots (11)$$

L'interaction entre la densité de charge $\rho(r)$ et l'ensemble des noyaux N.

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_{\text{él}}[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \dots (12)$$

est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn

Le potentiel d'interaction électron-noyaux $V_{ext}(\vec{r})$ est déterminé à partir de la relation :

$$V_{ext} = \frac{\delta E_{ext}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_i|} \dots (13)$$

\vec{R}_i et Z_A Désignent respectivement le numéro atomique et le vecteur position du noyau i

Les expressions explicites des fonctionnelles $T_{\text{él}}[\rho(\vec{r})]$ et $V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$ ne sont pas connues.

Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn s'énonce de la manière suivante :

« On peut définir une fonctionnelle universelle de l'énergie $E[\rho(\vec{r})]$ en termes de la densité électronique, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$. Pour chaque $V_{ext}(\vec{r})$ particulier, l'énergie exacte de l'état fondamental du système est le minimum global de cette fonctionnelle et la densité qui minimise la fonctionnelle de l'énergie est la densité exacte de l'état fondamental ».

Donc l'énergie de l'état fondamental est donnée par l'expression :

$$E_V[\rho_t] \geq E_0[\rho_0] \dots \dots \dots (14)$$

ρ_t : Densité électronique d'essai $E_0[\rho_0]$: L'énergie exacte à l'état

fondamental.

Dans les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, il n'existe pas d'expression analytique de la fonctionnelle pour un système de n électrons interagissant, l'équation de Kohn-Sham présente la seule solution de ce problème.

2.2.4.2. Approche de Kohn et Sham :

Kohn et Sham ont envisagé la résolution de l'équation de Schrödinger en prenant comme variable la densité électronique. Pour avoir une expression de l'énergie cinétique la plus exacte possible, ils ont introduit un système fictif de N électrons indépendants de même densité $\rho(\vec{r})$ que le système d'électrons en interaction. Avec cette hypothèse, l'énergie cinétique peut s'écrire sous la forme de deux termes :

$$T_{\text{él}}[\rho(\vec{r})] = T_{\text{é}}^{\text{indépendant}}[\rho(\vec{r})] + T_{\text{é}}^{\text{dépendant}}[\rho(\vec{r})] \dots \dots \dots (15)$$

Le premier et le second terme sont respectivement l'énergie cinétique des électrons indépendants et en interaction. De la même manière, Le potentiel d'interaction $V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$ est souvent décomposé sous la forme d'une somme d'un terme non classique d'échange – corrélation et un terme classique de répulsion coulombienne :

$$V_{\text{él}}[\rho(\vec{r})] = V_{\text{é}}^{\text{classique}}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{é}}^{\text{non classique}}[\rho(\vec{r})] \dots \dots \dots (16)$$

Dans lequel le terme classique n'est d'autre que l'énergie de Hartree :

$$V_{\text{é}}^{\text{classique}}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}. d\vec{r}' \dots \dots (17)$$

La somme des énergies cinétique des électrons en interaction et potentiel non classique est définie comme énergie d'échange et de corrélation :

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = T_e^{independant}[\rho(\vec{r})] + V_e^{non\ classique}[\rho(\vec{r})] \dots (18)$$

C'est une fonctionnelle qui contient tout ce qui n'est pas énergie exacte.

Le potentiel d'échange et de corrélation est défini comme :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \dots (19)$$

La substitution des fonctionnelles (12)(15) (16) (18) dans (12) montre que l'énergie totale est donnée par la somme :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e^{independant}[\rho(\vec{r})] + V_e^{classique}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \dots (20)$$

Comme dans le cas de l'approche HF, Kohn et Sham introduisent la notion de potentiel effectif et ramènent l'équation de Schrödinger à une équation mono-électronique :

$$h_{KS}\varphi_i(\vec{r}) = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \dots (21)$$

Dans laquelle h_{KS} et $\varphi_i(\vec{r})$ sont respectivement l'Hamiltonien de Kohn- Sham et la fonction d'onde monoélectronique. (r^{\rightarrow}) représente le potentiel effectif. Il est défini à partir de l'expression (15) par la somme :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_e^{classique}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \dots (22)$$

La densité électronique est déterminée à partir des N fonctions mono-électroniques $\varphi_i(\vec{r})$:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \dots (23)$$

Les équations (21-23) semblables aux équations d'HF sont les équations de Kohn-Sham. Elles sont interdépendantes et doivent être résolues d'une manière auto cohérente. Elles peuvent être aussi généralisées aux systèmes poly électroniques ouverts de spin α et β . Il suffit de considérer deux systèmes fictifs à N électrons de densités $\rho_\alpha(\vec{r})$ et $\rho_\beta(\vec{r})$ (23).

Pour lesquels, L'énergie d'échange et de corrélation (2.74) est une fonctionnelle des deux densités $E_{XC}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}))$ et l'équation KS est remplacée par deux équations, l'une avec un potentiel effectif $V_{eff}\alpha(r^{\rightarrow})$ et l'autre avec un potentiel effectif $V_{eff}\beta(r^{\rightarrow})$.

La résolution des équations KS permet d'accéder à l'énergie totale du système poly-électronique (20) et à la fonction d'onde Kohn-Sham-Slater (7) de l'état fondamental. Cependant la résolution de ces équations n'est pas simple en raison de l'évaluation de l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}(\rho(\vec{r}))$ (14). L'expression exacte de celle-ci n'est pas connue. Ainsi, il devient nécessaire d'approcher par la modélisation l'expression exacte de la fonctionnelle $E_{XC}(\rho(\vec{r}))$ de sorte qu'elle offre une description très proche de la vérité expérimentale.

2.3. Les modèles du potentielle d'échange et corrélation :

Le passage d'une fonction d'onde réel poly-électronique à une autre fictive mono-électronique sans interaction par la méthode de Kohn-Sham sa nous donne une perte d'information sur les propriétés d'échange et corrélation du gaz électronique.

On peut compenser cette perte grâce à le potentiel d'échange et corrélation qui est la clé de la DFT. Afin de résoudre l'équation de Kohn et Sham par la méthode itérative (SCF), différentes Fonctionnelles ont été proposées pour définir les expressions analytiques du potentiel d'échange-corrélation. Dans notre travail on s'intéresse à ces trois modèles B3LYP, LDA et GGA-PBE.

2.3.1. La fonctionnelles hydrides B3LYP :

La fonctionnelle B3LYP (Becke 3 paramètres Lee-Yang-Parr) [38] est une technique hybride aux calculs DFT qui utilise une combinaison linéaire de l'énergie d'échange Hartree-Fock réelle et de l'énergie DFT d'échange et de corrélation.

Axel Becke a proposé le B3LYP en 1993, démontrant que la modification d'une partie de l'énergie d'échange exacte Hartree-Fock (HF) améliore considérablement la précision des résultats DFT.

En conséquence, la partie d'échange est basée sur la méthode des orbitales dépendantes de Hartree-Fock, tandis que la corrélation est basée sur la correction de Lee-Yang-Parr :

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-A) (E_X^{LDA} + B E_X^{BECKE}) + A E_X^{HF} + (1-C) E_C^{VWN} + C E_C^{LYP} \dots\dots(14)$$

✚ E_X^{LDA} : La fonctionnelle de la densité locale

✚ E_X^{BECKE} : La correction de gradient de Becke et de Lee-Yang-Parr pour l'échange local

✚ E_X^{HF} : L'énergie exacte d'échange d'HF non Local.

Les valeurs des paramètres semi-empiriques :

Le pourcentage d'échange de Fock ; A=0.20.

Poids de la partie non locale de l'échange ; B=0.9.

Poids de la corrélation non locale ; C=0.81

2.3.2. La fonctionnelle hybride LDA :

Kohn et Sham [30] ont introduit l'approximation LDA, qui est basée sur le modèle de gaz électronique homogène [31]. On s'écrit la fonction d'échange de corrélation

$$\varepsilon_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \dots (15)$$

Où ε_{xc}^{LDA} désigne la densité d'échange et de corrélation pour une particule dans un gaz homogène d'électrons et peut être décomposé comme suit :

$$\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x^{hom}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c^{hom}[\rho(\vec{r})] \dots (16)$$

$\varepsilon_x^{hom}[\rho(\vec{r})]$: L'échange d'un gaz homogène d'électron.

$\varepsilon_c^{hom}[\rho(\vec{r})]$: La corrélation d'un gaz homogène d'électron.

En 1930 Dirac propose la première expression ε_x :

$$\varepsilon_x(\vec{r}) = C_x \rho^{\frac{1}{3}}$$

Avec :

$$C_x = \frac{-3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}}$$

Les calculs de Monte Carlo quantiques effectués par Ceperley et Alder en 1980 ont fourni des estimations exactes du terme d'énergie de corrélation.

Ceperley et Alder ont effectué des simulations de Monte Carlo en 1980. Elles ont ensuite été paramétrées de nombreuses façons [32].

La LDA s'est révélée utile dans le traitement des systèmes homogènes, mais les systèmes réels sont inhomogènes, c'est-à-dire que la densité électronique change dans l'espace.

Cela nécessite l'emploi de diverses estimations qui tiennent compte de ce changement [32].

2.3.3. La fonctionnelle hybrides PBE : PBE-GGA : Perdew-Burke-Ernzerhof :

Une forme fonctionnelle pour le renforcement de l'échange dans l'approximation du gradient généralisé dans la théorie de la fonction de densité est donnée. Elle satisfait aux contraintes

utilisées pour construire la fonction de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) mais peut être systématiquement modifiée à l'aide d'un paramètre appelé α . Cela donne la possibilité d'estimer la fiabilité d'un résultat de calcul ou d'ajuster le paramètre pour un certain problème. Par rapport à d'autres fonctionnelles semi-empiriques, la présente à l'avantage d'utiliser un seul paramètre physiquement transparent et la fonctionnelle ajustée obéira aux mêmes conditions exactes que la fonctionnelle PBE. Une fonctionnelle est construite en fixant α

En utilisant le renforcement de l'échange pour le gaz d'électrons variant lentement. Ce fonctionnel est libre de paramètres empiriques et donne de bons résultats pour les solides densément emballés. La forme simple du renforcement d'échange signifie que les termes oscillants dans le potentiel d'échange sont évités.

2.4. Les Bases d'orbitales atomiques :

Une base c'est une représentation mathématique des orbitales atomiques ; c'est l'ensemble des fonctions à une particule qui sont utilisées pour construire les orbitales moléculaires.

Généralement, on utilise les bases ECP (Effective Core Pseudo-Potentiel) qui remplace le vrai potentiel des électrons du cœur.

Le choix de ces bases est une étape très importante à cause de son impact sur le temps de calcul et les résultats obtenus, on trouve deux modèles :

Des Slater : [33]

$$STO(n, l, m) = N_n r^{n-1} Y_l^m(\theta, \phi) e^{-\epsilon r} \dots (17)$$

Avec :

N_n : Le facteur de normalisation

Y_l^m : Le nombre quantique

$m(\theta, \phi)$: Les harmoniques sphériques

Et autres bases gaussiennes : [34]

$$GTO(\alpha; r) = N x^l Y^m Z^n e^{-\alpha r} \dots (18)$$

Avec :

N : Facteur de normalisation

l, m, n : Pour classer ces fonctions de bases en différentes symétrie

$$Y_l^m(\Theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1(l-m)!}{4\pi(1+m)!}} p_l^m(\cos \theta) e^{-\varepsilon r}$$

La fonction (**GTO**) a une bonne convergence par apport aux fonctions (**STO**) tandis que la (**STO**) a une valeur maximale pour $r=0$ mieux que cela de (**GTO**).

2.5. Code de calcul CRYSTAL :

Le programme CRYSTAL est développé par un groupe de chimie théorique de l'université de Turin –Italie – en collaboration avec plusieurs chercheurs.

C'est un programme qui a bien améliorer les études et les travaux sur les propriétés physiques des matériaux ; soit pour les molécules (0D), les polymères (1D), les surfaces (2D) ou bien pour les cristaux (3D).Le programme CRYSTAL est basée sur la méthode SCF-LCAO-DFT périodique.

Pour obtenir les résultats de ce programme il faut entrés des différentes données pour construits un Input ; qui contient trois étapes nommées des blocs.

- Le premier bloc nommé le bloc géométrie qui est le point de départ pour la simulation géométrique de notre matériau étudié ; ce bloc est présenté comme suite :
 - Titre de la structure
 - -Model géométrie (Crystal 000, surfaces 00,.....)
 - Groupe de symétrie
 - Les paramètres de maille
 - Nombres des atomes
 - Label des atomes plus le nombre des électrons
 - Les mots clés du bloc géométrie
- Le deuxième bloc ; c'est purement pour les bases d'OA.
- Le troisième bloc qui réservé pour les conditions du calcul : SCF-LCAO-HF ou bien DFT.

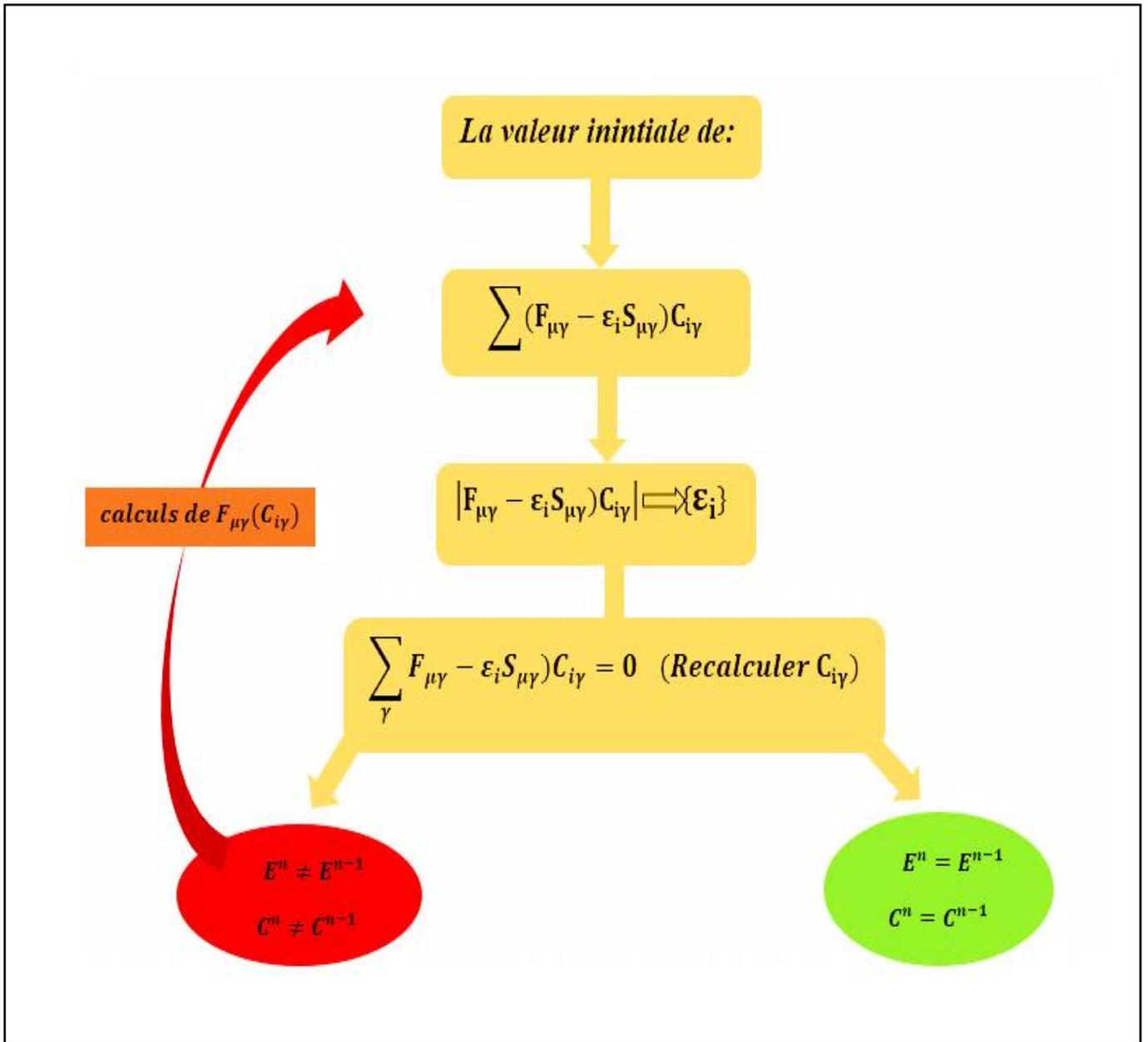


Figure 2.1 : L'algorithme de la méthode SCF.

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Chapitre 3 : Résultats et discussions

3.1. Introduction :

Nos travaux expérimentaux précédents sur les oxydes nano-composites ZnO/CuO en couches minces déposés sur des substrats de verre et d'Aluminium par la technique électrochimique ont montrés que l'association de CuO au ZnO affecte les propriétés structurales, morphologiques et physiques de l'oxyde ZnO poly-cristallin en couches minces. La figure 3.1 montre un exemple de morphologie de dépôt CuO-ZnO sur laquelle on observe des agrégats CuO et ZnO de taille et de forme variée séparés par des interfaces nettes. L'analyse expérimentale a révélé que la structure cristalline des agrégats de taille convenable des deux oxydes en contact est préservée à savoir une structure monoclinique pour l'oxyde CuO et hexagonale compacte (Würtzite) pour l'oxyde ZnO. Quant aux régions de contact entre les deux agrégats, elles sont dues à un mécanisme de substitution d'atomes Cu aux sites Zn du réseau hexagonal de l'oxyde ZnO conduisant à la formation de structures multicouches similaire à celle d'une hétérojonction.

Le présent travail consiste à déterminer les propriétés vibrationnelles d'agrégats CuO de faibles tailles et des régions de contact entre agrégats CuO et ZnO du composites CuO-ZnO en activité infrarouge et d'en déduire l'apport en fréquences de ces agrégats aux fréquences de ZnO. Les propriétés vibrationnelles sont calculées en utilisant la technique des super cellules et la méthode LCAO-SCF- DFT périodique. Les calculs des différentes propriétés sont réalisés à l'aide du code de calcul CRYSTAL17 [35].

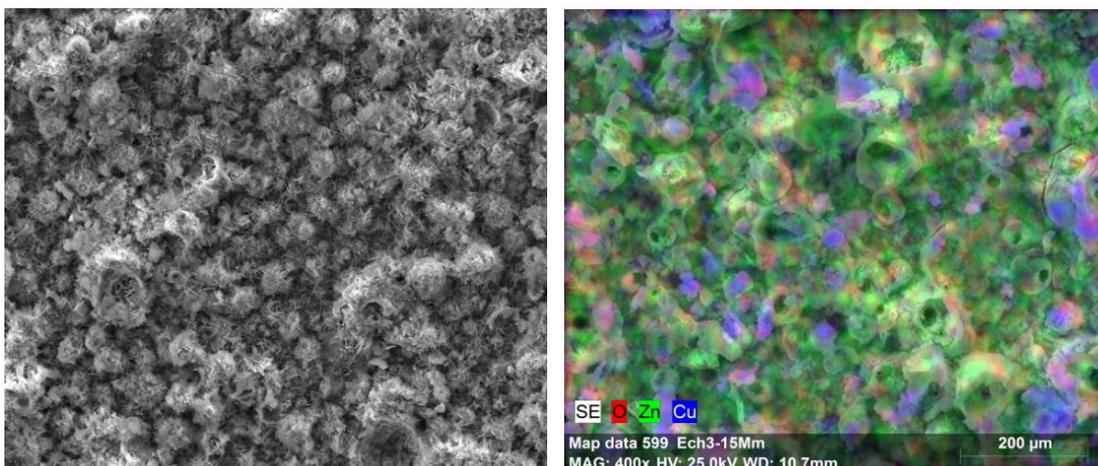


Figure 3.1 : Image MEB d'une couche mince du composite ZnO/CuO élaborée par électrodéposition [21].

3.2. Modèles géométriques et détails de calculs :

3.2.1. Modèles géométriques :

L'oxyde ZnO (Wurtzite) cristallise dans une structure cristalline hexagonal compacte [40] de groupe de symétrie d'espace P63mc (N°186) et de paramètres du réseau cristallin hexagonal P $a = 3.2499 \text{ \AA}$, $c = 5.2060 \text{ \AA}$, $u = 0,375$, $\alpha = 120$ et $\beta = \gamma = 120^\circ$ [38]. La base cristalline associée à la cellule élémentaire primitive du réseau hexagonal ZnO est composée de deux atomes Zn et O qui occupent les sites de coordonnées : Zn (0.33 0.66 0.50), O (0.333 0.666 0.875). La figure 3.2 montre que les atomes Zn occupent des sites géométriques différents, l'un des deux atomes est associé à un site régulier du réseau cristallin tandis que le second atome occupe le site géométrique formé par les atomes d'oxygène.

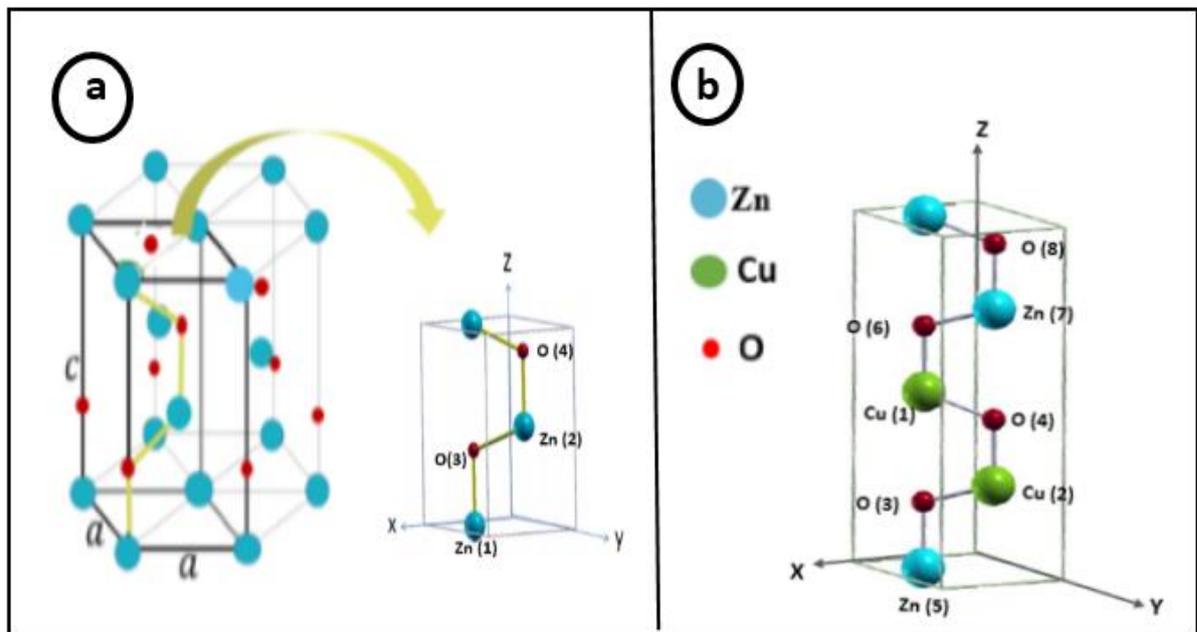


Figure 3.2: Cellule élémentaire hexagonal compacte (a) primitive et non primitive de l'oxyde ZnO (Wurtzite), (b) primitive du composite CuO-ZnO (supercellule (1x1x2)).

La structure cristalline de l'oxyde CuO du composite CuO-ZnO dans la région de contact entre les deux agrégats aussi bien des agrégats CuO de petites tailles qui se forment par le mécanisme de substitution des atomes Cu aux atomes Zn sont caractérisés par un réseau cristallin hexagonal compacte identique à celui du réseau cristallin de ZnO. La substitution de Cu à Zn conduit ainsi à la formation d'une hétérostructure CuO/ZnO dont le réseau cristallin est le même de part et d'autre de l'interface entre les oxydes (Figure 3.3). Pour décrire cette interface, nous avons

restreint notre étude au modèle de la jonction abrupte dans lequel deux atomes Cu se substituent en même temps aux deux atomes Zn occupant les deux sites différents dans la cellule élémentaire primitive tout en respectant la concentration de 50% des deux oxydes. La figure 3.2-b illustre le modèle de supercellule 1x1x2 dans laquelle est réalisé le modèle de la jonction abrupte avec une concentration atomique égale de CuO et ZnO.

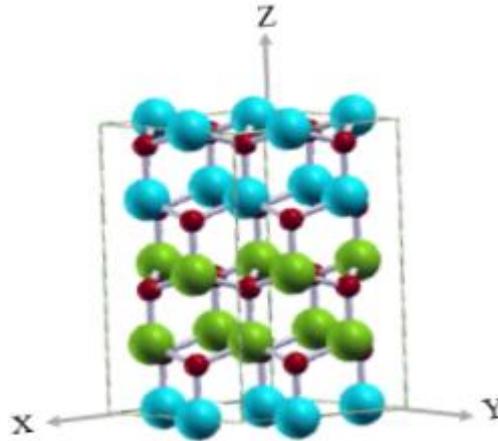


Figure 3.3 : Cellule ($2 \times 2 \times 2$) du composite ZnO-CuO qui représente le modèle multicouche

3.2.2. Les structures géométriques d'équilibre :

Les modèles géométriques d'équilibre de la figure 3.2 sont déterminés en résolvant l'équation de Shroedinger ($H\psi = E\psi$) avec une optimisation des coordonnées et paramètres du réseau cristallin. Les critères d'optimisation utilisés sont établis comme suit :

- Les bases de fonctions orbitales atomiques :
 - Zn: 86-411d31G (Jaffe_1993)
 - O: 8-411 (Towler_1994)
 - Cu: 86-4111(41D) G (Doll_2000)
- Les Configurations électroniques :
 - Zn: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$
 - O: $1s^2 2s^2 2p^6$
 - Cu : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$
- Potentiels d'échange et de corrélation : LDA, B3LYP, PBE0
- Tolérance sur les intégrales mono électroniques et bi-électroniques :
 - TOLINTEG : 7 7 7 7 14

- Mixage entre HF et DFT (FMIXING) : 40
- Méthode d'optimisation (OPTGEOM- FULLOPTG) : paramètres du réseau cristallin et coordonnées des atomes
- Tolérance de l'optimisation géométrique (TOLDEE) : 10^{-7} u.a
- Énergie seuil de convergence (TOLDEESCF) : 10^{-7} u.a
- Réseau de Monkhorst (SHRINK) : 4 4 (36 points k_i dans le réseau réciproque)

3.2.3. Distribution de la population de Mulliken, structure de bande d'énergie et densité d'état des structures géométriques d'équilibre :

- Distribution des charges atomiques, de la charge de recouvrement et des longueurs de liaisons de liaison O-Zn-O (seul) et O-Zn-O en présence de Cu (PPAN)
- Structure de bandes d'énergie
 - Tracé le long des directions Γ - A de la première zone de Brillouin du réseau cristallin hexagonale (Figure 3.4)
 - Nombre de points k_i : 12
- Densité d'état (DOS) et projetée au top de la bande de valence (VBM) et au bas de la bande de conduction (CBM)

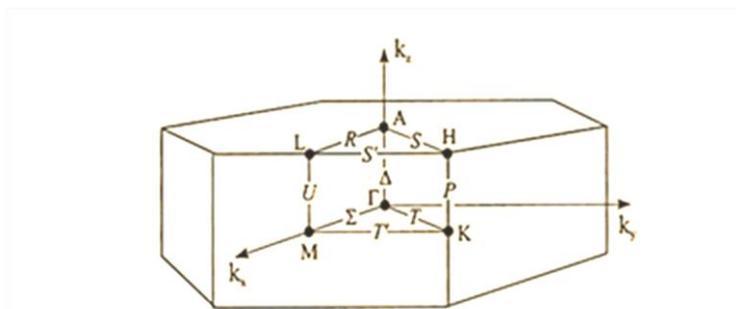


Figure 3.4 : Zone de Brillouin du réseau cristallin hexagonale, points et directions de haute symétrie

3.2.4. Propriétés vibrationnelles infrarouges (IR) de ZnO et CuO-ZnO :

Les modes de vibrations infrarouges au point Γ (centre de la première zone de Brillouin), la dispersion des phonons et la densité des modes de phonons sont déterminés dans le cadre de l'approximation des vibrations harmoniques des structures géométriques d'équilibre stable déterminées au préalable (2.1).

3.2.4.1. Modes de vibration infrarouges au point Γ

La fréquence des modes de vibrations infrarouges au point Γ – centre de la première zone de Brillouin (fig.3.3).

Les représentations irréductibles de modes de vibration de cristal ZnO Würtzite (groupe de symétrie d'espace P_{63mc}) au point Γ sont déterminées par la théorie des groupes [53] :

$$\Gamma = 2A_1(1) + 2B_1(1) + 2E_1(2) + 2E_2(2)$$

Où les modes A_1 et B_1 sont dégénérés une fois et les modes E_1 et E_2 sont dégénérés deux fois. Dans laquelle les modes A_1 et E_1 sont des modes actifs Raman et infrarouge qui se déplacent respectivement parallèlement et perpendiculaire à l'axe c .

La symétrie des représentations irréductibles est donnée par la table de caractères du groupe de symétrie ponctuelle C_6 :

Tableau 3.1 : Le Table de caractère du groupe de symétrie C_{6V} pour la structure du ZnO :

C_{6V}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\delta_V$	$3\delta_d$	Rotation linéaire	Quadratique
A_1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	Z	$x^2 + y^2, z^2$
B_1	+2	+1	-1	-2	0	0	(X, Z) (R_X, R_Y)	(X, Z) (Y, Z)
E_1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	/	/
A_2	+1	+1	+1	+1	-1	-1	R_Z	/
E_2	+1	-1	1	-1	-1	+1	/	/
B_2	+2	-1	-1	-2	0	0	/	(X^2-Y^2, XZ)

La symétrie des vecteurs déplacements des atomes Zn et O du cristal ZnO associés aux modes de vibration au point Γ est illustrée en tableau -3-8.

Les fréquences des modes de vibration infrarouges au point Γ sont calculées avec les critères :

- Déplacement atomique dans les 3 directions cartésiennes par rapport à un point référence (atome) d'équilibre : $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 0.003 \text{ \AA}$
- Seuil de convergence de l'énergie totale de 10^{-10} u.a. (TOLDEESCF modifié)
- Critères de calcul utilisés pour déterminer les géométries d'équilibre (2.2)

3.2.4.2. Réponse infrarouge et tenseur de constant diélectrique :

- Les cristaux polaires présentent pour les longueurs d'onde ($k \rightarrow 0$) des vibrations optiques composés de vibrations optiques longitudinales (LO) et de vibrations optiques transversales (TO). On montre dans le cas des cristaux ioniques unidimensionnels (1d) que les modes LO et TO sont liés par la relation [54] :

$$\omega_{LO} = \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \omega_{TO}$$

- Par ailleurs la constante diélectrique à haute fréquence intervient aussi dans le calcul de l'intensité des vibrations infrarouges dont l'expression est déduite du spectre de réflectance [35] :

$$R(\omega) = \left| \frac{\cos \alpha - \sqrt{\sin^2 \alpha - \left(\frac{\epsilon(\omega)}{2k} \right)^2}}{\cos \alpha + \sqrt{\sin^2 \alpha - \left(\frac{\epsilon(\omega)}{2k} \right)^2}} \right|^2$$

Où α est la direction d'incidence et $\epsilon(\omega)$ est la fonction diélectrique complexe ($\epsilon(\omega) = \epsilon(\omega)' - j \epsilon(\omega)''$).

Dans le cas des systèmes cristallins orthorhombiques, la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ dans l'hypothèse de l'oscillateur harmonique amorti est établit à partir de la relation suivante [55] :

$$\epsilon_{ii}(\omega) = \epsilon_{\infty,ii} + \frac{4\pi}{V} \sum_n \frac{\bar{Z}_{n,i}^{*2}}{\omega_n^2 - \omega^2 - j\gamma_n \omega}$$

Dans laquelle $\epsilon_{\infty,ii}$ est le tenseur de la constante diélectrique à haute fréquence, Z^* est le tenseur de la charge effective de Born. ω_n et γ_n sont respectivement la position des pics TO et le coefficient d'amortissement de l'oscillateur n.

Le tenseur de la charge de Born $Z_{k,\beta,\alpha}^*$ est définie comme le changement dans la polarisation ($\delta \vec{P}$) divisée par le déplacement ($\delta u_j(n, s)$) d'un ion ou la force induite ($\delta \vec{F}$) sur un ion divisé par un champ électrique ($\delta \vec{E}$) uniforme faible [65] :

$$Z_{ij}^* = \frac{V}{e} \frac{\delta P_i}{\delta u_j(n, s)}$$

Où V et e sont respectivement le volume de la cellule élémentaire de la structure cristalline et la charge de l'électron.

- L'intensité intégrale d'un mode de vibration infrarouge est calculée dans le code CRYSTAL 17 avec la méthode Coupled- Perturbed Hartree- Fock / Khon- Sham (CPHF/KS en utilisant l'expression analytique de l'intensité [35] :

$$I_p = \frac{\pi N_A}{c^2} \cdot d_p \cdot |\vec{Z}_p|^2$$

Où N_A est le nombre d'Avogadro, c est la vitesse de la lumière, d_p est la dégénérescence du mode de vibration, Z_p est le vecteur de la charge de Born effective.

- D'autre part, l'amplitude du LO-TO "splitting" ou "shift" est une grandeur référence qui nous renseigne sur le caractère polaire intrinsèque qui est due à la polarisation du matériau en vibration sous l'effet d'une excitation électrique externe. Elle est donnée par la relation [59] :

$$\sum_m [\omega_{LO,m}^2 - \omega_{TO,m}^2] = \frac{4\pi}{\epsilon_\infty V} \sum_K \frac{(Z_K^* e)^2}{M_K}$$

où m est le nombre des modes infrarouges activés par une polarisation donnée et M_K est la masse de l'ion K . Les autres constantes sont définies dans les relations précédentes.

Comme on peut voir le calcul des fréquences des modes LO, l'intensité des modes de vibration infrarouges et le shift LO-TO nécessite au préalable le calcul du tenseur de la constante diélectrique ou de disposer de la valeur expérimentale de la constante diélectrique. Les relations précédentes révèlent aussi le rôle de la charge effective de Born dans l'analyse du spectre infrarouge et du shift LO-TO.

- Le tenseur diélectrique qui apparait dans les relations précédentes est un tenseur d'ordre 2 :

$$\epsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{31} & \epsilon_{33} \end{bmatrix}$$

On montre en utilisant la condition d'invariance ($\epsilon_{ij} = \alpha_i^k \alpha_j^l \epsilon_{kl}$) par rapport aux transformations du groupe de symétrie du réseau hexagonale ($C_{6v}(\alpha_i^k)$) que le tenseur diélectrique des structures cristallines de réseau cristallin hexagonal est un tenseur diagonale avec $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} \neq \epsilon_{33}$:

$$\epsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{bmatrix}$$

Convention : Les indices ij sont définis par rapport à la direction du champ électrique \vec{E} de polarisation. $\vec{E} \parallel \vec{c}$ (Direction réticulaire [001]) or $\perp \vec{c}$ (dans le plan réticulaire (001)) :

$$\epsilon_{11} = \epsilon_{xx} = \epsilon_{22} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{\perp} \text{ et } \epsilon_{33} = \epsilon_{zz} = \epsilon_{\parallel}$$

- Critères de calcul du tenseur de la constante diélectrique ;
 - Méthode de calcul : CPHF/KS
 - Modèles de potentiels d'échange et de corrélation : LDA, B3LYP
 - Supercell : (1 1 2)
 - Constante diélectrique expérimentale : ϵ (ZnO) = 8.75 et ϵ (CuO) = 18.1
 - Comparaison de ϵ (ZnO) et ϵ (CuO- ZnO).

3.2.4.3. Dispersion (PBAND) des phonons et Densité des modes de phonons (PDOS) :

- **La dispersion des phonons $w(\mathbf{k})$ (PBAND) et la densité correspondante (PDOS) de ZnO :**

Leur tracé dans la première zone de Brillouin le long de la direction Γ -A (Figure 3.4)

- **Densité des phonons (PDOS) du composite CuO-ZnO :**

Afin de déterminer la contribution de l'oxyde CuO dans le spectre de fréquence de ZnO, nous avons effectué une étude comparative des PDOS de ZnO isolé et du fragment ZnO du composite CuO-ZnO.

Le tracé de la dispersion et du PDOS sont réalisés avec les paramètres (input. d3) :

- Supercellule : 112
- Nombre de points K_i : 48
- **intervalle de fréquences : 26 - 50**

3.3. Résultats et discussions :

3.3.1. Propriétés structurales :

Dans le but de déterminer les propriétés vibrationnelles du composites CuO-ZnO et d'en déduire l'apport en fréquences des agrégats de CuO aux fréquences de ZnO, nous avons en premier étudié l'effet de la présence de CuO sur les paramètres structuraux de ZnO. Pour cela, une série de calcul avec différentes méthodes a été effectuée, afin de déterminer la structure d'équilibre de ZnO et ZnO-CuO. Les calculs ont été réalisés en considérant comme paramètres de départ ceux du réseau hexagonal et la coordonnée atomique interne de ZnO monocristallin ($a = 3.2499 \text{ \AA}$, $c = 5.2060 \text{ \AA}$, $u = 0,375$).

Dans le tableau 3.2, nous avons résumé les résultats des paramètres de maille obtenues après l'optimisation pour la cellule primitive ($1 \times 1 \times 1$) p.

Tableau 3.2 : Valeurs des paramètres de maille obtenues après l'optimisation.

	ZnO							ZnO-CuO				
	Nos résultats			Autres calculs				exp	Nos résultats		Autres résultats	
	LDA	B3LYP	PBE	[60] GGA/PBE	[44] GGA/PBE	[43] GGA/PBE	[47] GGA	[48]	LDA	B3LYP	[44]	[48]
a(Å)	3.191	3.276	3.248	3.25	3.24	3.23	3.299	3.258	3.135	3.244	3.27	3.29
C(Å)	5.117	5.255	5.188	5.20	5.20	5.20	5.294	5.22	5.322	5.474	5.28	5.29

Nous remarquons d'après ce tableau que les valeurs optimales calculées se rapprochent des résultats théoriques et expérimentaux rapportés par la littérature pour le ZnO et le composite ZnO-CuO. Comme on peut voir aussi que la présence de CuO induit un changement des paramètres structuraux.

✚ Étude de la relaxation et de la reconstruction :

Dans l'étude des propriétés structurales, le déplacement des atomes suivant les axes OX, OY et OZ définit deux phénomènes : la relaxation et reconstruction.

Le déplacement suivant les axes OX et OY présente la relaxation ; par contre le déplacement suivant l'axe OZ présente la reconstruction.

Les paramètres ΔX ΔY ΔZ représentent les différences entre les positions des atomes avant et après l'optimisation.

Le tableau suivant représente les valeurs de paramètres de déplacement pour les atomes de la cellule élémentaire (1x1x1) pour le ZnO et (1x1x2) pour le composite ZnO-CuO.

Les signes + et – signifient le déplacement dans le sens ou opposé à la direction des axes.

Tableau 3.3 : Paramètres de la reconstruction Δx , Δy et de la relaxation Δz pour ZnO et ZnO- CuO en (Å)

	ZnO				ZnO-CuO			
	Les atomes	Les déplacements (Å)			Les atomes	Les déplacements (Å)		
		ΔX	ΔY	ΔZ		ΔX	ΔY	ΔZ
LDA	Zn(1)	+0.05	0.000	-0.07	Cu (1)	0.000	0.000	-0.003
					Cu(2)	0.000	0.000	+0.001
	Zn(2)	+0.024	+0.048	+0.014	O (3)	0.000	0.000	-0.060
					O(4)	0.000	0.000	+0.001
	O(3)	+0.050	0.000	+0.017	Zn(5)	0.000	0.000	+0.001
					O(6)	0.000	0.000	+0.001
	O(4)	+0.023	+0.043	-0.052	Zn(7)	0.000	0.000	+0.0997
					O(8)	0.000	0.000	0.000
B3LYP	Zn(1)	+0.020	0.000	0.010	Cu (1)	-0.002	+0.002	+0.032
					Cu (2)	+0.002	+0.002	-0.031
	Zn(2)	+0.070	0.010	0.015	O (3)	+0.003	0.000	-0.009
					O (4)	+0.002	+0.002	+0.078
	O(3)	0.020	0.000	-0.09	Zn(5)	-0.002	+0.002	-0.077
					O (6)	-0.002	+0.002	+0.138
	O(4)	+0.070	-0.050	+0.028	Zn(7)	+0.002	0.000	+0.083
					O (8)	+0.002	-0.002	-0.053

D'après les résultats du tableau 3.3 les déplacements Δx , Δy et Δz ont des faibles valeurs.

Donc les atomes Zn et O se déplacent faiblement suivant les trois directions OX , OY et OZ .

On peut donc conclure que la structure est non reconstruite et non relaxée.

Pour le composite ZnO-CuO ; les déplacements Δx , Δy et Δz ont des faibles valeurs, donc les atomes Zn O et Cu se déplacent faiblement suivant les trois directions OX , OY et OZ .

On peut donc conclure que la structure est non reconstruite et non relaxée.

3.3.2. Distribution de la population de Mulliken, structure de bande d'énergie et densité d'équilibre pour le ZnO et le composite ZnO-CuO :

✚ Longueur de liaisons O- Zn-O :

La longueur de liaison O-Zn-O dans la structure ZnO pur et en présence de Cu est représentée dans le tableau 3.4

Les rayons atomiques des atomes considérés dans notre travail sont :

O : 0.6 Å

Zn : 1.33 Å

Cu : 1.28 Å

✚ La charge de recouvrement :

La charge de recouvrement nous donne la nature des liaisons entre les atomes du matériau étudié ; si cette valeur est petite on dit que la liaison est ionique. Si non, et cette valeur est remarquable on dit qu'elle est covalente.

Les valeurs obtenues à partir de nos calculs sont présentées dans le tableau 3.4

Tableau 3.4 : Longueurs des liaisons charges de recouvrements entres les atomes du ZnO.

		La distance (Zn-O) en Å			La charge Q en (é)		
Atome A	Atome B	PBE	LDA	B3LYP	PBE	LDA	B3LYP
Zn ₍₁₎ (0, 0, 0)	O ₍₄₎ (-1, -1 ,0)	1.972	1.924	1.984	0.129	0.129	0.126
O ₍₃₎ (0, 0, 0)	Zn ₍₂₎ (0 ,0 ,0)	1.972	1.938	2.004	0.000	0.129	0.126

Pour notre matériau étudié ZnO ; on trouve la majorité des valeurs de la longueur de liaison entre les proches voisins sont situés environ 1.940 Å , ça ce que nous confirme que notre matériau est lié grâce à ces liaisons covalentes.

En concordance avec les paramètres de relaxation et de la reconstruction, il y a des faibles déplacements des atomes après optimisation. Ceci mène à la conclusion qu'il y a un faible transfert de charge entre les proches voisins.

Les valeurs obtenues à partir de nos calculs pour le composé ZnO-CuO sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 3.5 : Les longueurs des liaisons en Å entre les atomes du ZnO-CuO et les charges de recouvrements entre ces atomes

		La distance en Å		La charge en (é)	
Atome A	Atome B	LDA	B3LYP	LDA	B3LYP
Cu 1 (0 0 0)	O ₆ (0 , 0 ,0)	1.960	2.053	0.121	0.114
O ₃ (0 0 0)	Cu1(0 ,0, 0)	1.924	1.976	0.112	0.106
Zn ₅ (0 0 0)	O ₈ (1, 0,0)	1.932	1.975	0.128	0.128

Tableau 3.6/a : Comparaison des quelques valeurs des liaisons en Å entre les atomes du ZnO avec littératures.

Les liaisons		ZnO				
Atome A	Atome B	Nos Résultats en (Å)			Autres calculs	
		LDA	B3LYP	PBE	[44]	[43]
Zn ₁ (0,0,0)	O ₄ (-1,-1,0)	1.924	1.984	1.972	2.004	1.971
O ₃ (0,0,0)	Zn ₃ (0,0,0)	1.938	2.004	1.972		

Tableau 3.6/b : Comparaison des quelques valeurs des liaisons en Å entre les atomes du ZnO-CuO avec littératures.

Les liaisons		ZnO-CuO			
Atome A	Atome B	Nos Résultats en (Å)		Autres calculs	
		LDA	B3LYP	[43]	[49]
Zn ₅ (0,0,0)	O ₈ (1,0,0)	1.932	1.975	1.972	2.001
Cu ₁ (0,0,0)	O ₆ (0,0,0)	1.960	2.053	1.728	2.026

Nous remarquons d'après ce tableau 3.6 /a et 3.6/b que nos résultats pour valeurs des liaisons en Å entre les atomes du ZnO et ZnO-CuO avec littératures sont en bon d'accord avec les résultats théoriques et expérimentaux pour le ZnO et le composite ZnO-CuO

✚ État d'oxydation:

À partir du calcul des différences des charges avant et après l'optimisation on peut définir l'état d'oxydation, avec :

$\Delta Q = Q_i - Q_f$ tel que : Q_i et Q_f représentent, respectivement, la charge initiale et finale de l'atome.

La charge en (| ϵ |) (finales et initiaux) et même les différences entre eux.

Tableau 3.7 : L'état d'oxydation des atomes du ZnO et ZnO-CuO.

Les méthodes	ZnO			ZnO-CuO		
	Atomes	La charge (ϵ)	ΔQ (e)	Atomes	La charge (ϵ)	ΔQ (ϵ)
LDA	Zn (1)	29.070	30-29.070=+0.93	Cu (1)	28.268	29-28.268=0.732
				Cu(2)	28.267	0.733
	Zn (2)	29.070	+0.93	O (3)	8.770	8-8.770=-0.770
				O(4)	8.711	-0.711
	O (3)	9.073	8-9.073=-1.073	Zn(5)	29.095	30-29.095=+0.905
				O(6)	8.885	-0.885
	O (4)	9.073	-1.073	Zn(7)	29.093	+0.907
				O(8)	8.912	-0.912
B3LYP	Zn (1)	28.927	28.927-30=+1.073	Cu (1)	28.174	+0.826
				Cu (2)	28.177	+0.823
	Zn (2)	28.927	+1.073	O (3)	8.863	-0.863
				O(4)	8.806	-0.806
	O (3)	9.073	8-9.073=-1.073	Zn(5)	28.948	+1.052
				O(6)	9.028	-.028
	O (4)	9.073	-1.073	Zn(7)	28.948	+1.052
				O(8)	9.055	-1.055

D'après ces résultats obtenus, la valeur positive ou négative de ΔQ signifie une perte ou un gain en charge.

Les charges perdues de Zn (charge positive) ont été transférées aux atomes de O (charge négative). Il est remarquable que la quantité de charge perdue de Zn est la même reçue par O.

D'après les résultats représentés dans le tableau -05- nous constatons qu'il y a une répartition de charge dans notre matériau ZnO.

D'après ces résultats obtenus pour le ZnO-CuO, Les charges perdues de Zn (charge positive) ou bien Cu : ont été transférées aux atomes de O (charge négative). Il est remarquable que la quantité de charge perdue de Zn et Cu sont les mêmes reçues par O.

D'après les résultats représentés dans le tableau -05- nous constatons qu'il y a une répartition de charge pour les composites ZnO-CuO.

3.3.2.1. Structure de bandes d'énergie :

Le ZnO possède plusieurs points de haute symétrie qui contiennent des points spéciaux (K_i). Pour notre calcul, nous avons choisi les points :

Γ (0 0 0) A (0 0 1/2).

Les figures suivantes représentent la structure de bandes d'énergie au voisinage du niveau de Fermi de la structure hexagonale du ZnO .

La valeur de l'énergie de Fermi est ($E_F = -0.216$ U. A)

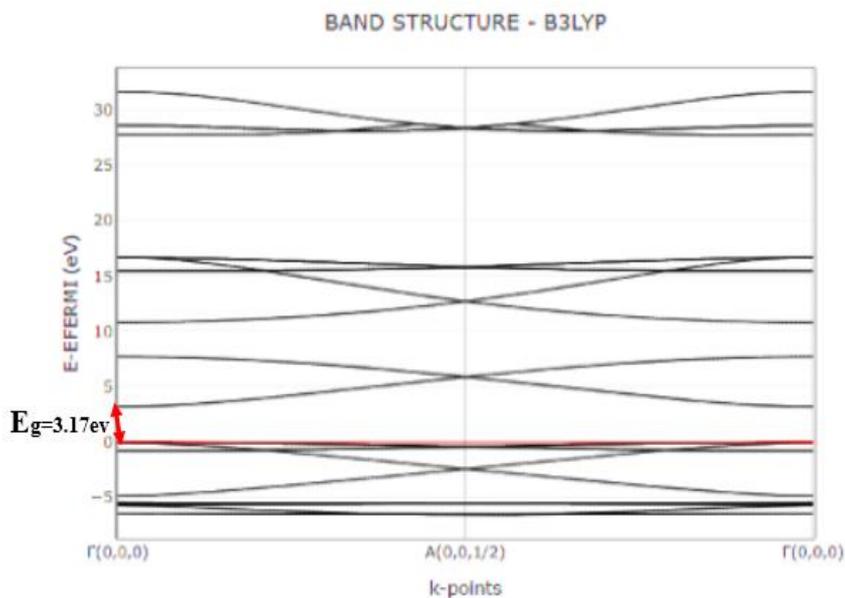


Figure 3.5 : Structure des bandes d'énergies du ZnO –B3LYP

La valeur de l'énergie de gap montre que notre matériau est un semi-conducteur d'après les valeurs du gap obtenue par la méthode B3LYP.

Les figures suivantes représentent la structure de bandes d'énergie au voisinage du niveau de Fermi de la structure hexagonale du ZnO-CuO.

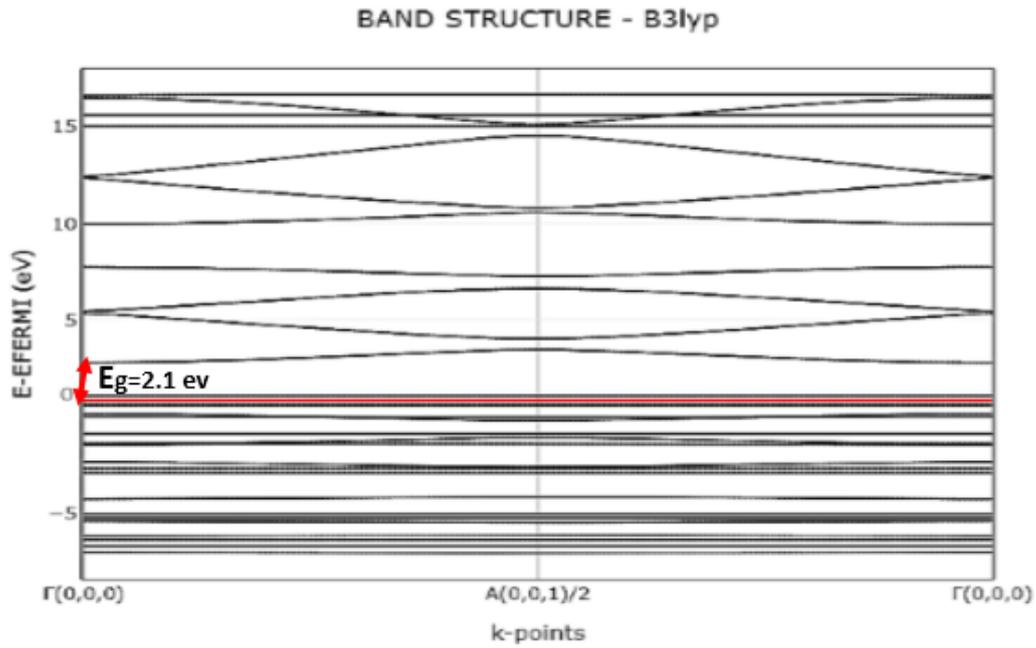


Figure 3.6 : Structure des banes d'énergies du ZnO-CuO B3LYP.

Niveau de fermi est ($E_F = -0.2025$ eV).

La valeur de l'énergie de gap d'après la méthode B3LYP ; montre que notre matériau ZnO-CuO est un semi-conducteur de gap : 2.06eV

Une diminution de la valeur de gap est enregistrée à cause de la présence des atomes de Cu.

Dans le tableau 3.8 nous avons regroupé les valeurs des énergies de gap pour ZnO et les composites ZnO-CuO, nos valeurs sont comparées avec les valeurs obtenues par d'autres travaux.

Tableau 3. 8: résumés des différentes valeurs des gaps pour le ZnO et le composite ZnO-CuO comparables avec littératures

Les méthodes utilisées	L'énergie du gap (ev) pour ZnO			L'énergie du gap (ev) pour ZnO-CuO		
	Notre calcul	Bibliographie		Notre calcul	Bibliographie	
		Expérimental	Autres calculs		Expérimental	Autres calculs
B3LYP	3.17	3.17 [52]	3.172 [50]	2.1	2.06 [58]	2.31 [62]
PBE	3.62	3.4 [38]	3.5 [56]	/	/	
LDA	1.09	/	1.062 [51] (castep-LDA)	0.4	0.3 [61]	$E_g(\text{ZnO-CuO}) < E_g(\text{ZnO})$ [17]

A partir du tableau 3.8 et selon les figures 3.5 et 3.6 ; on voit que le ZnO et le composite ZnO-CuO appartient à la famille des semi-conducteurs avec des bandes interdite directes. On voit aussi que les valeurs calculées des bandes interdites de ces mêmes matériaux en utilisant la méthode : B3LYP coïncides approximativement avec les résultats expérimentaux et les autres calculs.

Afin de déterminer la composition en OAs du maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM), nous avons représenté les diagrammes de la densité totale DOS et projetée sur l'environnement LDOS et à la fin la densité projetée sur les OAs (PDOS) pour les deux structures ZnO et les composites ZnO-CuO.

3.3.2.2. L'analyse des spectres de la densité d'état :

Dans la figure suivante nous avons présenté le spectre de la densité d'état totale (DOS) de nos Systèmes :

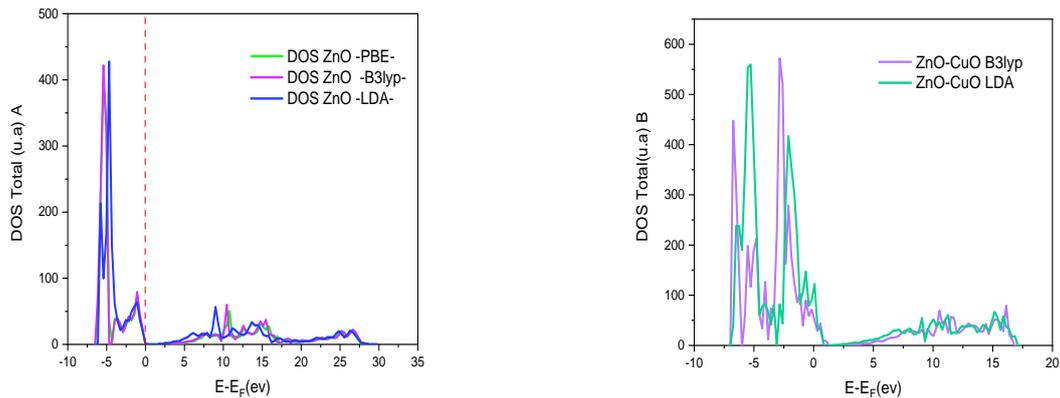


Figure 3.7 : Spectre de la densité d'état totale (DOS) du ZnO (A) et (B) du composite ZnO-CuO

Le spectre de densité d'état totale (DOS) du ZnO est en fonction de l'énergie $E-E_F$ présente un pic intense concerne le VBM situé dans l'intervalle $[-7.5 \text{ à } -5] \text{ eV}$, qui caractérise le bas de la bande de conduction (CBM). La composition détaillée est représentée par LDOS et PDOS.

3.3.2.3. L'analyse des spectres (LDOS) :

Le spectre de la densité d'état totale projetée sur les atomes (LDOS) donne des informations sur les atomes les plus existants dans le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

Dans la figure suivante nous avons présenté le spectre de la densité d'état projetée sur les atomes de nos systèmes ZnO.

Pour le ZnO :

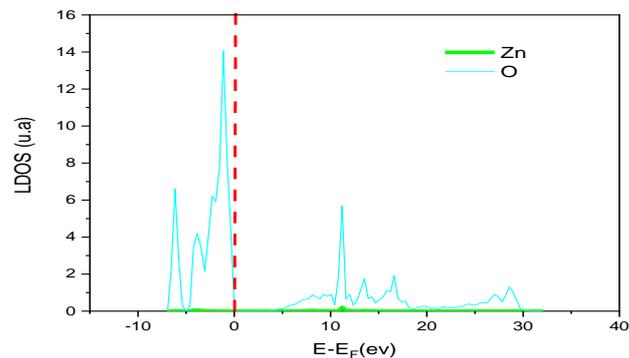


Figure 3.8 : Spectre de la densité d'état projetée sur l'environnement (LDOS) du ZnO

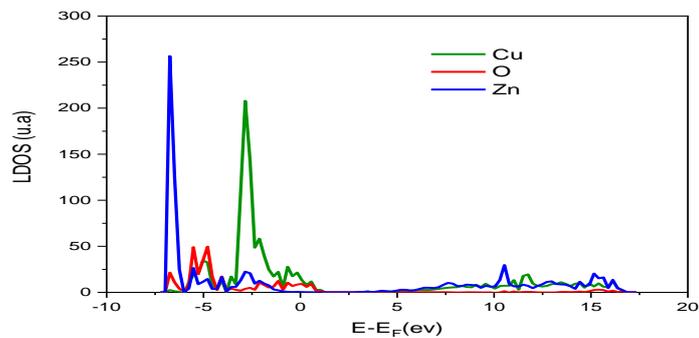


Figure 3.9 : Spectre de la densité d'état projetée sur l'environnement (LDOS) du ZnO-CuO

3.3.2.4. L'analyse des spectres (PDOS) :

Le ZnO :

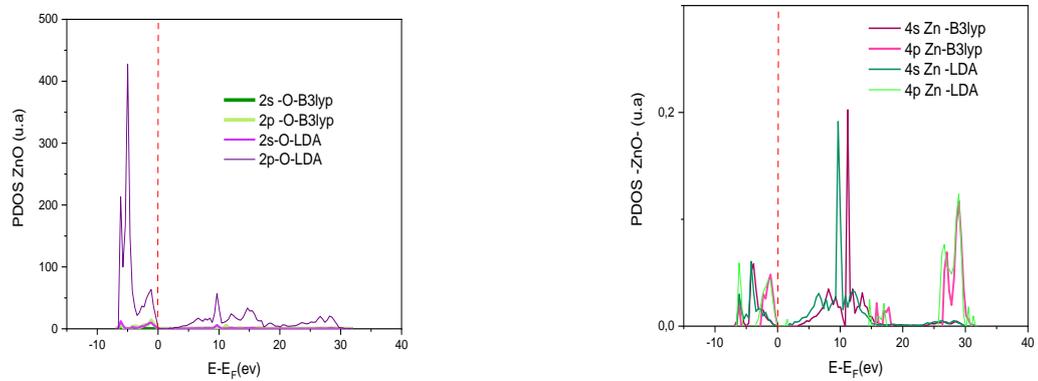


Figure 3.10 : Spectre de la densité d'état projetée sur les orbitaux atomiques (PDOS) du ZnO –B3LYP

Pour le composé ZnO-CuO :

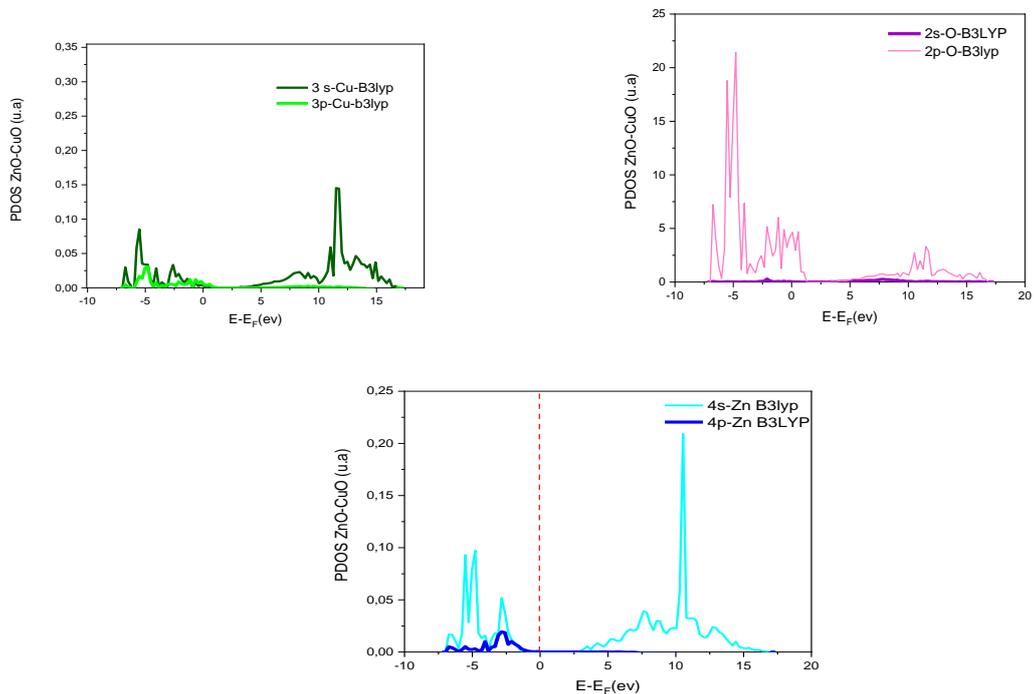


Figure 3.11 : Spectre de la densité d'état projetée sur les orbitaux atomiques (PDOS) du ZnO-CuO.

3.3.3. Propriétés vibrationnelles infrarouges (IR) de ZnO et CuO-ZnO

3.3.3.1. Modes de vibration infrarouges au point Γ de ZnO :

On a étudié les propriétés vibrationnelles du ZnO pour la cellule élémentaire primitive par les trois méthodes : LDA, PBE, B3LYP.

D'après cette étude on résume les modes de vibration au point Γ ($k_x = 0 ; k_y = 0 ; k_z = 0$) centre de la première zone de Brillouin en 12 modes ; trois modes acoustiques sont :

Mode A avec la fréquence -1.20 cm^{-1} ; mode E_1 de la fréquence -0.0737 et troisièmes le mode E_1 de fréquence -0.0737 .

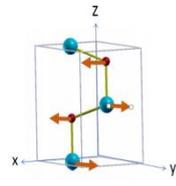
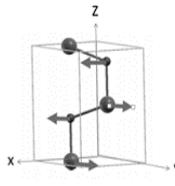
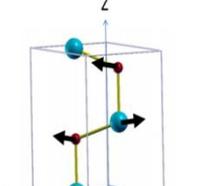
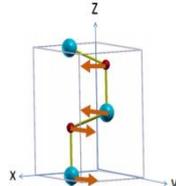
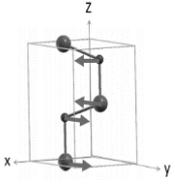
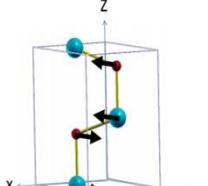
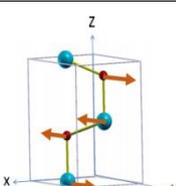
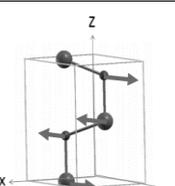
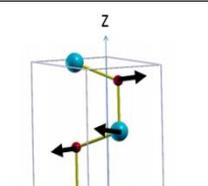
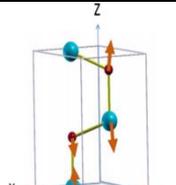
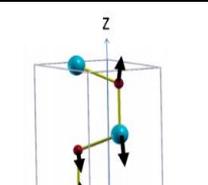
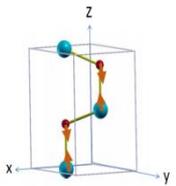
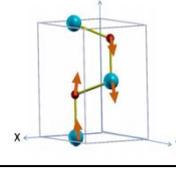
Neufs modes optiques ; les résultats obtenue de ces modes de vibrations et les fréquences (cm^{-1}) sont remplacés dans le tableau suivant :

Tableau 3.9 : Les résultats obtenus des modes des vibrations ZnO avec ses fréquences

Les modes de notre calcul	Nos Résultats des fréquences			Fréquences de Littératures	
	Méthode 1 LDA	Méthode 2 B3LYP	Méthode 3 PBE	Théorique [39]	Expérimental [29]
E_2	84.32	103.72	101.46	E2 100	E2 100
E_2	84.32	103.72	101.46	/	E2 100
B	275.92	277.72	281.92	B1 240	/
A	416.85	375.25	395.29	A1 380	A1 385
E_1	441.21	402.51	425.05	E1 410	E1 420
E_1	441.21	402.51	425.05	E1 590	E1 580
E_2	471.22	428.1822	451.87	E2 440	A1 580
E_2	471.22	428.1822	451.87	/	/
B	557	541.50	557.39	B1 540	/

Les représentations de ces modes obtenues sur la cellule élémentaire primitive sont remplacées sur le tableau des figures suivant :

Tableau 3.10 : Comparaison des résultats obtenus des modes des vibrations ZnO.

Mode de vibrations (définition)[41]		Travail expérimentale [42]		Nos résultats		
E		E_1		$E_1^{(1)}$	LDA : 440.32 B3LYP : 402.51 PBE : 425.05	
E2		E_2^1		E_2	LDA : 470.94 B3LYP : 428.182 PBE : 451.87	
E2		E_2^2		$E_2^{(1)}$	LDA : 87.02 B3LYP : 103.72 PBE : 101.46	
B1		/	/	B	LDA : 558.674 B3LYP : 541.50 PBE : 557.39	
A1		/	/	/	/	/
B1		/	/	/	/	/

Nous remarquons d'après ce tableau 3.10 que nos résultats pour valeurs des fréquences du ZnO sont en bon d'accord avec les résultats théoriques et expérimentaux des littératures.

3.3.3.2. Modes de vibration infrarouges au point Γ de ZnO-CuO :

On a obtenues 24 modes de vibrations, Trois modes acoustiques ; Mode A de fréquence 0.00 cm^{-1} ; deux mode E des mêmes fréquences 0.00 cm^{-1} .Et les autres sont des modes optiques.

On a choisis quelques modes pour présenter dans le tableau suivant :

Tableau 3.11 : Comparaison de nos résultats et celle du la littérature.

Nos Résultats des fréquences en (cm^{-1})	Fréquences d'autre calcul en (cm^{-1}) [11]
423.67	412
478.98	475
512.30	512.5
595.20	600

Nous remarquons d'après ce tableau 3.11 que nos résultats pour valeurs des fréquences du ZnO-CuO sont en bon d'accord avec les résultats théoriques et expérimentaux des littératures.

On va comparer nos résultats pour le ZnO avec celle du composite ZnO-CuO :

Tableau 3.12 : Comparaison du mode du notre calcul du ZnO et ZnO-CuO par la méthode B3LYP.

ZnO		ZnO-CuO	
Les modes	Fréquences en cm^{-1}	Les modes	Fréquences en cm^{-1}
B	277.72	A	279.31
E_2	428.18	A	423.67
B	541.50	A	561.19

A partir des résultats obtenus de notre calcul, on remarque que les fréquences obtenues pour le ZnO sont présentes dans nos résultats du composites ZnO-CuO avec la présence d'autres fréquences due à la vibration des atomes de cuivre.

✚ Dispersion (PBAND) des phonons et Densité des modes de phonons (PDOS) :

- **La dispersion des phonons $w(k)$ (PBAND) et la densité correspondante (PDOS) de ZnO :**

Leur tracé dans la première zone de Brillouin le long de la direction Γ -A (Figure 3.4)

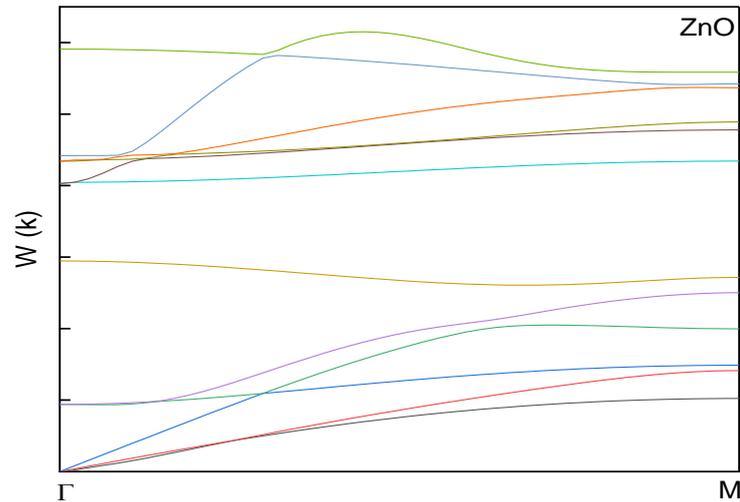


Figure 3.12 : Spectre de la dispersion des phonons de ZnO.

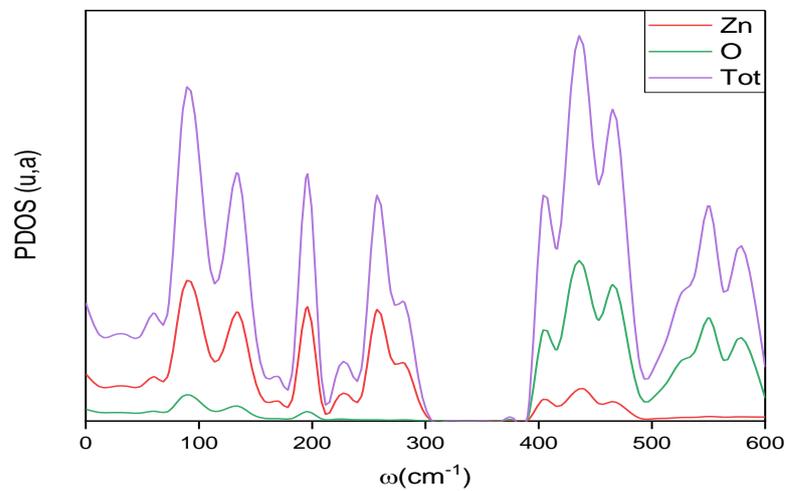


Figure 3.13 : Spectre de la densité PDOS du ZnO.

➤ **Densité des phonons (PDOS) du composite CuO-ZnO :**

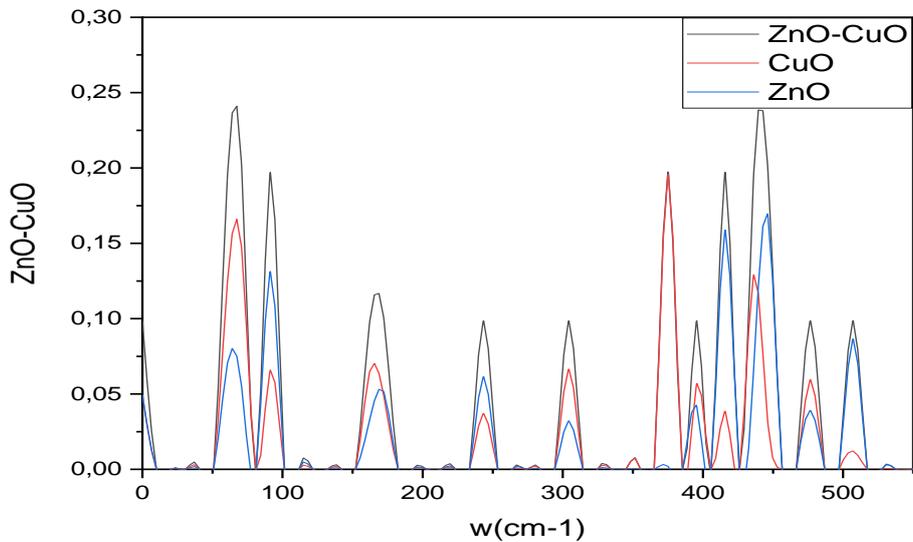


Figure 3. 14 : Spectre de la densité PDOS du ZnO-CuO comparé avec PDOS du ZnO et du CuO.

3.3.3.3. Analyse des spectres RAMAN :

Nous représentons dans la figure suivante le spectre RAMAN obtenues à l'aide du programme CRYSTALE 17 sur lesquelles nous y identifierons les fréquences des modes de vibrations actifs RAMAN pour la cellule (111) p du ZnO.

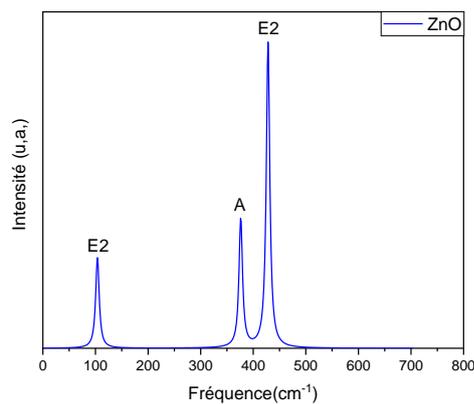


Figure 3.15 : Spectre RAMAN de la cellule primitive du ZnO

Dans ce spectre RAMAN correspondant à la cellule primitive ZnO nous observons trois pics symétriques des intensités à différentes fréquences.

Le premier pic se manifeste à une fréquence d'une valeur de 100 cm^{-1} correspondantes au mode de vibration actif RAMAN E_2 .Le deuxième pic se trouve à une fréquence de 376 cm^{-1} qui correspond au mode de vibration actif RAMAN A. Et enfin ; le troisième pic d'intensité 428 cm^{-1} correspondant au mode de vibration actif RAMAN E_2 .

3.3.3.4. Analyse des spectres Infrarouge :

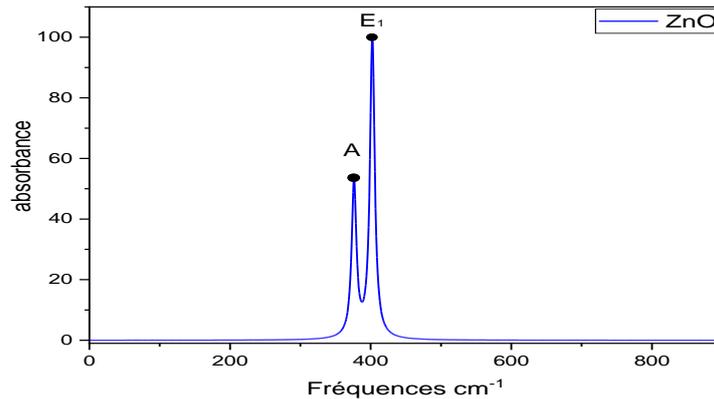


Figure 3.16 : Spectre d'absorbance pour la cellule primitive du ZnO

Dans ce spectre IR correspondant à la cellule primitive ZnO nous observons deux pics symétriques des intensités à différentes fréquences.

Le premier pic se manifeste à une fréquence d'une valeur de 375 cm^{-1} correspondantes au mode de vibration actif IR A .Le deuxième pic se trouve à une fréquence de 400 cm^{-1} qui correspond au mode de vibration actif IR E_1 .

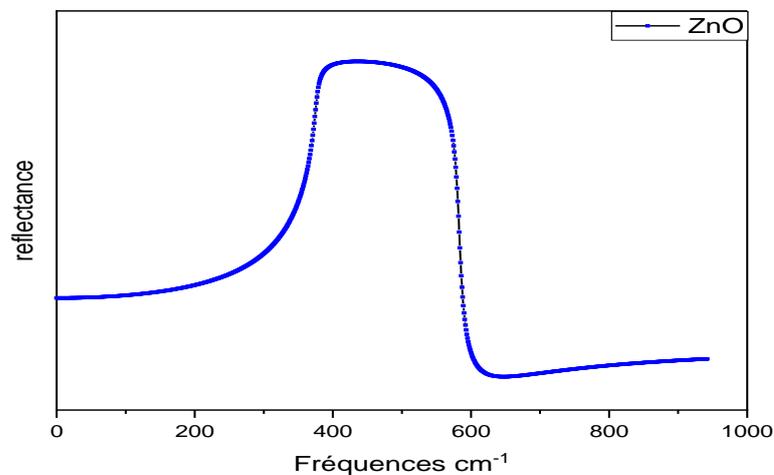


Figure 3.17 : Spectre de la réflectance pour cellule primitive du ZnO

Le spectre réflectance infrarouge présenté (figure 3.18) s'étend de 100 à 540 cm^{-1} . Ce spectre présente une bande large qui se recouvre de 380 jusqu'à 570 cm^{-1} au-delà de 600 cm^{-1} l'absorbance diminue.

3.4. Conclusion :

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles de l'oxyde de zinc ZnO et le composite ZnO-CuO dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT implémentée dans le code CRYSTAL 17, nous avons utilisées l'approximation LDA et pour performer le calcul du gap et les fréquences nous avons utilisées la B3LYP.

Nous avons vérifiées à partir d'un calcul effectué sur le matériau ZnO et le composites ZnO-CuO que les propriétés structurales de l'état fondamentale ; les paramètres du réseau l'étude de la relaxation et de la reconstruction on bon d'accord avec les résultats expérimentaux et les autres calculs.

La structure de bande de notre matériau ZnO et même pour le composé ZnO-CuO présentent un gap direct au point gamma et pour confronté les valeurs expérimentales on a variée les approximations (LDA, PBE, B3LYP). On note que nos résultats du calcul sont très comparables aux travaux expérimentaux et les autres calculs.

Le calcul de la densité d'état donne une explication détaillée de la contribution de différentes orbitales.

Dans ce spectre RAMAN correspondant à la cellule primitive ZnO nous observons trois pics symétriques des intensités à différentes fréquences.

Le premier pic se manifeste à une fréquence d'une valeur de 100 cm^{-1} correspondantes au mode de vibration actif RAMAN E_2 . Le deuxième pic se trouve à une fréquence de 376 cm^{-1} qui correspond au mode de vibration actif RAMAN A. Et enfin ; le troisième pic d'intensité 428 cm^{-1} correspondant au mode de vibration actif RAMAN E_2 .

A partir des résultats obtenus de notre calcul, on remarque que les fréquences obtenues pour le ZnO sont présentes dans nos résultats du composites ZnO-CuO avec la présence d'autres fréquences.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles de l'oxyde de zinc ZnO et le composite ZnO-CuO dans le cadre de la théorie de la fonctionnelles de la densité DFT implémentée dans le code CRYSTAL 17, nous avons utilisées l'approximation LDA, la B3LYP et PBE.

Nous avons vérifié à partir d'un calcul effectué sur le matériau ZnO et le composites ZnO-CuO que les propriétés structurales de l'état fondamentale ; les paramètres du réseau l'étude de la relaxation et de la reconstruction on bon accord avec les résultats expérimentaux et les autres calculs.

La structure de bande de notre matériau ZnO et même pour le composé ZnO-CuO présentent un gap direct au point gamma et pour confronté les valeurs expérimentales on a variée les approximations (LDA, PBE, B3LYP). On note que nos résultats du calcul sont très comparables aux travaux expérimentaux et les autres calculs.

Le calcul de la densité d'état donne une explication détaillée de la contribution de différentes orbitales.

Ce composite ZnO-CuO forme à partir du contact entre deux agrégats CuO et ZnO de taille et de forme variée séparés par des interfaces nettes. Ils ont dû à un mécanisme de substitution d'atomes Cu aux sites Zn du réseau hexagonal de l'oxyde ZnO conduisant à la formation de structures multicouches similaire à celle d'une hétérojonction.

Pour cela, nous avons effectué en première étape un calcul d'une cellule primitive du ZnO qui nous a servi de point de départ dans cette étude. Ensuite nous avons effectués un deuxième calcul pour la supercellule (221) pour le ZnO. Dans le troisième calcul, nous avons travaillé pour la cellule (112) et (222) pour le ZnO-CuO.

La diagonalisation de la matrice dynamique pour le calcul des fréquences de modes de vibration actif en IR, et pour le calcul des tenseurs de propriétés la méthode Coupled- Perturbed Hartree-Fock / Kohn- Sham (CPHF/KS).

Nous résumons les résultats obtenus tels que, pour les propriétés structurales ; l'analyse de population de Mulliken et l'état d'oxydation à partir du calcul des différences des charges avant et après l'optimisation.

Pour les propriétés électroniques, on a représenté la structure de bandes d'énergie au voisinage du niveau de Fermi de la structure hexagonale du ZnO non dopé et pour le composite ZnO-CuO ($E_F = -0.216$ U. A). La valeur de l'énergie de gap montre que notre matériau ZnO est un semi-conducteur de gap entre la BC et BV : 3.17 eV. Et pour le composite ZnO-CuO on a remarqué une diminution de la valeur de gap ($E_g = 2.3$ eV) qui a été enregistrée à cause de la présence des atomes de Cu.

Dans ce spectre RAMAN correspondant à la cellule primitive ZnO nous observons trois pics symétriques des intensités à différentes fréquences.

Le premier pic se manifeste à une fréquence d'une valeur de 100 cm^{-1} correspondantes au mode de vibration actif RAMAN E_2 . Le deuxième pic se trouve à une fréquence de 376 cm^{-1} qui correspond au mode de vibration actif RAMAN A. Et enfin ; le troisième pic d'intensité 428 cm^{-1} correspondant au mode de vibration actif RAMAN E_2 .

A partir des résultats obtenus de notre calcul, on remarque que les fréquences obtenues pour le ZnO sont présentes dans nos résultats du composite ZnO-CuO avec la présence d'autres fréquences due à la vibration des atomes de cuivre.

BIBLIOGRAPHIE:

- [1] bunyamin s., tolga k., facile preparation and characterization of nanostructured zno/cuo composite thin film for sweat concentration dending applications, materials sciences in semiconductor processing 1121 (2021) 105428
- [2]ü. özgür et al. «a comprehensive review of zno materials and devices» j. appl. phys., vol. 98, no 4, p. 11, 2005
- [3] a. bougrine, a. el hichou, m. addou, j. ebothé, a. kachouna, m. troyon, material chemistry and physics, pp 438-445, 80 (2003).
- [4] d. tainoff «influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques de nanoparticules de zno », thèse de doctorat, université clude bernard - lyon 1 (2009).
- [5] a. moustaghfir, «thèse de doctorat: élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate », université blaise pascal, 2004.
- [6] p. zu et al. «ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from zno microcrystallite thin films at room temperature» , solid state commun., vol. 103, no 8, p. 459-463, 1997
- [7] ahmed maache -élaboration et caractérisation optique des couches minces de zno dopé ou co-dopé obtenues par méthode sol-gel
- [8] sophie guillemin mécanismes de croissance de nanostructures de zno par voie chimie liquide et caractérisation avancée.
- [9] z. sofiani, «thèse de doctorat: contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de zno », université d'angers, 2007.
- [10] j. y. lee *et al.*, «a study on the origin of emission of the annealed n-zno/p- gan heterostructure led» , *thin solid films*, vol. 17, no 517, p. 5157-5160, 2009.
- [11] j.b. baxter and e.s. aydil, *nanowire-based dye-sensitized solar cells*, appl. phys. lett. 86 (2005) 1-3.
- [12] yamina ghozlane habba étude des nanostructures de zno pour leur application dans l'environnement: détection de gaz et dépollution de l'eau.

- [13] tab abdelkader etude des propriétés optiques des couches minces de l'oxyde de zinc préparées par la méthode sol-gel.
- [14] a. rosset, «thèse de doctorat: synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire», université de perpignan via domitia, 2017
- [15] a. fouchet, «croissance et caractérisations de films minces de zno et zno dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé», thèse de doctorat, université de caen (2006)
- [16] a agdad et al ‘’ structural ;optical and electrical properties of aluminium doped zno ,cuo and theirheterojunction fabricated using spincoating and rf-sputing techniques ‘’ ndian journal of sciences and technology 2020;13 (27) :2786-2796
- [17] thi ha tran¹ et viet tuyen nguyen² ,nanomatériaux d'oxyde de cuivre préparés par des méthodes en solution, quelques propriétés et applications potentielles.
- [18] susmita das* and vimal chandra srivastava, «synthesis and characterization of zno/cuo nanocomposite by electrochemical method», materials sciences in semiconductor processing 57 (2017) 173-177].
- [19] susmita das* and vimal chandra srivastava’’ an overview of the synthesis of cuo-zno nanocomposite for environmental and other applications’’ nanotechnol rev 2018.
- [21]roukia méherhera. élaboration et caractérisation de nano-composte zno-cuo pour application stockage energie
- [22] j xwang¹, xw sun^{1,2}, y yang¹, k k akyaw¹, x y huang¹, j z yin¹, j wei³ and h v demir¹, free-standing zno–cuo composite nanowire array films and their gas sensing properties.
- [23] g. e. engel and r. j. needs. phys. rev. b41 (1990) 1738.
- [24] m. born, r. j. oppenheimer, zur quant en théorie der molekeln, ann. phys. 84, 457 (1927).
- [25] (a) l.h thomas, proc. cambridge phuk. soc. (1927), 23, 452. (b) e.fermi, z.physik 48 (1928) , 73-79.
- [26] (a) p. a. m. dirac, proc. roy. soc. london a117 (1928) 610-624. (b) p. a. m. dirac, proc. roy. soc. london a118 (1928) 351-361
- [27]p. hohenberg, and w. kohn, «inhomogeneous electron gaz», phys. rev. b136: 864, 1964.

- [28] babouri hadjer rayene ,etude des propriétés structurales et électroniques des nanotubes nitrure de bore non dopé et dopé fe.
- [29] samuel margueron, 1, 2 jan pokorny,3 stella skiadopoulou,3 stanislav kamba,3 xin liang,4and david r. clarke2, optical and vibrational properties of (zno)k in2o3 natural super lattice nanostructures.
- [30]o. maylis. etude par dft des propriétés électronique et magnétique de complexe de fer, application au système de type catalase et fer, soufre. [en ligne] disponible sur url : <http://tel.archivertes.fr/tel-00178652>(consulte le 11-10-2007).
- [31] john. p. perdw and yue wang. actuate and simple analytic representation of the electron gas correlation energies.
- [32] b. houari. Spectroscopie électronique et couplage spin-orbite de composés organométalliques. Université d'oran et l'université de strasbourg, 2013.
- [33] c. slater, j. chem. phys. (1930) , 36, 57
- [34] s. f. voys, proc. roy. soc. (1950), a200, 542.
- [35] «crystal17 .pdf ». Consulté le : oct. 23, 2020. [en ligne]. Disponible sur : <https://www.crystal.unito.it/manuals/crystal17.pdf>.
- [36] olivier noguera , propriétés structurales, vibrationnelles et diélectriques de matériaux à base d'oxyde de tellure .
- [37] e.g. lewars ,computational chemistry :introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics 3^eed.springer international publishing ,2016
- [38] élaboration et caractérisation des couches minces de zno et de zno-cuo par la méthode sol-gel par zekouda kheira
- [39] élaboration et caractérisation optique des couches minces de zno dopé ou co-dopé obtenues par méthode sol-gel par ahmed maache
- [40]ü. özgür et al. « a comprehensive review of zno materials and devices », j. appl. phys., vol. 98, no 4, p. 11, 2005
- [41] synthesis of zno sol-gel thin-films cmoscompatible
nizar ben moussa, ab mohamed lajnef,b nessrine jebari,a cedric villebasse,a fabien bayle,a julien chaste,a ali madouri,a radouane chtouroub and etienne herth
- [42]zno nanostructuré: étude expérimentale de l'auto-organisation de nanoparticules et simulations numériques du dopage dans des phases expansées(arrêté du 7 août 2006)dimitri hapiuk
- [44] z. ma, f. ren, x. ming, y. long, a.a. volinsky, cu-doped zno electronic structure and optical properties studied by first-principles calculations and experiments, materials 12 (2019) 196.

- [45] e. benrezgua, b. degfel, a. mahroug, m.k. yaakob, a. boukhari, r. amari, s. kheawhom, a.a. mohamad, experimental and theoretical studies on structural, morphological, electronic, optical and magnetic properties of zn_{1-x}cuxo thin films ($0 \leq x \leq 0.125$), *j. mater. sci. semicond. process.* 134 (2021), 106012.
- [46] s. guo, q. hou, c. zhao, y. zhang, study of the effect of cu heavy doping on band gap and absorption spectrum of zno, *chem. phys. lett.* 614 (2014) 15–20.
- [47] c. feng, z. chen, w. li, f. zhang, x. li, l. xu, m. sun, first-principle calculation of the electronic structures and optical properties of the metallic and nonmetallic elements-doped zno on the basis of photocatalysis, *phys. b: condens. matter* 555 (2019) 53–60.
- [48] m.n.h. liton, a.k.m.f.u. islam, m. kamruzzaman, m.k.r. khan, m. al helal, m. m. rahman, dual acceptor (n, cu) doping effects on the electronic and optical properties of zno, *mater. chem. phys.* 242 (2020), 122463.
- [49] c. xia, f. wang, c. hu, theoretical and experimental studies on electronic structure and optical properties of cu-doped zno, *j. alloy. compd.* 589 (2014) 604–608
- [50] cao h, lu p, cai n, zhang x, yu z, gao t, et al. first-principles study on electronic and magnetic properties of (mn, fe)-codoped zno. *j magn magn mater* 2014;352:66–71.
- [51] yaakob m, hussin n, taib m, kudin t, hassan o, ali a, et al. first principles lda+u calculations for zno materials. *integr ferroelectr* 2014;155:15–22.
- [52]l'effet de dopage par l'étain sur les propriétés de zno en couche mince par baouia raounek et ammari samira 27-09-2020
- [53] a. kono, f. shoji, « deterioration and recovery in the resistivity of al-doped zno films prepared by the plasma sputtering» 84 (2010)pp.625-628
- [54] fundamentals of thephysics of solids volumei structure and dynamics translated by attila piróth professor jenósólyom research institute for solid state physics and optics, springer-verlag berlin heidelberg 2007
- [55]y. noel et al, international journal of quantum chemistry, vol 112, 2098–2108 (2012), ©2011wileyperiodicals,inc.
- [56] beloufa nabil,mebarki djallel ,chercheb youcef ,bekheira samir ;etude structurelles et électroniques du zno poure et dopé par fluor ,revue des matériaux et énergies renouvelable vol4,n1 2020
- [57]a.s.mohamed ,s.m .baizae and h.salehi (2011)world applied sciences journal 14 (10):1530-1536

[58]bunyamin sahin,tolga kaya .facile preparation and characterisation of nanostructure zno/cuo composite thin film for sweat concentration sensing applications.materials science in semiconductor processing 121 (2021) 105428.

[59]kwan-woo lee and w. e. pickett physicalreviewb68,085308(2003

[60]elhadj benrezgua a,b, abdelhalim zoukel c, bahri deghefel a,b,*, ammar boukhari b,d, rabie amari b,e, soorathep kheawhom f, ahmad azmin mohamad g. :a review on dft + u scheme for structural, electronic, optical and magnetic properties of copper doped zno wurtzite structure par

[61] meherun nesa ,md.abdul momin,mehnaz sharmin ,a.h.bhuiyan :structural,optical and electronic properties of cuo and zn doped cuo :dft based first-principales calculations ,chemical physics 528 (2020)110536

[62]s. sriram, k. lalithambika, a. thayumanavan, experimental and theoretical investigations of photocatalytic activity of cu doped zno nanoparticles, optik 139 (2017) 299–308.