République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



UNIVERSITÉ DE MÉDÉA

FACULTÉ DES SCIENCES

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de Master en Physique

Spécialité :

Physique des Matériaux

Thème :

Etude théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques du CuO-ZnO

Présenté par :

- **Beghdadi Hadjira**
- **Mebarki Khaoula**

Devant le jury composé de :

Dr. Houatis Djamel	**Grade : MCA**	Univ. Yahia FARES -Médéa	**Président**
Dr. Sebbar Djamel	**Grade: MCA**	Univ. Yahia FARES -Médéa	**Examinateur**
Dr. Lachenani Hanane	**Grade : MCA**	Univ. Yahia FARES -Médéa	**Encadreur**
Dr. Souad Ouir	**Grade : MCA**	Univ.Blida 1	**Co encadreur**

Année universitaire : 2024/2025

الملخص

يُقدم هذا العمل دراسة نظرية للخصائص الفيزيائية: البنيوية، والإلكترونية، والبصرية لمركبCuO-ZnO ، وذلك بمقارنتها مع خصائص أكسيد الزنك (ZnO) وأكاسيد النحاس (CuO و Cu_2O) كلٌ على حدة. تم إجراء الحسابات باستخدام برنامج **CASTEP**، مع اعتماد طريقة الموجات المستوية (Plane Waves - PW) بالتكامل مع منهجية شبه كموني (Pseudopotentials - PP). لوصف تأثيرات التبادل والارتباط، استُخدم تقريب التدرج العام (GGA-PBE)بشكل رئيسي. ولتصحيح التقليل في تقدير فجوة الطاقة الذي يُميزGGA-PBE ، تم تطبيق تصحيح هوبارد (GGA+U).

أكدت عملية التحسين الهندسي أن إدخال النحاس في الشبكة البلورية لـ ZnO لا يُسبب تشوّهًا كبيرًا في البنية. أظهرت دراسة البنية الالكترونية، التي أُجريت باستخدام طريقةGGA+U ، أن دمج النحاس يؤدي إلى تقليص ملحوظ في فجوة الطاقة للفاصل المباشر. إذ تنتقل فجوة الطاقة الإلكترونية من 3.43 إلكترون فولت لـ ZnO النقي إلى 1.447 إلكترون فولت، و2.21 إلكترون فولت، و1.48 إلكترون فولت على التوالي للتركيبات الثلاث المختارة في هذا العمل. تتوافق هذه القيم مع النتائج التجريبية التي تضع عادة فجوة الطاقة للمركب بين 1 و2.5 إلكترون فولت.

كما نلاحظ أيضًا أن إضافة النحاس تؤدي إلى انزياح في حافة الامتصاص نحو أطوال موجية أعلى (انزياح نحو الأحمر)، مما يدل على حدوث امتصاص في نطاقات طاقية أقل (ضمن المجال المرئي).

Abstract:

This work presents a theoretical study of the physical properties—structural, electronic, and optical—of the CuO-ZnO composite, comparing them to the properties of zinc oxide (ZnO) and copper oxides (CuO and Cu_2O) considered separately. The calculations were carried out using the CASTEP code, employing the plane wave (PW) method in combination with the pseudopotential (PP) approach. To describe exchange and correlation effects, the generalized gradient approximation (GGA-PBE) was primarily used. In order to correct the underestimation of the energy gap characteristic of GGA-PBE, the Hubbard correction (GGA+U) was applied. Geometric optimization confirmed that the introduction of copper into the ZnO crystal lattice does not cause significant distortion. The band structure analysis, performed using the GGA+U method, shows that the incorporation of copper leads to a significant reduction of the band gap. The electronic gap decreases from 3.43 eV for pure ZnO to 1.447 eV, 2.21 eV, and 1.48 eV, respectively, for the three structures selected in this work. These values are consistent with experimental measurements, which generally place the composite's band gap between 1 and 2.5 eV. It is also observed that the addition of copper induces a shift of the absorption edge

towards higher wavelengths (red-shift), which corresponds to absorption in lower energy ranges (visible domain).

Résumé

Ce travail présente une étude théorique des propriétés physiques : structurales, électroniques et optiques du composite CuO-ZnO et cela les en comparent aux propriétés de l'oxyde de zinc ZnO et l'oxyde de cuivre (CuO et Cu_2O) pris séparément.

Les calculs ont été réalisés à l'aide du code CASTEP, en employant la méthode des ondes planes (PW) en combinaison avec l'approche du pseudopotentiels (PP). Pour décrire les effets d'échange et de corrélation, l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) a été principalement utilisée. Afin de corriger la sous-estimation du gap énergétique caractéristique de GGA-PBE, la correction de Hubbard (GGA+U) a été appliquée.

L'optimisation géométrique a permis de confirmer que l'introduction du cuivre dans le réseau cristallin du ZnO ne provoque pas de distorsion significative. L'analyse de la structure de bande, effectuée à l'aide de la méthode GGA+U, montre que l'incorporation du cuivre induit une réduction significative de la bande interdite. Le gap électronique passe ainsi de 3,43 eV pour le ZnO pur à 1,447 eV, 2,21 eV et 1,48 eV respectivement pour les structures 1, 2 et 3 choisit dans le travail. Ces valeurs sont cohérentes avec les mesures expérimentales, qui situent généralement le gap du composite entre 1 et 2,5 eV.

Nous observons également que l'ajout du cuivre induit un déplacement du seuil d'absorption vers des longueurs d'onde plus élevées (red-shift), ce qui correspond à une absorption dans des plages d'énergie plus faibles (domaine du visible).

Remerciement :

On remercie Dieu le tout-puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Je remercie nous encadreur Dr **LACHENANI Hanane** qu'il a fait preuve d'une grande patience et a été un grand apport pour la réalisation de ce travail, ses conseils, ces orientations, de sa disponibilité ainsi que son soutien moral et scientifique qui mon permis de mener à terme de projet.

Nous remercions les membres du jury d'avoir accepté d'examiner ce travail. Merci à Monsieur Dr. **HOUATIS Djamel** et Monsieur Dr. **SEBBAR Djamel** pour avoir bien voulu être les examinateurs de notre projet de fin d'étude et merci pour le Co promoteur madame Dr. **S. Ouir**.

Un grand merci à Mme **K. Louz,** ingénieure de laboratoire en informatique, et à M**. R. Mazari** pour avoir permis l'accès et l'utilisation des ressources HPC dans le cadre de notre projet.

Nous remercions tous nos professeurs de département de physique de l'université de Médéa pour leur soutien continu tout au long de notre parcours scientifique.

Nous remercions également tous nos chers amis pour les bons moments que nous avons passés ensemble.

Dédicace

Je dédie mon Travaille :

à ma famille nourricière qui m'a soutenu tout au long de mon parcours académique, et à mes chers parents, ma mère et mon père, et mes frères qui m'ont soutenu dans ma vie pour surmonter tous les problèmes et les obstacles que j'ai rencontrés dans ma vie, et à mes chers amis : Fatima Zahra , Ikram, Anfel, Roudayna ,.. et à tous ceux qui m'ont soutenu et à tous mes amis de promo Sciences de la matière

Mebarki Khaoula

Dédicace

À ceux qui ont été les battements de mon cœur et les compagnons de mon chemin à chaque étape…

À ceux qui ont semé en moi l'amour du savoir, m'ont abreuvée d'espoir et ont été mon soutien et ma prière… À ma chère mère, source infinie de tendresse et de dévouement, À mon père bien-aimé, mon modèle et mon pilier dans la vie, À mes frères et sœur : **Zahia**, **Mohamed** et **Younes**, pour leur soutien, leur amour et leur présence précieuse. À ma petite famille, refuge de mon cœur, À mon époux adoré, compagnon fidèle de mes jours, Et à mon fils chéri, **Abderrahmane**, lumière de ma vie et source de ma joie… Merci pour votre patience, votre amour, et votre soutien dans chaque moment d'effort. À mon amie fidèle, qui a partagé avec moi l'élaboration de ce mémoire, merci pour ton engagement, ta confiance et ton soutien tout au long de ce parcours. À mes deux amies précieuses, **Ichrak** et **Chahinaz**, fleurs de douceur et d'amitié dans ma vie, je vous dédie toute ma gratitude et mon affection. À toutes celles et ceux qui m'ont tendu la main, soutenue ou simplement cru en moi, je dédie ce travail modeste en signe de reconnaissance profonde.

Beghdadi Hadjira

Liste des figures

Figure 1.1 : Oxyde de zinc (ZnO) sous forme naturelle 6
Figure 1.2: Poudre d'oxyde de Zinc et d'un cristal de zincite 7
Figure 1.3 : La structure wurtzite, Rocksalt et Zinc-blende de l'oxyde de Zinc (ZnO)..... 8
Figure 1.4: La structure wurtzite de L'oxyde de Zinc –bland ZnO 9
Figure 1.5 : le Spectre de DRX de la poudre de ZnO 10
Figure 1.6: structure de bande de ZnO……11
Figure 1.7 : Structure de bandes du ZnO prés du point..... 11
Figure 1.8 : Les différentes techniques de dépôts de couches minces 12
Figure 1.9 : poudre de l'oxyde de cuivre (CuO) 15
Figure 1.10 : Structure cristalline en oxyde de cuivre (CuO) 16
Figure 1.11 : Structure de Cu_2O 18
Figure 1.12 : (a) Profils de diffraction des rayons X des nanocomposites ZnO-CuO et (b) Taille des cristallites de ZnO et CuO 20
Figure 1.13 : SEM de Nanocomposites CuO/ZnO (e et f) 20
Figure 2.1 : Cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn et Sham[9]..... 37
Figure 2.2 : Représentation de la pseudo-fonction d'onde et le pseudo-potentiel. Les courbes coïncident parfaitement au-delà du rayon de coupure (rc = 3,2 u.a)[] 42
Figure 3.1 : Première zone du Brillouin du réseau réciproque du ZnO dont G, A, H, K, M, L représentent les points de haute symétrie. 50
Figure 3.2 : Structure des bandes d'énergie du ZnO calculée par GGA-PBE (à droite) et calculée par LDA (à gauche). 51
Figure 3.3 : Structure des bandes d'énergie du ZnO calculée par GGA-PBE (à gauche) et calculée par LDA (à droite) par la correction Hubbard (DFT+U). 52
Figure 3.4 : PDOS (partial density of states) de l'oxyde de Zinc ZnO par l'approximation de GGA-PBE +U (à gauche) et par l'approximation de LDA+U (à droite) 53
Figure 3.5 : Densité de charge de ZnO par l'approximation GGA 54
Figure 3.6 : Variations de l'énergie totale E_{tot} du ZnO en fonction l'énergie de coupure E_{cutoff} (à droite) et en fonction du nombre de points-k (à gauche). 55
Figure 3.7 : la structure cristalline de ZnO 55
Figure 3.8 : Les spectres de diffraction des rayons x de l'oxide de zinc ZnO pur obtenu par calcul (à droite) et expérimentale (à gauche). 56

Figure 3.9 : Structure cristallin de de l'oxyde cuivrique (CuO) (à gauche). et de l'oxyde cuivreux (Cu_2O) (à droit). 58
Figure 3.10 : Les spectres de diffraction des rayons x de l'oxyde de Cuivre pur obtenu par calcul (à droite) et expérimentale (à gauche). 60
Figure 3.11 : Les spectres de diffraction des rayons x de Cu_2O pur obtenu par calcul (à gauche) et expérimentale (à droite) 60
Figure 3.12: Première zone du Brillouin du réseau réciproque de l'oxyde cuivrique (CuO) (à droite) ainsi que l'oxyde cuivreux (Cu_2O) (à gauche). 61
Figure 3.13 : Structure des bandes d'énergie du CuO calculée par GGA-PBE..... 62
Figure 3.14 : Structure des bandes d'énergie calculée par la méthode (GGA-PBE)+U pour les structures cristallines de CuO et Cu_2O..... 62
Figure 3.15 : Densité d'états totale et projetée de l'oxyde de cuivre CuO obtenu par l'approximation de GGA-PBE +U à gauche et par l'approximation de LDA+U à droite avec la correction Hubbard. 64
Figure 3.16 : Densité de charge de Cu_2O par GGA 65
Figure 3.17 : Structures géométriques réalisées pour incorporation du cuivre (CuO/ZnO). ... 68
Figure 3.18 : Spectre de diffraction DRX du ZnO, structure 01, structure 02, Structure 03 ainsi que celle trouvé dans la référence [41] et [1] 71
Figure 3.19 : Structure de bande d'énergie pour l'oxyde de zinc pur ainsi que les trois structures considérées dans ce travail 72
Figure 3.20 : Densités d'états électroniques totales (TDOS) et projetées (PDOS) pour l'oxyde de zinc pur ainsi que les trois structures considérées dans ce travail. 76
Figure 3.21 : Coefficient d'absorption α (cm^{-1}) pour l'oxyde de zinc pur comparé à celui des trois structures composites CuO/ZnO étudiées dans ce travail. 79
Figure 3.22 : Spectre de la photoluminescence du composé CuO/ZnO 79

Liste des tableaux

Tableau 1.1:Propriétés physicochimique de l'oxyde de Zinc (ZnO) 7
Tableau 1.2: Les caractéristiques de la structure cristalline wurzite de la ZnO 9
Tableau 1.3 : Les applications actuelles du matériau ZnO [31] 14
Tableau 1.4 : Principales propriétés de CuO à la température ambiante (300 K) [40] 15
Tableau 1.5 : Propriétés structurales cristallines du CuO 16
Tableau 1.6 : Propriétés physiques de Cu_2O 18
Tableau 1.7 : Propriétés structurales cristallines du Cu_2O 19
Tableau 3-1: Les critères de convergence utilisés dans l'optimisation géométrique. 50
Tableau 3-2 : Energies de gap en (eV) calculées comparées aux valeurs expérimentales et à d'autres calculs théoriques antérieurs. 52
Tableau 3-3: Les paramètres structuraux (a, c) calculés et expérimentaux. 56
Tableau 3-4: Les paramètre structuraux calculées et expérimentales de l'oxyde de zinc 59
Tableau 3-5 : Energies de gap en (eV) calculées comparées aux valeurs expérimentales et à d'autres calculs théoriques antérieurs. 63
Tableau 3-6 : Les paramètre structuraux calculées et optimisées du composite CuO/ZnO. 69
Tableau 3-7 : Energies de gap en (eV) calculées comparées aux valeurs expérimentales et à d'autres calculs théoriques antérieurs. 73

1 Table des matières

Liste des figures i

Liste des tableaux iii

Introduction générale : 1

Chapitre 1 : Etat d'art 6

1.1 Introduction : 6

1.2 L'oxyde de Zinc (ZnO) : 6

1.2.1 Généralités sur l'oxyde de Zinc (ZnO) : 6

1.2.2Propriétés Structurales : 7

1.2.3 Propriétés électroniques de l'oxyde de zinc : 10

1.2.4 Propriétés optiques de l'oxyde de Zinc : 11

1.2.5 Mécanisme de Formation du ZnO : 12

1.2.6 Application de ZnO : 12

1.3 L'oxyde de Cuivre (CuO), (Cu_2O) : 14

1.3.1 Propriétés de l'oxyde de cuivre (CuO) : 15

1.3.2 Les domaines d'application de CuO : 17

1.4 L'oxyde de Cuivre (Cu_2O) : 17

1.4.1 Les propriétés de l'oxyde de cuivre : 18

1.4.2 Propriétés Physique : 18

1.5 Le composite ZnO-CuO : 19

1.5.1 Propriétés structurales de composites de ZnO-CuO : 19

1.5.2 Propriété électronique de nano composites ZnO/CuO : 20

Chapitre 2 : La théorie de la fonctionnelle de la densité 30

2.1 Introduction : 30

2.2 Equation de Schrödinger : ..... .32

2.3 Approximation de Born Oppenheimer : 33

2.4 Principe de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) : 33

2.5Approximation de Hohenberg et Kohn (HK) : 33
2.6 Approximation de Kohn et Sham : 34
2.6.1 Résolution de l'équation de Kohn-Sham : 36
2.6.2Approximations de la fonctionnelle d'échange- corrélation : 37
2.7 Modèle d'Hubbard GGA+U (LDA+U) : 40
2.8 Théorème de Bloch et base d'onde plane (PW) : 40
2.8.1 Théorème de Bloch 40
2.8.2 Approximation des ondes planes (PW) : 41
2.9 Approximation des Pseudos potentiels (PP) : 42
2.9.1Pseudo-potentiel Ultra-doux : 42
2.10 Le code CASTEP : 43
Chapitre 03 : Résultats et discussions 48
3.1Introduction : 48
3.2 Détails de calcul : 49
3.3 L'oxyde de Zinc (ZnO) pur : 49
3.3.1 Propriétés électroniques : 50
3.3.2 Energie de coupure E_{cutoff} et échantillonnage en points K : 54
3.3.3 Propriétés structurales de l'oxyde de zinc ZnO : 55
3.4 L'oxyde de Cuivre pur (CuO et CuO_2): 57
3.4.1 Propriétés structurales de l'oxyde de Cuivre CuO : 57
3.4.2 Propriétés électroniques de l'oxyde de cuivre : 60
3.5 Le composite CuO/ ZnO : 65
3.5.1 Propriété structurale du composite CuO/ZnO 66
3.5.2 Propriétés électroniques du composite CuO-ZnO : 71
3.5.3 Propriétés optiques du composite CuO-ZnO: 77
Références 81
Conclusion générale 87

Symboles et abréviations :

PFE : Projet de fin d'étude

ZnO : l'oxyde de zinc

CuO : l'oxyde de cuivre

TCO : les oxyde**s** transparents et conducteurs

DRX : diffraction des rayons X

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)

LDA : Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)

GGA : Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)

PBE : Perdew-Burke-Ernzerhof

PP : Pseudo-potentiel (Pseudo-potential)

PW : Onde plane (Plane Wave)

ZB : Zone de Brillouin (Brillouin zone)

E_{xc} : Energie d'échange-corrélation (Exchange-Correlation energy)

SCF: Champ Self Consistent

CASTEP: Cambridge Serial Total Energy Package

Ecutoff : Energie de coupure

BC : Bande de Conduction

BV : Bande de valence

Les indications le plus couramment utilisées :

H : L'Hamiltonien

Ψ : La fonction d'onde du système

E : L'énergie totale

H_e : Hamiltonien électronique

H_N : Hamiltonien électronique

T_e : L'énergie cinétique des électrons

T_N : L'énergie cinétique des noyaux

V_{N-N} **:** Potentielle d'interaction noyau-noyau

V_{e-N} **:** Potentielle d'interaction électron-noyau

Ψ_N : Fonction d'onde nucléaire

Ψ_e : Fonction d'onde électronique

$\rho(\vec{r})$: Densité électronique

V_{ext} : Potentielle extérieur

V_{XC} : Potentielle d'échange et corrélation

V_H : Potentielle de Hartree

E_{XC} : Energie d'échange et corrélation

$F_{HK}\left[\rho(r)\right]$: La fonctionnelle d'énergie de Hohenberg et Kohn

ε_{xc} : La densité d'échange d'énergie et de corrélation

ε_c : La densité de corrélation

ε_x : La densité d'échange d'énergie

φ_i : Orbite de Kohn-Sham

Introduction Générale

Introduction générale :

Les nanomatériaux suscitent un intérêt croissant en raison de leurs nombreuses applications, notamment en photocatalyse **[1]**, production d'hydrogène **[2]**, dégradation des polluants organiques, détection électrochimique, domaine médical **[3]** ainsi qu'en stockage et production d'énergie **[4]**. Ils figurent aujourd'hui parmi les sujets de recherche les plus étudiés par la communauté scientifique en raison de leur taille réduite qui permet la miniaturisation des dispositifs et l'émergence de propriétés inédites. En particulier, les nanocomposites hétérostructurés, résultant de l'association de deux matériaux ou plus, tels que des oxydes métalliques, présentent des caractéristiques améliorées et souvent distinctes de celles de leurs composants individuels, ouvrant la voie à de nouvelles fonctionnalités dans divers domaines technologiques **[5]**.

Les batteries au lithium, largement utilisées en raison de leur haute densité énergétique et de leur longue durée de vie, ont néanmoins révélé plusieurs problèmes ces dernières années. Parmi ceux-ci figurent la dégradation des matériaux avec le temps, due notamment à l'expansion du volume lors des cycles de charge et de décharge, ce qui limite leur durée de vie. S'ajoutent à cela des risques de combustion ou d'explosion, ainsi que le coût élevé des matériaux, freinant ainsi leur développement à grande échelle dans les applications commerciales.

Pour pallier ces limitations, des études actuellement sont conduites sur des nanocomposites à base d'oxyde/oxyde afin d'améliorer les performances des batteries lithium-ion, notamment au niveau de l'anode.

Parmi les matériaux envisagés pour le stockage de l'énergie, le ZnO et le CuO suscitent un intérêt croissant. Le ZnO présente une capacité théorique élevée (~978 mAh/g), une bonne stabilité chimique, une compatibilité avec le lithium et la capacité de réduire les contraintes mécaniques pendant les cycles de charge/décharge, ce qui contribue à prolonger la durée de vie de la batterie. Le CuO, quant à lui, possède une capacité théorique d'environ 674 mAh/g et se distingue par sa bonne conductivité électrique **[6]**.

L'utilisation de ces matériaux à l'échelle nanométrique présente également plusieurs avantages. En réduisant la taille des particules, les distances de diffusion des ions sont raccourcies, ce qui augmente la vitesse des réactions électrochimiques. De plus, les nanostructures peuvent mieux

accommoder les variations de volume lors des cycles de charge et de décharge, améliorant ainsi la stabilité et la performance globale des électrodes.

La combinaison de l'oxyde de cuivre et de zinc sous forme de nanocomposites permet aussi de tirer parti de propriétés électrochimiques à la fois complémentaires et synergiques. Ces nanostructures se caractérisent par une taille réduite avec un rapport surface volume élevés, une distribution granulométrique étroite et une morphologie homogène, sans dispersion, agrégation ni agglomération. Ces propriétés confèrent à ces matériaux un fort potentiel pour diverses applications, notamment en tant qu'anodes. En effet, les anodes à base de ZnO et CuO offrent une capacité spécifique élevée et présentent un niveau de sécurité supérieur à celui des matériaux carbonés conventionnels.

Il convient de noter que plusieurs travaux expérimentaux se sont déjà intéressés aux composites CuO-ZnO. Notamment celle menée par l'équipe du Centre de Recherche en Technologies des Semi-conducteurs pour l'Énergétique (CRTSE), sous la direction de M. Gabouze Nourredine à laquelle ont également contribué notre promotrice et notre co-promotrice **[4]** mérite une attention particulière. Cette recherche met en évidence une structure du composite CuO-ZnO, caractérisée par la coexistence de deux phases cristallines : une phase hexagonale attribuée au ZnO et une phase monoclinique, voire cubique, correspondant au CuO.

Ce travail permet de comprendre les changements des propriétés physiques qui se produisent lors de la formation de la structure du composite CuO-ZnO, et qui en font un candidat prometteur comme matériau d'anode pour les batteries au lithium. Nous nous plaçons à l'échelle atomique par une étude ab-initio, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) périodique pour élucider l'effet des différentes combinaisons du système CuO-ZnO sur les propriétés structurales, électroniques et optiques du matériau obtenu et cela ont utilisons différentes configurations structurales du système CuO-ZnO.

Le présent travail comprend trois chapitres. Dans le premier, nous présentons une recherche bibliographique portant sur les propriétés du ZnO, du CuO et du nanocomposites CuO-ZnO, et leurs domaines d'applications.

Dans le second chapitre, nous décrivons le cadre théorique dans lequel cette étude a été effectuée, en passant par l'équation de Schrödinger multi-corps, nous expliquons l'approximation de Born Oppenheimer (BO). Ensuite, nous présentons les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et les approches des ondes planes pour

l'expansion des orbitales mono-électroniques de Kohn-Sham, des pseudo-potentiels ainsi que les approximations utilisées pour traiter l'énergie d'échange et de corrélation. Nous abordons également la correction Hubbard utilisée dans ce travail pour corriger le gap énergétique.

Le troisième chapitre est dédié à l'interprétation des résultats obtenus en utilisant la DFT et le code du calcul CASTEP. Ce chapitre est divisé en deux parties : la première partie est consacrée à la présentation des résultats des propriétés structurales, électroniques et optiques du ZnO et CuO pris séparément, la deuxième partie regroupe les résultats obtenus pour le nanocomposite CuO-ZnO à l'aide du modèle géométrique de la supercellule et multicouche. Une comparaison de nos résultats avec ceux obtenus expérimentalement ou par d'autres méthodes de calcul sera également présentée.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale qui regroupe les principaux résultats obtenus.

Références

[1] Gaffet, E. (2011). Nanomatériaux: Une revue des définitions, des applications et des effets sur la santé. Comment implémenter un développement sûr. Comptes Rendus Physique, 12(7), 648-658.

[2] Yoo, H., Kahng, S., & Kim, J. H. (2020). Z-scheme assisted ZnO/Cu2O-CuO photocatalysts to increase photoactive electrons in hydrogen evolution by water splitting. Solar Energy Materials and Solar Cells, 204, 110211. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110211

[3] Wong, Y. J., Subramaniam, H., Shing Wong, L., Dhanapal, A. C. T. A., Chan, Y. B., Aminuzzaman, M., ... & Djearamane, S. (2024). Green synthesis and characterization of CuO/ZnO nanocomposite using Musa acuminata leaf extract for cytotoxic studies on colorectal cancer cells (HCC2998). Green Processing and Synthesis, 13(1), 20240164.

[4] Ouir, S., Lachenani, H., Boudeffar, F., Bouaoua, A., Cheraga, H., Zermane, F., ... & Gabouze, N. (2023). Structural, morphological and optical characterization of CuO/ZnO nanocomposite films. Applied Physics A, 129(1), 10.

[5] Al Baroot, A., Alheshibri, M., Drmosh, Q. A., Akhtar, S., Kotb, E., & Elsayed, K. A. (2022). A novel approach for fabrication ZnO/CuO nanocomposite via laser ablation in liquid and its antibacterial activity. Arabian Journal of Chemistry, 15(2), 103606.

[6] Bui, V. K. H., Pham, T. N., Hur, J., & Lee, Y. C. (2021). Review of ZnO binary and ternary composite anodes for lithium-ion batteries. Nanomaterials, 11(8), 2001. **https://doi.org/10.3390/nano11082001**

Chapitre 01

1 Chapitre 1 : Etat d'art

1.1 Introduction :

Le ZnO, historiquement utilisé en chimie et en pharmacie **[1,2]**, suscite aujourd'hui un fort intérêt dans les domaines de l'optoélectronique **[3 ,4,5].** Il appartient à la famille des TCO (oxydes conducteurs et transparents), ce qui le rend adapté aux applications photovoltaïques et optoélectroniques. Le CuO, étudié depuis le début du XXe siècle, présente également un fort potentiel dans les matériaux semi-conducteurs, notamment pour ses propriétés électroniques, de supraconductivité et de conversion d'énergie **[6,7, 8].** Les nanocomposites ZnO/CuO combinent les avantages des deux oxydes, offrant des propriétés électrochimiques complémentaires et synergiques, ce qui les rend particulièrement prometteurs pour le stockage d'énergie, les capteurs, la catalyse et d'autres applications avancées

Ce chapitre vise à présenter une vue globale des principales propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO), de l'oxyde de cuivre (CuO), ainsi que des nanocomposites ZnO/CuO, en mettant en lumière leurs domaines d'application.

1.2 L'oxyde de Zinc (ZnO) :

1.2.1 Généralités sur l'oxyde de Zinc (ZnO) :

L'oxyde de zinc est un matériau semi-conducteur type n **[9]** Sa composition chimique comprend l'atome d'oxygène (O) et l'atome de zinc (Zn) (Ligne 4 est la colonne 10 du tableau périodique). Sa formule chimique est ZnO qui peut se trouver à l'état naturel sous forme de « zincite » (Figure 1.1). C'est un matériau non toxique possède, à la température ambiante, une énergie de gap 3,37ev (un gap direct) et une énergie de liaison plus élevée (60 Mev)**[10]**. Dans la nature l'oxyde de zinc existe sous forme de poudre ou de cristal massif (Voir la **Figure 1.2**).



Figure 1.1 : Oxyde de zinc (ZnO) sous forme naturelle **[11]**

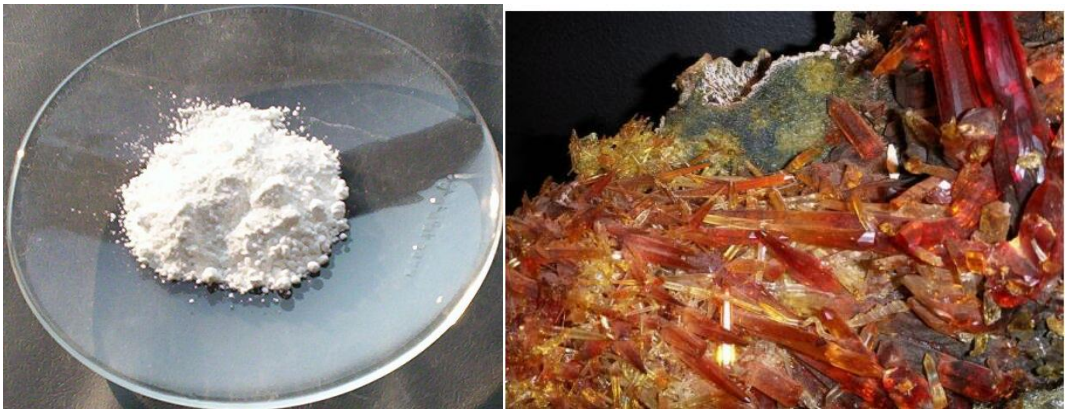


Figure 1.2: Poudre d'oxyde de Zinc et d'un cristal de zincite **[12]**

Le **Tableau 1.1** représente quelques propriétés physiques de l'oxyde de zinc (ZnO)

Propriétés physicochimique	Valeur	Ref.
Formule	**ZnO**	**[13]**
Masse molaire (g/mol)	**81,408**	**[14]**
Densité (g/cm^3)	**5,61**	**[14]**
Point de fusion(°C)	**1 975**	**[15]**
Point d'ébullition(°C)	**2 360**	**[15]**
Enthalpie de formation (kcal/mole)	**83.17**	**[16]**
Solubilité dans H_2O à 29°C (g/ml)	**0.00016**	**[17]**
Type de conductivité	**n ou p**	**[18]**
Résistivité ρ (Ω.cm)	**10^{-1}-10^6**	**[19]**
La mobilité μ_n ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	**20-30**	**[19]**
Coefficient d'absorption (cm^{-1})	**10^4**	**[13]**
Indice de réfraction à 560 nm	**1.8 -1.9**	**[20]**
Transmission (visible) (%)	**80 - 90**	**[17]**

Tableau 1.1:Propriétés physicochimique de l'oxyde de Zinc (ZnO)

1.2.2Propriétés Structurales :

L'oxyde de zinc peut cristalliser selon trois structures distinctes : une structure hexagonale de type wurtzite (groupe de symétrie $P6_3mc$), et deux structures cubiques, à savoir

la structure zinc-blende ($F\bar{4}3m$) et la structure rocksalt ($Fm\bar{3}m$) **[21]** (voir Figure 1.3). Ce travail se concentre principalement sur la phase hexagonale de type wurtzite, reconnue comme la plus stable thermodynamiquement a la température ambiante. Toutefois, une description de cette phase sera présentée dans les sections suivantes.

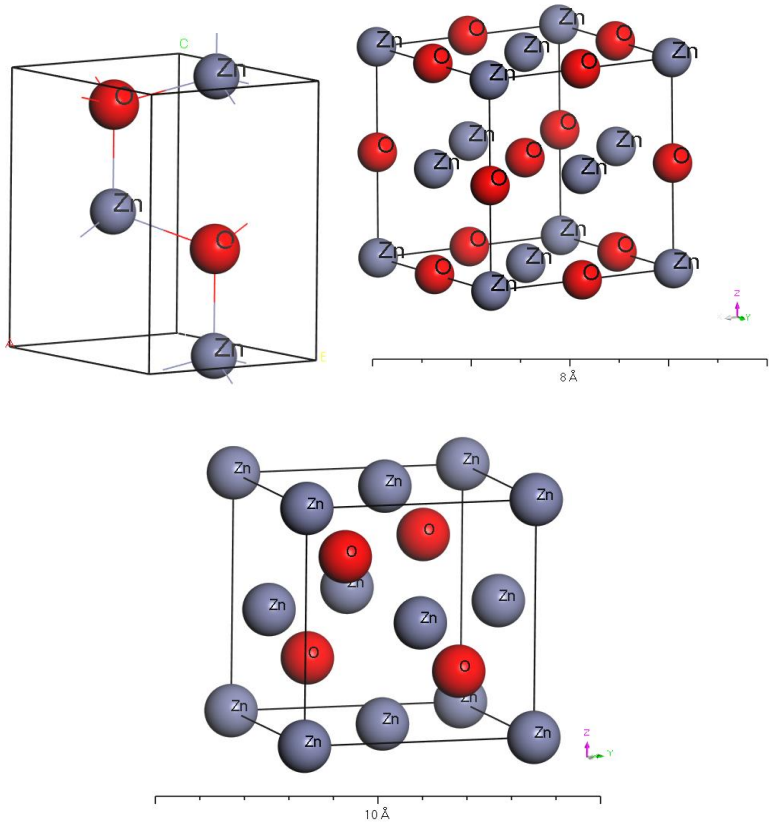


Figure 1.3 : La structure wurtzite, Rocksalt et Zinc-blende de l'oxyde de Zinc (ZnO)

- **Structure wurtzite :**

La structure wurtzite contient quatre atomes par maille, répartis selon les positions suivantes : O^{2-} aux coordonnées (0 ; 0 ; 0) et (2/3 ; 1/3 ; 1/2), et Zn^{2+} aux positions (0 ; 0 ; 3/8) et (2/3 ; 1/3 ; 7/8). Les ions d'oxygène O^{2-} forment un réseau compact de type hexagonal, dans lequel les ions zinc Zn^{2+} occupent la moitié des sites interstitiels tétraédriques, en conservant une disposition similaire à celle des ions oxygène (voir Figure 1.7). Chaque ion Zn^{2+} est entouré de quatre ions O^{2-} formant un tétraèdre. Toutefois, les atomes de zinc ne sont pas situés exactement au centre de ces tétraèdres : ils sont légèrement décalés parallèlement à l'axe c, avec un déplacement d'environ 0,11 Å **[9].** La structure wurtzite se distingue par sa stabilité thermodynamique. La structure de zinc blende est une phase métastable qui ne peut être stabilisée que par croissance épitaxiale sur un substrat de forme cubique, tandis que la structure

de zinc blende est métastable. Jusqu'à présent, on n'a observé de structure de type NaCl que lorsqu'on utilise des pressions élevées proches de 9 GPa.**[9].**

Le tableau suivant résume les propriétés structurales de la phase wurzite de l'oxyde de zinc.

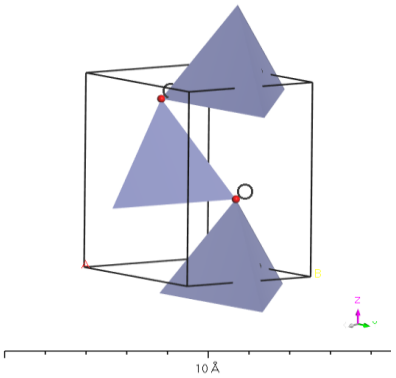


Figure 1.4: La structure wurtzite de L'oxyde de Zinc –bland ZnO

Tableau 1.2: Les caractéristiques de la structure cristalline wurzite de la ZnO **[22]**

Réseau	**Hexagonal Würtzite**
Paramètres de maille (Å)	**a = 3,2499, c = 5,2060 et c/a = 1,6019**
Distance d entre O^{-2} et Zn^{+2} (plus proches voisins) (Å)	**Suivant l'axe c d = 1,96** **Pour les autres d = 1,98**
Rayon ionique pour : Liaison covalente (Å) coordination tétraédrique Liaison ionique	**Zn neutre = 1,31 O neutre = 0,66** **Zn^{+2}= 0,60 O^{-2} = 1,38**
Rayon cristallin pour une coordination (Å) tétraédrique	**Zn^{+2}= 0,74** **O^{-2} = 1,24**

Les propriétés structurales du ZnO ont été confirmées par le spectre de diffraction des rayons X de la poudre élaborée (Figure 1.5). Ce spectre révèle une structure hexagonale de type wurtzite, avec des paramètres de maille calculés à partir du pic (002), soit : a = 0,3248 nm et c = 0,5201 nm. Le diamètre moyen des cristallites a été estimé à l'aide de la formule de Scherrer :

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\ \theta} \qquad (1)$$

Où λ est la longueur d'onde de la raie K_α des rayons X , θ est l'ongle de diffraction et β est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction **[23]**

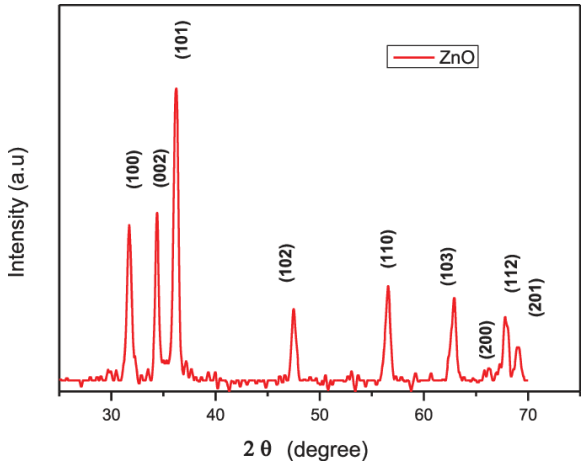


Figure 1.5 : le Spectre de DRX de la poudre de ZnO **[24]**

1.2.3 Propriétés électroniques de l'oxyde de zinc :

Les configurations électroniques de l'oxygène et du zinc sont respectivement :

O : $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$

Zn : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2$

Dans le ZnO, la bande de valence est principalement constituée des orbitales 2p de l'oxygène, tandis que la bande de conduction est dominée par les états 4s du zinc. L'analyse de la structure de bande montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, avec un maximum de la bande de valence et un minimum de la bande de conduction situés au point Γ (voir Figure 1.6). La largeur de la bande interdite est d'environ 3,3 eV (voir Figure 1.7).[25], La large bande interdite du ZnO lui confère une transparence dans le domaine du visible, car il ne peut absorber que les photons dont l'énergie est supérieure à celle correspondant à une longueur d'onde de 375 nm. Ainsi, il reste transparent à la lumière visible. Cette propriété permet son utilisation, notamment lorsqu'il est dopé, comme matériau conducteur transparent. En revanche, en raison de la taille de son gap, le ZnO est capable d'absorber le rayonnement ultraviolet (UV), dont l'énergie est suffisante pour exciter les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction.

Le comportement électronique peut être interprété comme un transfert de deux électrons de l'orbitale 4s du zinc vers l'oxygène, ce qui permet de saturer complètement l'orbitale 2p de ce dernier, contenant ainsi six électrons. Cela reflète la nature ionique du lien chimique dans ZnO, avec Zn^{2+} et O^2 **[12].**

$$\mathbf{Zn^{++} + 2e^- + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow ZnO\ [12]}$$

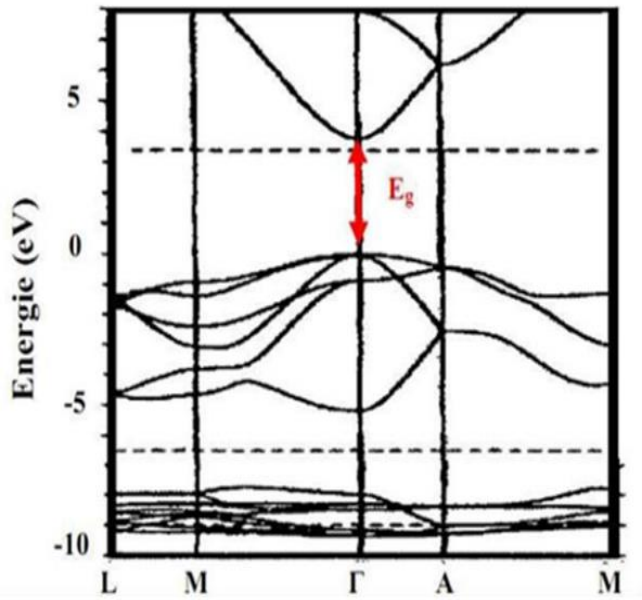


Figure 1.6: structure de bande de ZnO **[26]**

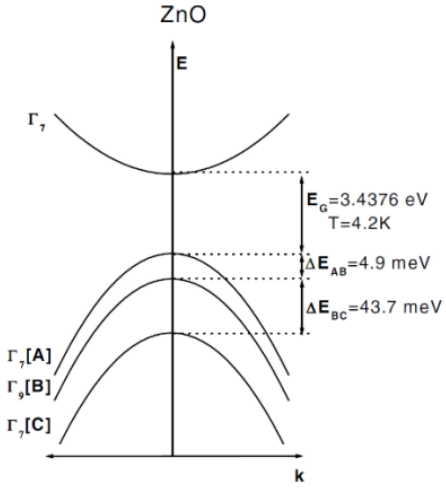


Figure 1.7 : Structure de bandes du ZnO près du point Γ **[27]**

1.2.4 Propriétés optiques de l'oxyde de Zinc :

L'oxyde de zinc est reconnu pour sa transparence optique lorsqu'il est sous forme massive, avec un indice de réfraction 2. Toutefois, lorsqu'il est déposé sous forme de couches minces, son indice de réfraction ainsi que son coefficient d'absorption peuvent varier en fonction des conditions de fabrication. D'après diverses sources, l'indice de réfraction peut se situer entre 1,90 et 2,20 **[28]**. Cette variabilité permet d'ajuster les propriétés optiques du ZnO en fonction des exigences spécifiques de chaque application.

Par ailleurs, le ZnO présente des propriétés de photoluminescence remarquables, qui dépendent fortement de son mode d'élaboration **[29]**. En fonction de ces paramètres, son spectre d'émission peut se limiter à une bande unique dans l'ultraviolet, attribuée à l'émission excitonique, ou montrer plusieurs bandes dans le domaine du visible. Ces émissions sont généralement associées à des transitions radiatives

1.2.5 Mécanisme de Formation du ZnO :

Différentes méthodes sont utilisées pour la synthèse des nanoparticules de zinc, et ces méthodes peuvent être classées en deux catégories principales : les méthodes chimiques et les méthodes physiques. Les méthodes physiques reposent sur la production des nanoparticules dans un environnement sous vide, comme le dépôt physique en phase vapeur, l'ablation laser ou le dépôt par pulvérisation cathodique. En revanche, les méthodes chimiques se déroulent généralement dans un milieu liquide et ont suscité un grand intérêt ces dernières années pour la production des nanoparticules de zinc. **[30]**

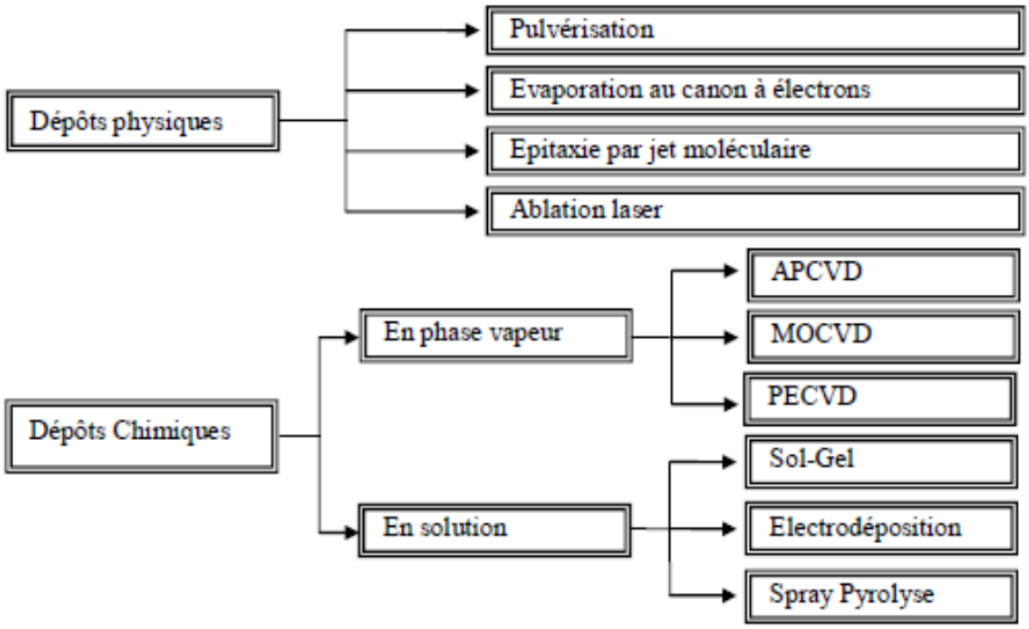


Figure 1.8 : Les différentes techniques de dépôts de couches minces [**12]**

1.2.6 Application de ZnO :

Les applications du ZnO sont très diversifiées. L'oxyde de zinc est déjà exploité dans des secteurs tels que la catalyse, les varistances (résistances variables) et les crèmes solaires. Cependant, c'est dans les domaines de l'électronique, de l'optique et de la mécanique que les propriétés du ZnO semblent offrir les perspectives les plus intéressantes. **[31]**

a. Capteur de gaz :

La détection des gaz par le ZnO repose sur l'adsorption de molécules à sa surface, suivie de réactions d'oxydoréduction qui modifient sa conductivité électrique. Les gaz réducteurs (comme le CO ou le H_2) augmentent cette conductivité, tandis que les gaz oxydants la diminuent. Les couches minces de ZnO se révèlent particulièrement efficaces pour détecter des gaz tels que le CO, l'éthanol ou l'acétone. Grâce à ses propriétés de surface et sa sensibilité aux espèces chimiques adsorbées, le ZnO est également utilisé comme capteur chimique, capteur d'humidité, ainsi que dans les détecteurs de mouvement en raison de ses propriétés piézoélectriques **[32].**

b. Les Cellules Solaires photovoltaïques :

L'utilisation du ZnO dans des conditions optimisées permet d'obtenir des cellules photovoltaïques de bonne qualité et à haut rendement, ce qui explique l'intérêt croissant porté à l'oxyde de zinc pour des applications dans ce domaine **[33].**

c. Diodes électroluminescentes :

Contrairement aux cellules solaires, les LED transforment l'énergie électrique en lumière. Le ZnO, grâce à sa large bande interdite (3,37 eV) et sa forte énergie de liaison excitonique (60 meV), est un matériau prometteur pour les LED, notamment dans l'émission bleue. Toutefois, la difficulté à obtenir des couches de type p stables limite son usage. Pour surmonter cela, des hétérostructures ZnO/GaN sont étudiées, combinant les avantages des deux matériaux. Une étude de J.Y. Lee et al. a montré que le recuit influence l'émission lumineuse : aucune émission sans traitement, émission bleue/violette sous azote, et émission jaune en atmosphère d'air. **[31]**

d. Autres Applications du ZnO :

Le tableau suivant présenté les applications actuelles du matériau ZnO :

a- Les applications de ZnO massif	b- Les applications des nanoparticules de ZnO
-Fabrication des : - Peintures. - Diodes lasers UV. - Cellules photovoltaïques. - Des traceurs biologiques. - L'industrie pharmaceutique. - L'industrie du caoutchouc et les plastiques. - Dispositifs à onde acoustique de surface. - Capteurs à gaz conducteurs. - Diodes électroluminescentes. - Cellules solaires basés sur le Si-H. - Fenêtres optiques que comme électrodes. pour des piles solaires.	- Fabrication des: - Céramique. - Produits alimentaires (additif). - Fabrication du béton. (additif). - Protection contre les rayons ultraviolets. - La protection de dispositifs électroniques. - Crèmes solaires. - Caoutchouc et des cigarettes. - Réacteurs photo catalytiques. - Couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d'azote.

Tableau 1.3 : Les applications actuelles du matériau ZnO **[31]**

e. . Utilisation des poudres de ZnO :

Les composites à base de ZnO présentent d'excellentes propriétés optoélectroniques, attribuées au couplage électronique entre le ZnO et d'autres phases oxydées. En particulier, les composites ZnO/CuO se distinguent par leur activité photocatalytique et comportement en hétérojonction remarquables **[34, 35 ,36,37].**

1.3 L'oxyde de Cuivre (CuO), (Cu_2O) :

L'oxyde de cuivre est un semi-conducteur de type p **[38]**, existant principalement sous deux formes stables : CuO (oxyde cuivrique) et Cu_2O (oxyde cuivreux). Ces deux oxydes se distinguent par leurs propriétés physiques, électriques, couleurs et structures cristallines. Grâce à sa stabilité, CuO est souvent privilégié dans les applications optoélectroniques et photocatalytiques, notamment dans la fabrication de dispositifs comme les lasers semi-conducteurs. Ces propriétés font de CuO un matériau d'intérêt croissant dans les recherches interdisciplinaires, en particulier dans le domaine des nanotechnologies et biotechnologies [**39]**.

1.3.1 Propriétés de l'oxyde de cuivre (CuO) :

Les principales propriétés du CuO à température ambiante sont **résumées dans le tableau ci-dessous**.

Nom Chimique	Oxyde de Cuivre
Autres noms	Oxyde cuivrique –Monoxyde de cuivre
Formule brute	CuO
Masse molaire	79.545g/mol
Groupe d'espace	C2/c
Apparence	Noire
Densité	ρ=6.315g/cm^3
Ecart de bande	E_g=1.2eV
T° fusion	1326°C
T° Ébullition	2000°C
Susceptibilité magnétique	χ=239*10^6
Indice de réfraction	n= 2.63

Tableau 1.4 : Principales propriétés de CuO à la température ambiante (300 K) **[40]**



Figure 1.9 : poudre de l'oxyde de cuivre (CuO) **[40].**

a. Propriétés structurales de l'oxyde de cuivre (CuO) :

L'oxyde de cuivre (II) peut adopter plusieurs structures cristallines. Nous allons porter une attention particulière à la structure monoclinique, qui est la forme stable dans les conditions normales **[41].** Dans cette structure, chaque atome de cuivre est coordonné à quatre atomes d'oxygène, formant une configuration approximativement carrée. La structure cristallise dans le groupe spatial **C2/c**, où les atomes de cuivre et d'oxygène occupent respectivement les sites

4c (1/4, 1/4, 0) et **4e** (0, *y*, 1/4), avec *y* = 0,416 **[42]** respectivement, avec des paramètres de maille définis dans le **Tableau 1.5 : [43].**

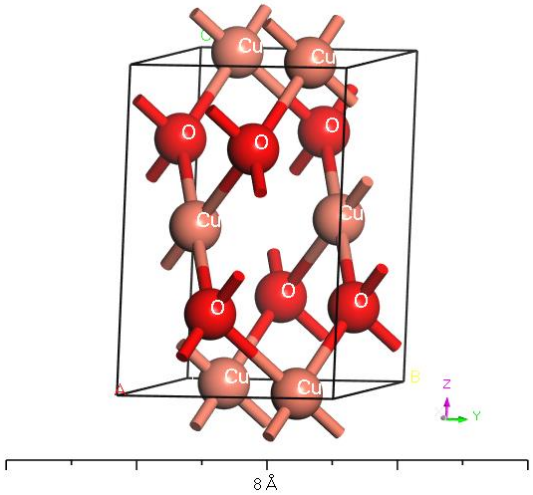


Figure 1.10 : Structure cristalline en oxyde de cuivre (CuO)

Groupe spatial	C2/c
Cellule unitaire	a = 4.6837 Å b = 3.4226 Å c = 5.1288 Å β = 99.548° α = ɤ = 90°
Volume cellulaire en Å	81.08 Å
Volume cellulaire en u.a.	4 [CuO]
Poids de la formule	79.57
Distances	Cu-O 1.96 Å O-O 2.62 Å Cu-Cu 2.90 Å

Tableau 1.5 : Propriétés structurales cristallines du CuO **[43]**.

b. Propriétés électroniques du CuO :

L'oxyde de cuivre est un semiconducteur de type p avec un band-gap Eg compris entre 1.0 et 1.9 eV **[44],** à gap indirect **[45]**. La structure électronique du CuO a été étudiée théoriquement à l'aide de calculs basés sur le modèle de cluster ainsi que de calculs ab initio reposant sur

l'approximation du gradient généralisé (GGA) et la densité de spin locale (LSDA) , Cependant, ces calculs ne permettent généralement pas de prédire l'état fondamental semi-conducteur du CuO, en raison des fortes interactions électron-électron qui ne sont pas prises en compte. Des études récentes ont obtenu la première densité d'états électroniques (DOS) **[46]** correcte du CuO en utilisant des calculs de type Hubbard (U) **[40].**

c. Propriétés optiques de l'oxyde de cuivre (CuO)

L'indice de réfraction et le coefficient d'absorption du CuO, lorsqu'il est déposé sous forme de couche mince, varient en fonction des conditions d'élaboration. En particulier, selon la méthode de dépôt utilisée, l'indice de réfraction peut se situer dans une plage allant de 1,90 à 3,26

1.3.2 Les domaines d'application de CuO :

a. Photocatalyse :

Le CuO est considéré comme un photocatalyseur prometteur, utilisé dans de nombreux processus chimiques tels que la dégradation des polluants organiques et la photodissociation de l'eau sous irradiation visible, en raison de son faible gap énergétique et de son faible coût **[47]**

b. Énergie solaire :

Il est utilisé pour convertir l'énergie solaire en électricité grâce à ses nombreuses propriétés, telles qu'un fort coefficient d'absorption, une bande interdite étroite dans la région du visible, une grande efficacité, une non-toxicité, une bonne stabilité, une fabrication aisée et un faible coût **[48].**

c. Batteries au lithium :

L'oxyde de cuivre est utilisé dans les batteries au lithium en raison de ses caractéristiques distinctives, telles qu'une capacité théorique élevée qui améliore l'efficacité du stockage d'énergie. Il est également économique, abondant et respectueux de l'environnement **[48].**

1.4 L'oxyde de Cuivre (Cu_2O) :

L'oxyde cuivreux (Cu_2O) est l'un des premiers matériaux identifiés comme semi-conducteur de type p, dès 1917 grâce aux travaux de Kennard **[49]**. Dès les années 1920, il a été utilisé dans les premières cellules solaires **[50]**et, en 1926, Grondahl **[51]** l'a employé pour fabriquer des diodes de redressement. Le Cu_2O présente plusieurs avantages : procédé de fabrication simple, abondance naturelle, non-toxicité, ainsi que de bonnes propriétés photovoltaïques telles qu'un fort coefficient d'absorption, une mobilité élevée des porteurs de charge et une longueur de diffusion des porteurs minoritaires de quelques micromètres **[52]**.

1.4.1 Les propriétés de l'oxyde de cuivre :

1.4.2 Propriétés Physique :

Tableau 1.6 : Propriétés physiques de Cu_2O **[53]**

Propriété	**Valeur**
Formule	**Cu_2O**
Masse molaire	143,09 $g.mol^{-1}$
Densité volumique	5.749 - 6.140 $g.cm^{-3}$
Température de fusion	1232 °C
Température d'ébullition	1800 °C
Largeur de bande interdite	2,137 eV
Apparence	Solide rouge-brun

a. Propriétés structurales :

L'oxyde de cuivre Cu_2O cristallise dans un réseau de Bravais cubique. Son groupe d'espace est Pn3m avec un paramètre de maille de 4,2696 Å. La structure cristallographique de la cuprite contient six atomes par cellule unitaire. Les atomes d'oxygène forment un réseau cubique centré, tandis que les atomes de cuivre occupent les sommets d'un tétraèdre autour de chaque atome d'oxygène **[54].**

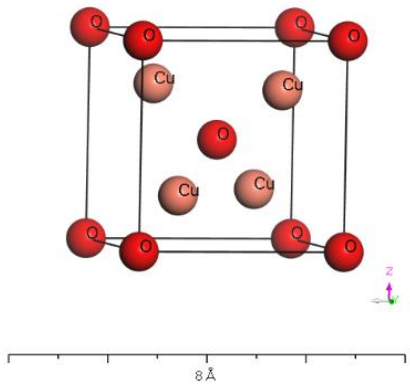


Figure 1.11 : Structure de Cu_2O

Comme on peut le voir sur (Figure 1.11), la figure consiste des ions Cu situé sur la maille conventionnelle CFC à la position (1/4 ,1/4,1/4) et des ions de l'oxygène situés sur la maille CC à la position (3/4,3/4,3/4).

Tableau 1.7 : Propriétés structurales cristallines du Cu_2O **[55]**

Paramètre de mail de Cu_2O	4.2696 ± 0.0010 A°
Groupe spatial	Pn3m (224)
Longueur de liaison Cu–O	1.849 A˚
Séparation O–O	3.68 A˚
Séparation Cu-Cu	3.012 A˚
Volume cellulaire	$(77.833 \pm 0.055) \times 10^{-24}$ cm^3

b. Propriétés électroniques :

Le Cu_2O est un semi-conducteur de type p à bande interdite directe, ce qui le rend adapté à divers dispositifs électroniques et optoélectroniques. Sa bande interdite, comprise entre 2,0 et 2,2 eV, lui permet d'absorber efficacement la lumière visible, une propriété particulièrement utile dans des applications comme les cellules photovoltaïques. De plus, sa haute mobilité des trous favorise un transport efficace des charges, ce qui renforce son intérêt pour les dispositifs électroniques **[56].**

1.5 Le composite ZnO-CuO :

Les nanoparticules de CuO-ZnO possèdent de bonnes propriétés électriques, optiques et magnétiques, ce qui les rend utiles dans le domaine de l'électronique **[57]**. Ces oxydes se sont révélés être de bons candidats pour les anodes, grâce à une élaboration simple et à de bonnes propriétés électrochimiques. Le ZnO et le CuO présentent une capacité théorique de 978 mAh/g et 674 mAh/g respectivement, des valeurs supérieures à celle du graphite (372 mAh/g). Le fonctionnement des oxydes métalliques repose sur des réactions de conversion, conduisant à la formation de particules métalliques nanométriques et de Li_2O, suivies d'une reconstruction du réseau d'oxydes lors de l'oxydation de l'électrode négative. Les anodes à base de CuO-ZnO offrent ainsi une grande capacité et une meilleure sécurité par rapport aux matériaux carbonés conventionnels. Toutefois, leur faible conductivité électronique et leur variation de volume importante restent des limitations. **[35]**.

1.5.1 Propriétés structurales de composites de ZnO-CuO :

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a fourni des informations cruciales sur la composition en phases cristallines, la nanostructure, ainsi que les paramètres structuraux des nanocomposites ZnO-CuO synthétisés (voir Figure 1a). Les résultats ont révélé la présence de

deux phases distinctes : la structure hexagonale ZnO et la structure monoclinique CuO, ou la structure cubique Cu_2O (Voir Figure 1.13 . Par ailleurs, l'intensité relative des pics associés au ZnO et au CuO varie selon le rapport de composition des deux constituants **[58]** Il convient également de noter que la morphologie des nanocomposites ZnO-CuO est fortement influencée par la méthode de synthèse utilisée.

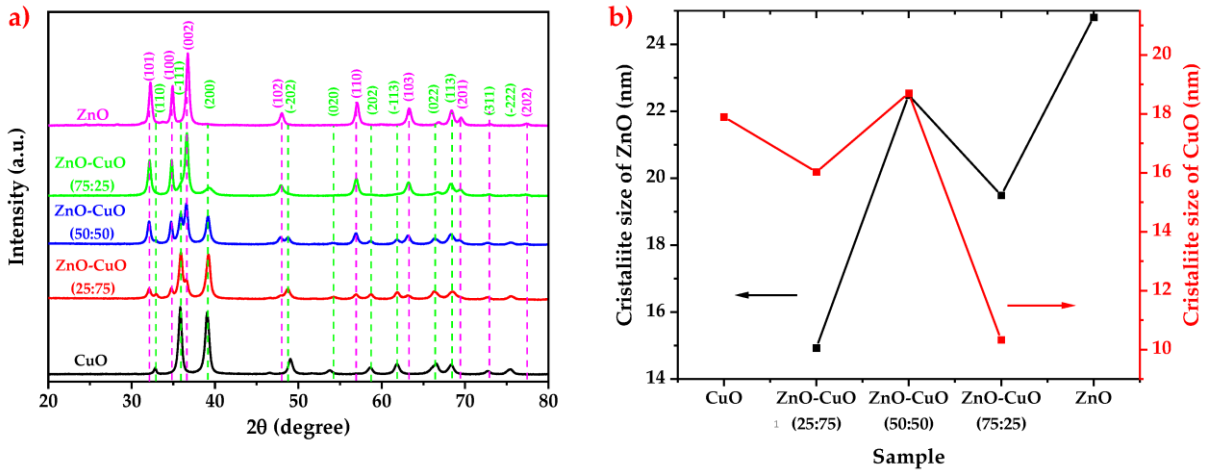


Figure 1.12 : (a) Profils de diffraction des rayons X des nanocomposites ZnO-CuO et (b) Taille des cristallites de ZnO et CuO **[58]**

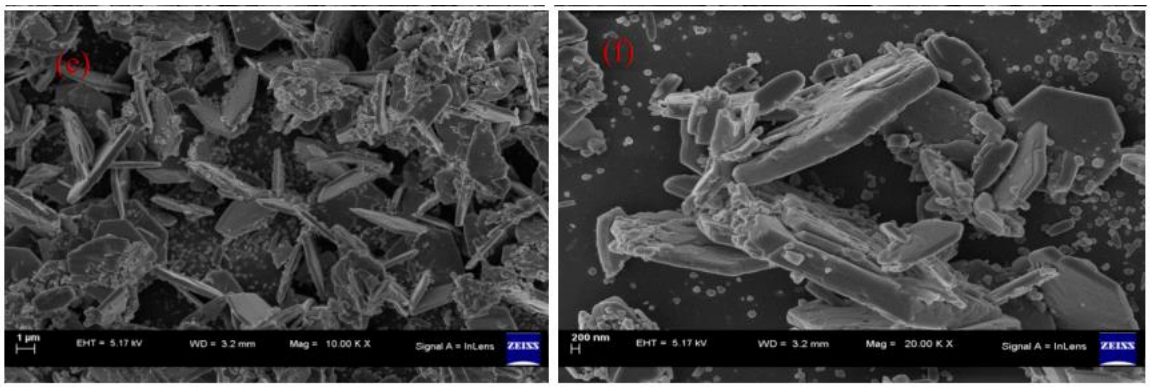


Figure 1.13 : SEM de Nanocomposites CuO/ZnO (e et f) **[59]**

1.5.2 Propriété électronique de nano composites ZnO/CuO :

Le nano composé ZnO/CuO affiche déjà des caractéristiques électroniques intéressantes. Les mesures optiques montrent que, quand la teneur en ions Cu2+ augmente, la bande interdite chute de 3,13 eV à 2,05 eV, ce qui élargit l'absorption vers le visible. Les

spectres de photoluminescence révèlent une forte émission dans cette même région, liée aux défauts cristallins, en particulier aux lacunes d'oxygène. Sur le plan électrochimique, les courbes de voltampèremètre cyclique montrent des pics de réduction et d'oxydation associés aux réactions d'insertion et d'extraction du lithium. Grâce à ces signaux, l'électrode ZnO/CuO surpasse nettement le ZnO pur, ce qui la positionne comme une anode prometteuse pour les batteries lithium-ion **[35]**.

1.5.3 Les domaines d'application de composites ZnO/CuO :

a. Batterie :

Pour le développement de matériaux à haute densité énergétique et à faible coût dans les piles, les matériaux à base de zinc utilisés comme anodes suscitent depuis plusieurs années un intérêt croissant. Le composite ZnO/CuO est un matériau prometteur pour les électrodes de batteries lithium-ion. Il combine les avantages du ZnO et du CuO pour améliorer la capacité de stockage, la conductivité électrique et la stabilité cyclique, tout en réduisant les contraintes mécaniques lors des cycles de charge et décharge **[60].**

b. Photocatalyse

Les colorants toxiques-méthylène bleu, rhodamine B, orange méthyle-sont nettement dégradés sous UV ou lumière visible. La jonction p-n CuO/ZnO permet souvent d'atteindre des rendements supérieurs à 90-100 %.

c. Capteurs de gaz

Le capteur reste très sensible à l'acétone, au CO, au H2S, à l'éthanol, au propane… Il fonctionne à une température inférieure à celle du ZnO pur tout en étant plus réactif.

d. Cellules solaires

Incorporé comme hétérojonction, le matériau augmente le rendement jusqu'à ~1,5 %.

e. Dispositifs opto-électroniques et de stockage magnétique

L'émission photoluminescente monte en flèche, et la transmittance optique élevée soutient les applications opto-électroniques.Certains échantillons montrent même des propriétés ferromagnétiques à température ambiante **[61].**

Références

[1] Sammar, S. (2011). Elaboration et caractérisation des matériaux magnétiques nanocristallins (Doctoral dissertation, thèse de doctorat, univ. Badji Mokhtar-Annaba).

[2] Son, D., Jung, D. R., Kim, J., Moon, T., Kim, C., & Park, B. (2007). Synthesis and photoluminescence of Mn-doped zinc sulfide nanoparticles. Applied Physics Letters, 90(10). https://doi.org/10.1063/1.2711709

[3] Bunn, C. W. (1935). The lattice-dimensions of zinc oxide. Proceedings of the Physical Society, 47(5), 835. **DOI** 10.1088/0959-5309/47/5/307

[4] Son, D., Jung, D. R., Kim, J., Moon, T., Kim, C., & Park, B. (2007). Synthesis and photoluminescence of Mn-doped zinc sulfide nanoparticles. Applied Physics Letters, 90(10). https://doi.org/10.1063/1.2711709

[5] Matsuoka, M.(1971). Propriétés non ohmiques des céramiques d'oxyde de zinc. Journal japonais de physique appliquée, 10(6), p.736.

[6] Chang, Y. N., Zhang, M., Xia, L., Zhang, J., & Xing, G. (2012). The toxic effects and mechanisms of CuO and ZnO nanoparticles. Materials, 5(12), 2850-2871. https://doi.org/10.3390/ma5122850

[7] Patil, V., Jundale, D., Pawar, S., Chougule, M., Godse, P., Patil, S., ... & Sen, S. (2011). Nanocrystalline CuO thin films for H2S monitoring: microstructural and optoelectronic characterization. Journal of Sensor Technology, 1(2), 36-46.

[8] Åsbrink, S., & Norrby, L. J. (1970). A refinement of the crystal structure of copper (II) oxide with a discussion of some exceptional esd's. Structural Science, 26(1), 8-15.

[9] Piolet, R. (2014). Synthèse hydrothermale de nanoparticules de ZnO au-delà du point critique: compréhension des étapes de germination et de croissance (Doctoral dissertation, Université de Bourgogne).

[10] Monteiro, T., Boemare, C., Soares, M. J., Rita, E., & Alves, E. (2003). Photoluminescence and damage recovery studies in Fe-implanted ZnO single crystals. Journal of Applied Physics, 93(11), 8995-9000. https://doi.org/10.1063/1.1573341

[11] http://physique.unice.fr/sem6/2013-2014/PagesWeb/PT/Heterostructure/page5.html

[12] Gueham,K.(2020). Elaboration et caractérisation des couches mince de l'oxyde de zinc (ZnO) déposées par la technique APCVD (Mémoire de Master, université SAAD DAHLEB BLIDA1).

[13] He, X., Li, J., Gao, X., & Wang, L. (2003). NO2 sensing characteristics of WO3 thin film microgas sensor. Sensors and Actuators B: Chemical, 93(1-3), 463-467. https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00205-3

[14] Sahal, M., Hartiti, B., Mari, B., Ridah, A., & Mollar, M. (2006). Etude des propriétés physiques des couches minces de ZnO dopées Al, préparées par la méthode de «sol-gel» associée au «spin coating». Afrique Science: Revue Internationale des Sciences et Technologie, 2(3). DOI : 10.4314/afsci.v2i3.61173

[15] Wyckoff, R. W. G. (1963). Crystal Structures, Vol. 1, Interscience Publ. Inc., New York.

[16] Khrenov, V., Klapper, M., Koch, M., & Müllen, K. (2005). Surface functionalized ZnO particles designed for the use in transparent nanocomposites. Macromolecular Chemistry and Physics, 206(1), 95-101.

https://doi.org/10.1002/macp.200400213

[17] Lalanne, M. (2010). Étude de phases delafossite CuFe1-xCrxO2: vers de nouveaux TCO de type p (Doctoral dissertation, Toulouse 3).

[18] Look, D. C., Hemsky, J. W., & Sizelove, J. R. (1999). Residual native shallow donor in ZnO. Physical review letters, 82(12), 2552. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.2552

[19] Singh, P., Kumar, A., & Kaur, D. (2007). Growth and characterization of ZnO nanocrystalline thin films and nanopowder via low-cost ultrasonic spray pyrolysis. Journal of Crystal Growth, 306(2), 303-310. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.05.023

[20] Chouikh, F., Beggah, Y., Aida, M.S. (2010).étude des propriétés structurale, optique et électrique des couches minces ZnO dopes et non dopée élaborer par spray pyrolyse pour une application photovoltaïque, Sousse, Tunisie

[21] Liu, Y. S., Zeng, W., Liu, Z. T., Liu, Q. J., Gao, J., & Jiao, Z. (2023). Geometrical, electronic and optical properties of seven types ZnO from first-principles calculation. Optical and Quantum Electronics, 55(13), 1177. https://doi.org/10.1007/s11082-023-05332-4

[22] SOURIA, S.(2011). Elaboration et caractérisation des matériaux magnétique nanocristallins (Doctoral dissertation, université Badji Mokhtar Annaba).

[23] Djouadi, D., Aksas, A., & Chelouche, A. (2010). Elaboration et Caracterisations structurales et optique de Nanocristallites toriques de ZnO. Ann. Chim-Sci. Mat, 35(5), 255-260.

[24] Zidi, Z., Ltifi, M., Ayadi, Z. B., Mir, L. E., & Nóvoa, X. R. (2020). Effect of nano-ZnO on mechanical and thermal properties of geopolymer. *Journal of Asian Ceramic Societies*, *8*(1), 1-9.

[25] Bensmain, F. (2015). Etude théorique sur les applications actuelles du ZnO et les dopages possibles sur ce matériau (Doctoral dissertation).

[26] Coleman, V. A. (2006). Basic properties and applications of ZnO In: Jagadish C, Pearton S (eds) Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures, chap 1.

[27] Zehani, E. (2015). Etude du dopage dans les nanofils d'oxyde de zinc (Doctoral dissertation, Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines).

[28] Moustaghfir, A. (2004). Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).

[29] Amara, N. (2020). Revêtements nano-composites nanofils de ZnO/nanoparticules destinés à l'éclairage à LEDs et à la photocatalyse (Doctoral dissertation, Université Clermont Auvergne [2017-2020]; Université de Sfax (Tunisie)).

[30] Fadani, N. (2024). Elaboration d'une hétérojonction ZnO/CuO pour la photodégradation de bleu de methylène (Doctoral dissertation, UMMTO).

[31] Berbache,K., Saadi,A. (2022).Étude de l'effet du dopage sur les propriétés optiques et électroniques du matériau semi-conducteur à base de ZnO (Mémoire de Master, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA) .

[32] Debliquy, M. (2006). Capteurs de gaz à semi-conducteurs. Ed. Techniques Ingénieur.

[33] Kim, D., Yi, J., & Kim, H. (2010, February). Self textured transparent conductive oxide film for efficiency improvement in solar cell. In Oxide-based Materials and Devices (Vol. 7603, pp. 91-99). SPIE.

[34] Ghuerbia , S.(2024). Etude et caracterisation de (cuo /zno) carbone par methode chimique. Application pour le stockage de l'energie (memoire de master , universite des sciences et de la technologie houari boumediene).

[35] Ouir, S., Lachenani, H., Boudeffar, F., Bouaoua, A., Cheraga, H., Zermane, F., ... & Gabouze, N. (2023). Structural, morphological and optical characterization of CuO/ZnO nanocomposite films. Applied Physics A, 129(1), 10.

[36] Al Baroot, A., Alheshibri, M., Drmosh, Q. A., Akhtar, S., Kotb, E., & Elsayed, K. A. (2022). A novel approach for fabrication ZnO/CuO nanocomposite via laser ablation in liquid and its antibacterial activity. Arabian Journal of Chemistry, 15(2), 103606.

[37] Bui, V. K. H., Pham, T. N., Hur, J., & Lee, Y. C. (2021). Review of ZnO binary and ternary composite anodes for lithium-ion batteries. *Nanomaterials*, *11*(8), 2001. **https://doi.org/10.3390/nano11082001**

[38] Madelung, O. (2004). Semiconductors: data handbook. Springer Science & Business Media.

[39] Richardson, H. W. (2002). Copper compounds. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH.

[40] Hanan, A. B. S. I. K. E. (2019). Etude théorique et expérimentale des propriétés électroniques optiques et thermoélectriques d'oxyde de cuivre CuO.

[41] Liu, K. L., Yuan, S. L., Duan, H. N., Zheng, X. F., Yin, S. Y., Tian, Z. M., ... & Huo, S. X. (2010). Exchange bias in Fe and Ni codoped CuO nanocomposites. Journal of Applied Physics, 107(2).

[42] Poizot, P., Hung, C. J., Nikiforov, M. P., Bohannan, E. W., & Switzer, J. A. (2002). An electrochemical method for CuO thin film deposition from aqueous solution. Electrochemical and Solid-State Letters, 6(2), C21.

[43] CHAFI, F. Z. (2017). Deposition of undoped and doped Copper Oxide thin films by Spray Pyrolysis technique: Experiment and Theory (Doctoral dissertation, thèse de doctora, Université Mohammed V, Rabat, 29 December).

[44] Ekuma, C. E., Anisimov, V. I., Moreno, J., & Jarrell, M. (2014). Electronic structure and spectra of CuO. The European Physical Journal B, 87, 1-6.

[45] Wu, D., Zhang, Q., & Tao, M. (2006). LSDA+ U study of cupric oxide: Electronic structure and native point defects. Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics, 73(23), 235206.

[46] Ching, W. Y., Xu, Y. N., & Wong, K. W. (1989). Ground-state and optical properties of Cu 2 O and CuO crystals. Physical Review B, 40(11), 7684. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.7684

[47] Zoolfakar, A. S., Rani, R. A., Morfa, A. J., O'Mullane, A. P., & Kalantar-Zadeh, K. (2014). Nanostructured copper oxide semiconductors: a perspective on materials, synthesis methods and applications. journal of materials chemistry c, 2(27), 5247-5270.

[48] Tran, T. H., & Nguyen, V. T. (2014). Copper oxide nanomaterials prepared by solution methods, some properties, and potential applications: a brief review. International scholarly research notices, 2014(1), 856592.

[49] Kennard, E. H., & Dieterich, E. O. (1917). An effect of light upon the contact potential of selenium and cuprous oxide. Physical Review, 9(1), 58.

[50] Grondahl, L. O., & Geiger, P. H. (1927). A new electronic rectifier. Journal of the AIEE, 46(3), 215-222.

[51] Grondahl, L. O., & Geiger, P. H. (1927). A new electronic rectifier. Journal of the AIEE, 46(3), 215-222.

[52] Zoolfakar, A. S., Rani, R. A., Morfa, A. J., Balendhran, S., O'Mullane, A. P., Zhuiykov, S., & Kalantar-zadeh, K. (2012). Enhancing the current density of electrodeposited ZnO–Cu 2 O solar cells by engineering their heterointerfaces. Journal of Materials Chemistry, 22(40), 21767-21775.

[53] Laidoudi, S. (2018). Elaboration électrochimique de nanostructures d'oxyde de cuivre (Cu2O) (Doctoral dissertation).

[54] Altaweel, A. (2014). Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmospherique (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).

[55] Meyer, B. K., Polity, A., Reppin, D., Becker, M., Hering, P., Kramm, B., ... & Ronning, C. (2013). The physics of copper oxide (Cu2O). In Semiconductors and Semimetals (Vol. 88, pp. 201-226). Elsevier.

[56] Chennafi,S., Laboukhi, M.L.(2024). Contribution to the study of the structural, Electronic and optical properties of CuO and Cu2O materials by CASTEP (Memoir de master, Mohamed Boudiaf M'sila)

[57] Parsai, T., & Kumar, A. (2020). Stability and characterization of mixture of three particle system containing ZnO-CuO nanoparticles and clay. Science of The Total Environment, 740, 140095. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140095

[58] Medina Salas, J. P., Gamarra Gómez, F., Sacari Sacari, E. J., Lanchipa Ramos, W. O., Tamayo Calderón, R. M., Mamani Flores, E., ... & Sandoval, E. M. L. (2023). ZnO-CuO nanocomposite as an efficient adsorbent for As (III) removal from water. Water, 15(24), 4318.

[59] Sable, P., Thabet, N., Yaseen, J., & Dharne, G. (2022). Effects on structural morphological and optical properties pure and cuo/zno nanocomposite. Trends in Sciences, 19(24), 3092-3092.

[60] Chen, X., Huang, Y., Zhang, X., Li, C., Chen, J., & Wang, K. (2015). Graphene supported ZnO/CuO flowers composites as anode materials for lithium-ion batteries. Materials letters, 152, 181-184. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.136

[61] Das, S., & Srivastava, V. C. (2018). An overview of the synthesis of CuO-ZnO nanocomposite for environmental and other applications. Nanotechnology Reviews, 7(3), 267-282.

Chapitre 02

1 Chapitre 2 : La théorie de la fonctionnelle de la densité

2.1 Introduction :

En raison du coût élevé et de la complexité de certaines expériences, la modélisation et la simulation sont devenues des étapes essentielles pour comprendre les propriétés physico-chimiques des systèmes à symétrie ponctuelle (comme les atomes et les molécules), des systèmes périodiques (tels que les cristaux et les surfaces) et même des structures plus complexes, telles que les nanostructures.

En modélisation moléculaire, trois grandes familles de méthodes basées sur des modèles théoriques sont distinguées : les méthodes semi-empiriques, les méthodes de la mécanique moléculaire et les méthodes ab initio. Actuellement, les méthodes ab initio constituent un outil privilégié pour la prédiction de nouveaux matériaux. Elles jouent un rôle essentiel dans le calcul des propriétés structurelles, électroniques et élastiques des systèmes les plus complexes. De plus, elles peuvent parfois se substituer aux expériences coûteuses, voire impossibles à réaliser en laboratoire **[1]**.

Dans ce chapitre nous allons décrire brièvement l'équation de Schrödinger et l'approximation de Born-Oppenheimer (BO), par la suite nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité en raison de son lien direct avec notre travail. Cette dernière est basée sur le théorème de Hohenberg-Kohn (HK) et le système auxiliaire de Kohn-Sham (KS) qui simplifie les calculs de structure électronique en concentrant sur la densité du système électronique au lieu de sa fonction d'onde.

2.2 Equation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger, développée en 1925 par Erwin Schrödinger **[2],** constitue un pilier fondamental de la physique théorique des solides. Elle permet de déterminer les énergies et les fonctions d'onde associées à l'état stationnaire d'un système [7]. Elle s'exprime sous la forme suivante : $H\Psi\left(\vec{r},\vec{R}\right)=E\ \Psi\left(\vec{r},\vec{R}\right)$ (2)

Où, $\vec{r}$ et $\vec{R}$ désignent les positions des électrons et des noyaux respectivement, H est l'Hamiltonien du système. Elle est exprimée sous sa forme exacte suivante :

$$H= T_e+T_n+V_{e\text{-}e}+V_{n\text{-}n}+V_{n\text{-}e} \qquad \textbf{3)}$$

Où :

$$Te = -\sum_{i=1}^{n} \frac{\hbar^2 \nabla_i^{\,2}}{2m_e} \qquad (4)$$

$$T_N = -\sum_{A=1}^{N} \frac{\hbar^2 \nabla_A^{\,2}}{2M_A} \qquad \textbf{(5)}$$

$$V_{e-e} = -\sum_{1<i}^{n} \sum_{1<j}^{n} \frac{e^2}{|\vec{r}i - \vec{r}j|} \qquad \textbf{(6)}$$

$$V_{N-N} = \sum_{A=1}^{N} \sum_{A<B}^{N} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_B - \vec{R}_A|} \qquad \textbf{(7)}$$

$$V_{e-N} = -\sum_{A=1}^{N} \sum_{i=1}^{n} \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \qquad \textbf{(8)}$$

Avec :

T_e : l'énergie cinétique des électrons.

T_N : l'énergie cinétique des noyaux.

$V_{e\text{-}e}$: l'énergie d'interaction entre les électrons.

$V_{N\text{-}N}$: l'énergie d'interaction entre les noyaux.

$V_{e\text{-}N}$: l'énergie d'interaction entre noyau-électron .

$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$: le la placien en coordonnée cartésienne.

$\hbar$: constant de Planck (h/ 2π), M : la masse du noyau, m : la masse de l'électron.

Les indices : i, j désignent les électrons et les indices : A, B : désignent les noyaux.

Bien que la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps soit essentielle, elle présente plusieurs défis. La principale difficulté réside dans la complexité de la fonction d'onde, qui dépend de toutes les coordonnées spatiales et des spins de l'ensemble des particules. Cette complexité impose l'utilisation d'approximation sur l'hamiltonien et la fonction d'onde électronique afin de réduire autant que possible le nombre de degrés de liberté et de rendre les calculs plus tractables.

2.3 Approximation de Born Oppenheimer :

Cette approximation repose sur le fait que la masse d'un noyau est largement supérieure à celle d'un électron. Par conséquent, le mouvement des noyaux peut être négligé, ce qui revient à les considérer comme fixes ("gelés").

Dans ce cadre :

- L'énergie cinétique des noyaux est supposée nulle ($T_{noy} = 0$).

- L'interaction coulombienne entre les noyaux ($V_{noy\text{-}noy}$) reste constante, car elle résulte de la répulsion entre les noyaux et ne dépend plus de leur mouvement.

- Le problème initial, qui nécessitait la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système comportant M électrons et N noyaux, est ainsi simplifié. Il se ramène à un système où les électrons évoluent dans un potentiel fixe créé par les noyaux (potentiel externe ($V_{ext} = V_{noy\text{-}é}$).

Finalement, nous en déduisons que l'Hamiltonien du système ne comporte que :

1. Des contributions de type monoélectronique, comprenant l'énergie cinétique des électrons (Te) et leur interaction avec les noyaux ($V_{noy\text{-}é}$).

2. Des contributions correspondant aux interactions entre électrons (Vee). **[3]**

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{noy-é} \qquad \textbf{(9)}$$

$V_{e\text{-}noy}$: L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électron.

$V_{e\text{-}e}$: L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

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

$$H_e \Psi e = E_e \Psi e \qquad \textbf{(10)} \qquad \textbf{équation électronique}$$

$$H_N \Psi_N = E_N \Psi_N \qquad \textbf{(11)} \qquad \textbf{équation nucléaire}$$

Le problème devient purement électronique et néglige les vibrations du réseau.

Bien que l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) permette de simplifier cette équation en séparant le mouvement des électrons de celui des noyaux, elle n'est valide que lorsque ces deux

peuvent être considérées comme découplées **[4]**. Or, dans de nombreux cas, cette condition n'est pas entièrement satisfaite. Il est alors nécessaire d'introduire d'autres approximations pour prendre en compte les couplages non adiabatiques dans l'Hamiltonien du système. C'est précisément dans ce contexte que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) trouve son origine, en offrant une approche plus adaptée pour traiter ces interactions complexes.

2.4 Principe de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'un des outils de calcul les plus efficaces pour prédire les propriétés d'une large gamme de matériaux, offrant un équilibre optimal entre précision et coût computationnel **[5].** La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) trouve ses origines dans les travaux de Thomas-Farmi1927 **[6]** , En 1964, Hohenberg et Kohn ont formulé un théorème fondamental établissant que la densité électronique détermine de manière unique l'énergie de l'état fondamental d'un système à N électrons. Par la suite, Kohn et Sham ont introduit un ensemble d'équations à particules indépendantes, incluant une équation de type Schrödinger avec un potentiel effectif modifié. Cette approche simplifie considérablement les calculs par rapport à l'équation de Schrödinger originale, tout en préservant une grande précision dans la description des systèmes électroniques **[7]**.

$$\rho(\vec{r}) = N\int ....\int |\Psi(x_1, x_2, ...x_n)|^2 dx_1 dx_2 \ldots dx_n \qquad \textbf{(12)}$$

Où, la densité électronique ρ(r), est la probabilité de trouver l'un des n électrons dans un élément de volume. Elle est mesurable expérimentalement, et elle satisfait à la condition de normalisation et de finitude :

$$\begin{cases} \rho(\vec{r} \to \infty) = 0 \\ \rho(\vec{r})d\vec{r} = n \end{cases} \qquad \textbf{(13)}$$

Avec n est le nombre des électrons.

2.5 Approximation de Hohenberg et Kohn (HK) :

Hohenberg et Kohn (HK) ont démontré un théorème fondamental selon lequel, pour un système à plusieurs particules non dégénéré, la fonction d'onde de l'état fondamental est entièrement déterminée par la densité des particules. Ce résultat établit l'existence d'une fonctionnelle universelle de l'énergie, qui dépend du potentiel externe et de la densité des particules, et qui

atteint son minimum pour la densité réelle du système. Ainsi, l'énergie de l'état fondamental et la densité des particules peuvent être obtenues en appliquant un principe variationnel basé uniquement sur la densité électronique **[8]**.

Il existe deux théorèmes formulés par Hohenberg et Kohn qui ont servi de base pour la DFT moderne. Le premier théorème stipule que dans un système avec n électrons en interaction, la fonction d'onde de l'état fondamental à plusieurs corps (Ψri…rn) de tous les électrons est une fonctionnelle unique de l'densité électronique, $\rho(\vec{r})$. Cela pourrait être exprimé en termes de vecteur de position de l'électron, r, comme suivre **[7]** :

$$\rho(\vec{r}) = N\int....\int\left|\Psi(x_1,x_2,...x_n)\right|^2 dx_1 dx_2 \ldots dx_n \qquad \textbf{(14)}$$

L'équation hamiltonienne inclut la somme de l'énergie cinétique électronique T, de l'attraction électron-noyau V_{Ne} et des répulsions électron-électron Vee. Ainsi, les propriétés moléculaires basées sur ces variables moyennes sont déterminées par la fonction d'onde électronique à l'état fondamental $\rho(\vec{r})$. L'énergie totale est alors calculée selon l'expression suivante **[8]** :

$$E_0 = E_V\left[\rho_0\right] = \vec{T}\left[\rho_0\right] + \vec{V}_{Ne}\left[\rho_0\right] + \vec{V}_{ee}\left[\rho_0\right] \qquad \textbf{(15)}$$

$$V_{Ne} = \int \rho_0(r) v(dr)\, dr \qquad \textbf{(16)}$$

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn porte sur les fonctions d'onde et la fonction énergétique. Quant au deuxième théorème, il établit un principe de minimisation basé sur la densité électronique. Il stipule que l'énergie de l'état fondamental calculée à partir d'une densité électronique d'essai ne peut jamais être inférieure à celle du véritable état fondamental du système **[**7**].**

E[ρ ($r^{\rightarrow}$)]=T [ρ ($r^{\rightarrow}$)] + $Ve{-}e$[ρ ($r^{\rightarrow}$)]+ $Vext$ [ρ ($r^{\rightarrow}$)] **(17)**

2.6 Approximation de Kohn et Sham :

En 1964, Lu Jeu Sham et Walter Kohn ont résolu le problème laissé en suspension par le théorème de Hohenberg-Kohn. Ils ont introduit une approche créatrice consistant à remplacer le système réel de n électrons en interaction par un système fictif de n électrons indépendants soumis à un potentiel extérieur. Ces deux systèmes, réel et fictif, doivent partager la même

densité électronique $\rho(\vec{r})$. Ainsi, Kohn et Sham ont reformulé la fonctionnelle d'énergie du système réel en s'appuyant sur ce système fictif **[9]**.

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}^{classique}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \qquad (18)$$

$T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique des particules non-interagissantes.

$V_{ee}^{cla}[\rho(\vec{r})]$ est la contribution colombienne d'un système classique dite l'énergie de Hartree.

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle d'échange et de corrélation.

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = [T[\rho(\vec{r})] - T_0[\rho(\vec{r})]] + \left[V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \right] \qquad (19)$$

L'expression de l'énergie cinétique ainsi obtenue ne représente pas exactement l'énergie cinétique réelle du système. Pour surmonter cette limitation, Kohn et Sham ont décomposé la fonctionnelle exacte de l'énergie cinétique en différentes contributions, permettant ainsi une meilleure approximation tout en préservant la précision des calculs.

(20)

Donc l'énergie totale du système devient :

$$E[\rho(r)] = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{n}\varphi_i^*(r)\nabla^2\varphi_i(r) + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr'dr + E_{XC}[\rho(r)]$$

(21)

Le premier terme est l'énergie cinétique des électrons indépendants, le deuxième terme correspond à la fonctionnelle du potentiel externe , le troisième est le terme de Hartree qui exprime l'interaction coulombienne entre les électrons décrite par leur densité de charge, le dernier terme exprime une fonctionnelle additionnelle décrivant l'interaction interélectronique qui n'est pas exprimé dans un système fictif appelé aussi fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation, et qui reste inconnue. Dans le cadre de l'approximation de Kohn-Sham, la résolution de l'équation de Schrödinger permet de reformuler un problème à plusieurs électrons en un problème de particules indépendantes évoluant dans un potentiel effectif. Cette approche

conduit à un ensemble de n équations de Schrödinger couplées, connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham **[10].**

$$H_{KS}\left|\varphi_i(r)\right\rangle = E_i\left|\varphi_i(r)\right\rangle \qquad \textbf{(22) i= 1,2,….,n}$$

$$H_{KS} = E_{cin}^{ind}(r) + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{eff}(r) \qquad \textbf{(23)}$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par :

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}\rho(r)}{\partial\rho(r)} \qquad \textbf{(24)}$$

E_i : les valeurs propres de l'Hamiltonien de H_{KS} qui représente l'énergie propre associée à l'orbitale φ_i de Kohn-Sham.

Puisque toutes les interactions entre les n électrons sont incluses dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique de l'ensemble des électrons du système, celle-ci s'exprime comme suit :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N}\left|\Psi_i(\vec{r})\right|^2 \qquad \textbf{(25)}$$

Une fois les équations de Kohn et Sham formulées, la description de l'état du système repose sur leur résolution. Cependant, cette tâche est loin d'être aussi simple qu'il n'y paraît, car le calcul analytique devient plus complexe lorsque les termes d'échange et de corrélation restent encore inconnus.

2.6.1 Résolution de l'équation de Kohn-Sham :

Pour résoudre l'équation de Kohn et Sham, il est essentiel de déterminer les solutions de l'ensemble des équations mono-électroniques associées. Ces solutions sont obtenues numériquement à l'aide d'un processus itératif basé sur un cycle d'itérations auto-cohérent (Self-Consistent Field, SCF), comme illustré dans l'organigramme ci-dessous (**Figure 2.1**).

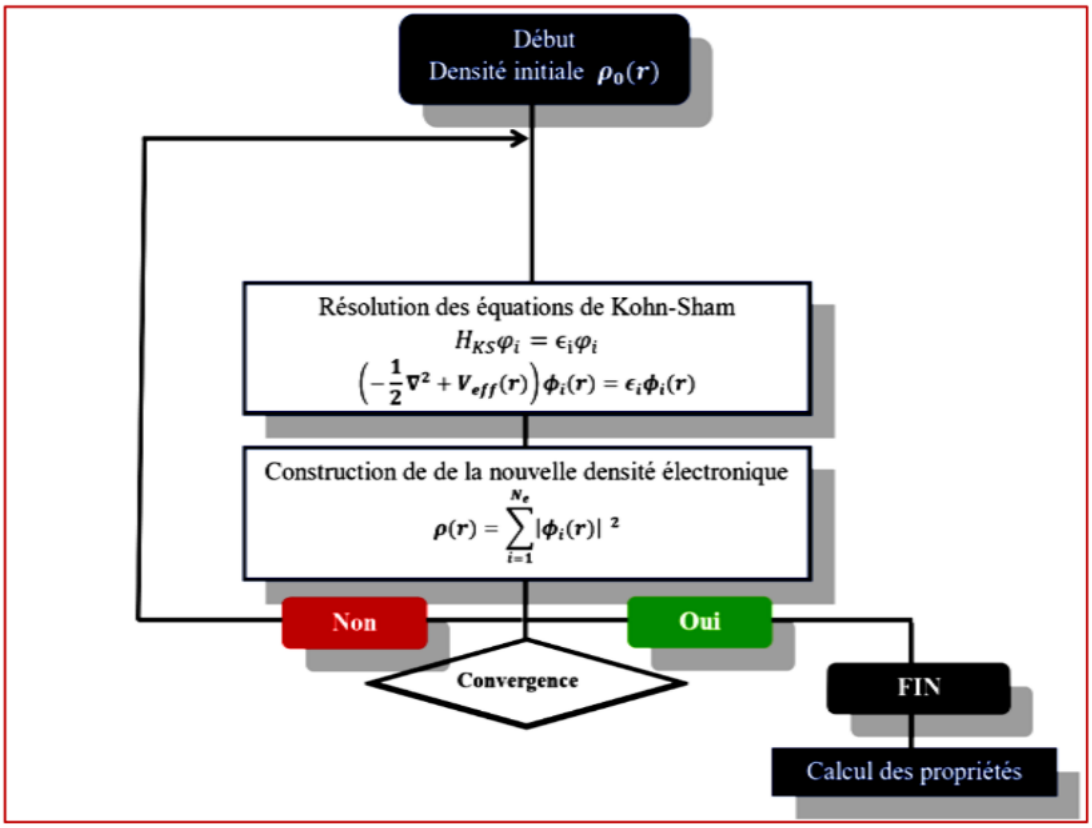


Figure 2.1: Cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn et Sham **[11]**

La résolution des équations de Kohn et Sham repose sur la détermination d'une expression analytique pour la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{XC}\left[\rho(\vec{r})\right]$. Toutefois, en l'absence d'une forme exacte, plusieurs approximations ont été développées. La plus ancienne est l'approximation de la densité locale (LDA), qui suppose que la densité électronique est équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogène. Elle a été suivie par l'approximation de la densité locale avec spin (LSDA), qui étend le modèle LDA en intégrant les effets du spin. Ensuite, l'approximation du Gradient Généralisé (GGA) a été introduite, permettant à l'énergie d'échange-corrélation de dépendre non seulement de la densité électronique, mais aussi de ses gradients. Enfin, les fonctionnelles hybrides ont été développées, combinant les approches précédentes avec des éléments issus des méthodes de Hartree-Fock pour améliorer la précision des calculs **[9].**

2.6.2Approximations de la fonctionnelle d'échange- corrélation :

a. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approche de la densité locale repose sur le modèle du gaz d'électrons uniformes. Elle constitue l'une des méthodes les plus simples pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation.

$$E_{xc}^{LDA}\left[\rho(\vec{r})\right]=\int \rho(\vec{r})\,\varepsilon_{xc}^{LDA}\left[\rho(\vec{r})\right]d\vec{r} \qquad \textbf{(26)}$$

$\varepsilon_{xc}^{LDA}\left[\rho(\vec{r})\right]$: L'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz uniforme d'électrons de densité $\rho[\vec{r}]$, Ce terme peut également être décomposé en deux contributions distinctes : une contribution de corrélation ε_c et une contribution d'échange ε_x, cette dernière ayant été formulée par Dirac **[13].**

$$\varepsilon_{xc}\left[\rho(\vec{r})\right]=\varepsilon_c\left[\rho(\vec{r})\right]+\varepsilon_x\left[\rho(\vec{r})\right] \qquad \textbf{(27)}$$

$$\varepsilon_x\left[\rho(\vec{r})\right]=-\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} \qquad \textbf{(28)}$$

Bien que la LDA ne décrive pas avec précision le terme d'échange-corrélation lorsque la densité électronique présente de fortes variations, elle reste efficace et largement utilisée dans les calculs numériques appliqués aux atomes et aux molécules. Toutefois, d'autres approximations ont été développées pour mieux prendre en compte ces variations de densité.

b. Approximation de Gradient Généralisé (GGA) :

La première tentative d'amélioration de la LDA consistait à exploiter non seulement la densité électronique $\rho(r)$ en un point donné r, mais aussi à intégrer les informations sur son gradient ∇_ρ. Cette approche permet de mieux prendre en compte la non-homogénéité de la densité électronique. Connue sous le nom d'approximation du Gradient Généralisé (GGA), elle a été développée dans le but d'affiner la description du terme d'échange-corrélation de la LDA et d'en améliorer la précision **[12]**.

$$E_{xc}^{GGA}\left[\rho(\vec{r})\right]=\int \rho(\vec{r})\,\varepsilon_{XC}\left[\rho(\vec{r}),\nabla\rho(\vec{r})\right]d\vec{r} \quad \textbf{(29)}$$

E_{xc}^{GGA} : L'énergie d'échange et de corrélation de GGA

La fonctionnelle $E_{xc}^{GGA}\left[\rho(\vec{r})\right]=\int \rho(\vec{r})\,\varepsilon_{XC}\left[\rho(\vec{r}),\nabla\rho(\vec{r})\right]d\vec{r}$ **(29)** a fait l'objet de plusieurs améliorations issues de diverses recherches. Parmi les plus connues celles de Becke (B86) et de Perdew (P86), ainsi que la PBE96 de Perdew-Burke-Ernzerhof **[14],** et les versions développées

par Perdew et Wang (PW86 et PW91) **[13]**. En pratique, les termes d'échange et de corrélation sont traités séparément, comme c'est le cas dans la LDA.

$$E_{xc}^{GGA}\left[\rho,\vec{\nabla}\rho\right]=E_{x}^{GGA}\left[\rho,\vec{\nabla}\rho\right]+E_{c}^{GGA}\left[\rho,\vec{\nabla}\rho\right] \textbf{(30)}$$

Où, le premier terme est le terme d'échange de la GGA est celui qui a connu plus d'attentions, contrairement à la LDA, il est possible de calculer cette valeur analytiquement de même méthode que la LDA en ajoutant un facteur d'amélioration lié explicitement au gradient, et le deuxième terme est le terme de corrélation, il est aussi possible de déterminer.

c. L'approximation du Perdew-Burke-Ernzerh (GGA-PBE) :

La fonctionnelle d'échange et de corrélation laplus utilisée en physique du solide développée en 1996 par Perdew,Burke et Ernzerhof (PBE)

$$E_{x}^{PBE}=\int\rho(\vec{r})\varepsilon_{x}^{unif}\left[\rho\right]F_{x}(S)d\vec{r} \qquad \textbf{(31)}$$

Avec $F_x(S)$ est un facteur d'augmentation corrigeant la LDA dans la limite des hautes densités

$$F_{x}(S)=1+k-\frac{k}{1+bs^{2}/k};s=\frac{|\nabla\rho|}{2k_{F}\rho};\varepsilon_{x}^{unif}=\frac{-3e^{2}k_{F}}{4\pi} \qquad \textbf{(32)}$$

et $k_F=\left(3\pi^2\rho\right)^{1/3}$

k= 0.804 et b=0.2295

L'expression de la fonctionnelle de corrélation est donnée par :

$$E_{c}^{PBE}=\int\rho(\vec{r})\left[\varepsilon_{c}^{unif}\left[\rho\right]+H\right]d\vec{r} \qquad \textbf{(33)}$$

$$H=\gamma\log\left[1+\frac{\beta}{\gamma}t^{2}\left(\frac{1+At^{2}}{1+At^{2}+A^{2}t^{4}}\right)\right] \qquad \textbf{(34)}$$

$$A=\frac{\beta}{\gamma}\left[\exp\left(-\varepsilon_{c}^{unif}/\gamma\right)-1\right]^{-1}$$

γ=0.03209 et β = 0.066724

Les paramètres de la fonctionnelle PBE ne sont pas ajustables par des valeurs expérimentales, ce qui en fait de la PBE une fonctionnelle proprement du premier principe. En général, la

fonctionnelle GGA-PBE est la plus utilisée en physique du solide. Elle a amélioré les résultats de la LDA. Elle donne de bons résultats notamment pour les calculs des propriétés structurales et électroniques des matériaux cristallins **[14].**

2.7 Modèle d'Hubbard GGA+U (LDA+U) :

Le problème des erreurs de calcul des défauts des approches LDA et GGA dans les systèmes de l'état d a fait l'objet de nombreuses discussions et propositions de correction. Parmi les solutions proposées, on trouve la correction de Hubbard-U.

Développée par Anisimov et collaborateurs [**15]**, la méthode Hubbard-U consiste à ajouter un terme de répulsion de Coulomb local, noté U, dépendant des orbitales, au terme d'échange-corrélation (XC) des fonctionnelles LDA ou GGA. Cette correction permet ainsi d'améliorer significativement la description des interactions électroniques fortement localisées, notamment celles impliquant les orbitales d des métaux de transition

Cette approche, désignée sous les appellations LDA+U ou GGA+U, est formulée comme suit :

$$E_{GGA+U}[\rho(r)] = E_{LDA}[\rho(r)] + E_U[\rho(r)] - E_{dc} \quad (35)$$

où :

- **ρ(r)** représente la densité électronique,

- $\mathbf{E_{LDA}}$ represente l'énergie calculée à partir de la fonctionnelle LDA conventionnelle,

- $\mathbf{E_U}$ est l'énergie introduite par le terme de Hubbard,

- $\mathbf{E_{dc}}$ correspond à la correction du double comptage.

Cette approche a été intégrée dans le code de calcul CASTEP pour améliorer la précision des simulations des matériaux de l'état d **[7].**

2.8 Théorème de Bloch et base d'onde plane (PW) :

2.8.1 Théorème de Bloch

Pour décrire les systèmes cristallins périodiques et infinis, on utilise les conditions aux limites périodiques. En 1928**[16],** Felix Bloch a étudié l'impact de la symétrie cristalline sur les fonctions d'onde et a démontré qu'il est possible d'exprimer chaque fonction d'onde $\Psi_i(\vec{r})$

comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}.\vec{r}}$ et d'une fonction périodique $\varphi_i(\vec{r})$, qui possède la même périodicité que le réseau de Bravais.

$$\Psi_i(\vec{r}) = e^{i\vec{k}.\vec{r}}\varphi_i(\vec{r}) \quad \textbf{(36)}$$

$$\varphi_i(\vec{r}) = \varphi_i(\vec{r}+\vec{R}) \quad \textbf{(37)}$$

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad \textbf{(38)} \; \forall n_i \in \mathbb{Z}, i \in \{1,2,3\}$$

$\vec{a}_i$ Sont les trois vecteurs de la maille élémentaire $i \in \{1,2,3\}$

2.8.2 Approximation des ondes planes (PW) :

La méthode des ondes planes repose sur la décomposition des fonctions périodiques $\varphi_i(\vec{r})$ à l'aide de la transformation de Fourier, en les exprimant comme une superposition d'ondes planes. $\varphi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_i e^{i\vec{G}\vec{r}}$ **(39)**

Ou $\vec{G}$ est un vecteur du réseau réciproque de la structure cristalline avec $\vec{G}.\vec{R} = 2\pi m$

En remplaçant (42) dans (38) la fonction d'onde, s'écrit donc sous la forme d'une somme d'ondes planes **:**

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,(\vec{k}+\vec{G})} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \quad \textbf{(40)}$$

La somme étant effectuée sur le vecteur (G)du réseau réciproque, nous restreignons le nombre d'ondes planes considérées à celles dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine valeur seuil, appelée énergie de coupure (E_{cutoff}). Ce critère joue un rôle essentiel dans le contrôle de la convergence des calculs **[17]**.

$$\frac{k^2|k+G|^2}{2m_e} \leq E_{cutoff}$$

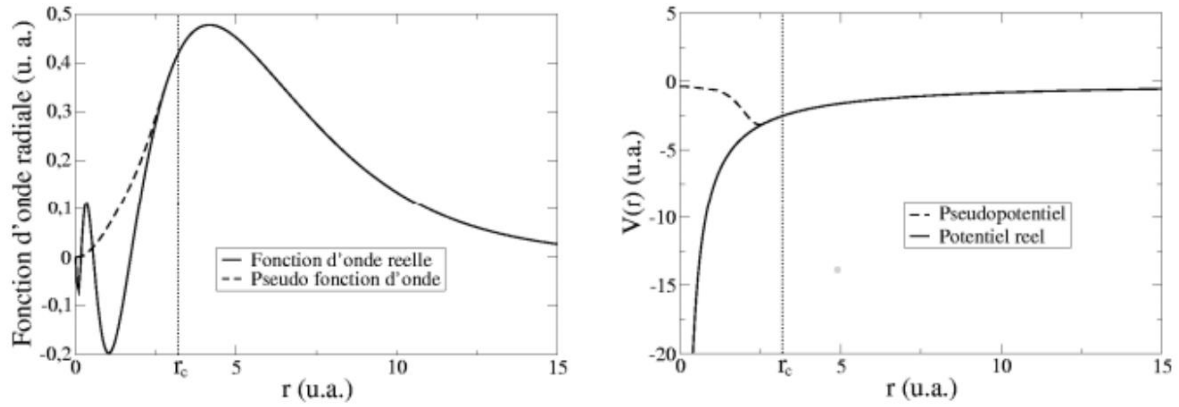
D'un point de vue numérique et mathématique, le formalisme basé sur les ondes planes est plus simple à appliquer aux cristaux. En pratique, cette approche est presque toujours utilisée en

combinaison avec des pseudo-potentiels. Elle s'est imposée comme l'une des méthodes les plus courantes pour les calculs électroniques **[18].**

2.9 Approximation des Pseudos potentiels (PP) :

L'évolution historique de l'approximation des pseudo-potentiels a été marquée par les contributions de Phillips, Kleinman et Antoncik à partir de la fin des années 1950 [**19]**. Cette méthode repose sur l'idée de remplacer les électrons du cœur ainsi que le fort potentiel coulombien généré par l'interaction entre le noyau et les électrons fortement liés, par un potentiel effectif plus lisse. Ce dernier agit uniquement sur les électrons de valence, éliminant ainsi les nœuds et les oscillations résultant de l'orthogonalisation des fonctions d'onde. Cette approche est connue sous le nom d'approximation du cœur gelé.

Il existe quatre grands types des pseudo-potentiels le premier est le pseudo-potentiel à norme conservée introduits par Hamman et al **[20]**,et le second est le pseudo-potentiel dual-spaceGaussian introduit par Geodecker et al **[21]**,et le troisième est le pseudo-potentiel projeté PAW, qui ne conservent pas la norme **[22]**,et le 4^{éme} le pseudo-potentiel ultra-doux introduits par Vanderbiltde **[23]**.



.

Figure 2.2 : Représentation de la pseudo-fonction d'onde et le pseudo-potentiel. Les courbes coïncident parfaitement au-delà du rayon de coupure (rc = 3,2 u.a) **[24]**

2.9.1 Pseudo-potentiel Ultra-doux :

En 1990, une nouvelle classe des pseudo-potentiels a été construite par Vanderbilt **[23]** Ils sont caractérsés par des pseudo-fonctions d'onde lisses dans les régions du cœur L'avantage de ce type de pseudo-potentiels réside dans ladescription des orbitales localisées qui ne demande pas une grandeénergie de coupure (E_{cutoff}) avec un grand rayon de coupure r_c comparé avec les

pseudo-potentiels à norme conservée. En plus, cetype de pseudo-potentiels nécessite peu d'ondes planes pour ladescription des fonctions d'ondes et donc un gain dans le temps de calcul.

2.10 Le code CASTEP :

CASTEP (CAmbridge Serial Total Energy Package Software) **[25]** est une implémentation avancée de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) basée sur la méthode des ondes planes et les pseudopotentiels. Initialement développé dans les années 1980 et 1990, il a été entièrement repensé et réécrit entre 1999 et 2001, avec un accent particulier sur la convivialité, la portabilité et l'efficacité du calcul parallèle. La première version officielle de cette refonte a été publiée en 2001. **[26]**Le code CASTEP repose sur plusieurs approximations pour la description de la fonctionnelle d'échange et de corrélation, notamment l'approximation de la densité locale (LDA)**[27]** et l'approximation du gradient généralisé (GGA) **[28]**. Ces méthodes permettent d'améliorer la précision des calculs en tenant compte des effets d'échange et de corrélation des électrons tout en maintenant un bon compromis entre précision et coût computationnel. CASTEP offre plusieurs avantages, notamment la facilité de calcul des forces et du tenseur des contraintes, un contrôle rigoureux de la convergence en respectant l'ensemble des paramètres de calcul, ainsi qu'une optimisation du temps de calcul en ne traitant que les électrons de valence. Ces caractéristiques en font un outil performant et efficace pour les simulations de matériaux.

Références

[1] Ranaivoson, R. T., Raoelina, A., Andrianiaina, H., &Hanitriarivo, R. (2018). Density Functional Theory and its applications in Nanotechnology.

[2] Schrödinger, E. (1926).An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. Physical review, 28(6), 1049.DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRev.28.1049

[3] Essén, H.(1977). The physics of the Born–Oppenheimer approximation. International Journal of QuantumChemistry, 12(4), 721-735.

https://doi.org/10.1002/qua.560120410

[4] Ghomri ,R.(2017). Étude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et dopé(Thése de Doctorat, UniversiteBadji Mokhtar-Annaba).

[5] Tolba, S. A., Gameel, K. M., Ali, B. A., Almossalami, H. A., &Allam, N. K. (2018). The DFT+ U: Approaches, accuracy, and applications. Density Functional Calculations-Recent Progresses of Theory and Application, 1, 5772.http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.72020

[6] Chermette, H. (1996). La théorie de la fonctionnelle de la densité: un outil pour l'étude théorique de complexes de coordination. In L'Actual. Chim. (pp. oct-15).

[7] Harun, K., Salleh, N. A., Deghfel, B., Yaakob, M. K., &Mohamad, A. A. (2020). DFT+ U calculations for electronic, structural, and optical properties of ZnOwurtzite structure: A review. Results in Physics, 16, 102829. https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102829

[8] Gilbert, T. L. (1975). Hohenberg-Kohn theorem for nonlocal external potentials.PhysicalReview B, 12(6), 2111.: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.2111

[9] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965).Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review, 140(4A), A1133.DOI:https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133

[10] Gritsenko, O., van Leeuwen, R., van Lenthe, E., &Baerends, E. J. (1995). Self-consistent approximation to the Kohn-Sham exchange potential. Physical Review A, 51(3), 1944.DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevA.51.1944

[11] Benmeddah, H. (2022). Étude Ab-Initio Des Propriétés Physiques De L'alliage Sr2cubi.

[12] Becke, A. D. (1988).Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. Physical review A, 38(6), 3098.DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098

[13]Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988).Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Physicalreview B, 37(2), 785.DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785

[14]Perdew, J. P., Burke, K., &Ernzerhof, M. (1996).Generalized gradient approximation made simple. Physical review letters, 77(18), 3865.DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865

[15] Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, "Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I", Phys. Rev. B. 44 (3) (1991), 943-954.

[16]Bloch, F. (1928).Quantum mechanics of electrons in crystal lattices. Z. Phys, 52, 555-600.

[17] Ihm, J., Zunger, A., & Cohen, M. L. (1979).Momentum-space formalism for the total energy of solids. Journal of Physics C: Solid State Physics, 12(21), 4409.**DOI** 10.1088/0022-3719/12/21/009

[18]Pickett, W. E. (1989).Pseudopotential methods in condensed matter applications. Computer Physics Reports, 9(3), 115-197.https://doi.org/10.1016/0167-7977(89)90002-6

[19] Phillips, J. C., &Kleinman, L. (1959). New method for calculating wave functions in crystals and molecules. Physical Review, 116(2), 287.
DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRev.116.287

[20] Hamman, D.R., Schülter, M., & Chiang, C. (1929) .Phys. Rev. 59, 208.

[21] Goedecker, S., Teter, M., &Hutter, J. (1996).Separable dual-space Gaussian pseudopotentials. PhysicalReview
B, 54(3),1703.DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.1703

[22] Blöchl, P. E. (1994).Projector augmented-wave method. Physical review B, 50(24), 17953.DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953

[23]Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. Physical review B, 41(11), 7892.DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892

[24] Perron, H. (2007). Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec des surfaces de TiO2 et de NiFe2O4 (Doctoral dissertation, Université Paris Sud-Paris XI).

[25]Clark, S. J., Segall, M. D., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Probert, M. I., Refson, K., & Payne, M. C. (2005). First principles methods using CASTEP. Zeitschriftfürkristallographie-crystalline materials, 220(5-6), 567-570

[26] Smith, M., Tamerus, A., &Hasnip, P. (2022). Portable acceleration of materials modeling software: CASTEP, GPUs, and OpenACC. Computing in Science & Engineering, 24(1), 46-55.

[27] Ceperley, D. M., & Alder, B. J. (1980).Ground state of the electron gas by a stochastic method. Physicalreviewletters, 45(7), 566

[28] Perdew, J. P., & Wang, Y. (1992).Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. Physicalreview B, 45(23), 13244.DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244

Chapitre 03

Chapitre 03 : Résultats et discussions

3.1 Introduction :

Les performances d'une batterie notamment sa durée de vie, sa capacité, ses temps de charge et décharge, sa stabilité et la sensibilité à la température sont étroitement dépendantes des propriétés du matériau utilisé, en anode et en cathode. Ces propriétés sont particulièrement influencées par la composition chimique et la morphologie des matériaux à l'échelle nanométrique.

Parmi les matériaux envisagés pour le stockage de l'énergie, le ZnO et le CuO suscitent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés physico-chimiques prometteuses. Plusieurs travaux expérimentaux ont déjà été intéressés aux composites CuO-ZnO. En particulier, l'étude menée par l'équipe du Centre de Recherche en Technologies des Semi-conducteurs pour l'Énergétique (CRTSE), sous la direction de M. Gabouze Nourredine à laquelle ont également contribué notre promotrice et notre co-promotrice **[1]** mérite une attention particulière. Cette recherche met en évidence une structure du composite CuO-ZnO, caractérisée par la coexistence de deux phases cristallines : une phase hexagonale attribuée au ZnO et une phase monoclinique, voire cubique, correspondant au CuO.

Afin de comprendre les changements des propriétés qui se produisent lors de la formation de la structure du nano composite CuO/ZnO, et d'évaluer son potentiel en tant que matériau d'anode pour les batteries au lithium, nous avons mené une étude ab-initio, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) périodique. Notre étude s'est portée sur les propriétés structurales, électroniques et optiques du système CuO/ZnO, en explorant différentes configurations structurales du système CuO/ZnO.

Dans un premier temps, nous avons étudié séparément les oxydes de zinc et de cuivre, en optimisant leurs structures respectives et en caractérisant leurs propriétés fondamentales. Cette étape nous a permis de valider les conditions de calcul assurant une description fiable de chaque matériau.

Nous sommes intéressés dans la deuxième partie au composite CuO/ZnO. Le calcul ab-initio utilisé nous permet d'analyser l'effet de rajouter le cuivre, de différentes structures, sur les l'évolution des propriétés structurales, électroniques et optique, et les comparer ensuite par rapport aux propriétés du chaque systèmes pris séparément.

Trois types de structures ont été considérés pour modéliser le composite CuO/ZnO :

1. Un modèle massif (bulk) dans lequel le Cu remplace partiellement le Zn dans la matrice cristalline,

2. Une structure multicouche simulée à l'aide d'une supercellule,

3. Une hétérojonction CuO/ZnO, représentant une interface entre les deux matériaux.

Chaque configuration a nécessité des calculs intensifs afin d'atteindre l'état d'équilibre géométrique. Pour chacune, nous avons déterminé l'énergie de formation, optimisé la structure, et évalué les propriétés électroniques à partir de la structure de bande, de la densité d'états (totale et projetée), ainsi que de la densité de charge. Les propriétés optiques ont quant à elles été explorées à travers l'étude du coefficient d'absorption et de l'indice de réfraction

3.2 Détails de calcul :

Les calculs ab initio réalisés dans ce travail s'appuient sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans un cadre périodique, telle qu'implémentée dans le code CASTEP **[2]**. La fonction d'onde est décrite à l'aide de la méthode des ondes planes (PW) couplée à l'approche des pseudopotentiels (PP). Ainsi, les interactions entre les électrons et les noyaux sont traitées à l'aide d'un pseudopotentiel atomique ultradoux de Vanderbilt **[3].**

La fonctionnelle d'échange et de corrélation est traitée avec l'approximation de gardaient généralisé Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) ainsi que l'approximation de gardaient généralisé Perdew-Burke-Ernzerhof couplé avec la méthode Hubbard (GGA+U) qui a été introduite pour corriger les erreurs d'estimation du gap énergétique dans la méthode GGA-PBE. Les calculs sont effectués en utilisant la méthode du champ self consistent (SCF). Le modèle géométrique utilisé est le modèle de supercellule en bulk (massive) et en hétérojonction.

3.3 L'oxyde de Zinc (ZnO) pur :

Les mêmes détails de calcul précédent sont adoptés dans cette section dont la configuration électronique de valence considérée dans le calcul pseudo potentiel est :

[He] $2s^2$ $2p^4$ pour l'oxygène (O) et [Ar] $3d^{10}$ $4s^2$ pour le Zinc (Zn).

Les calculs sont effectués d'une manière itérative auto-cohérente par la méthode du champ self-consistent (SCF) où le critère de convergence sur l'énergie totale est de $0.5*10^{-5}$eV/atome. Le CASTEP utilise l'algorithme de méthode de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (LBFGS)

pour l'optimisation géométrique et les critères de convergence utilisés pour ce dernier sont mentionné dans **Tableau 3-1**.

Tableau 3-1: Les critères de convergence utilisés dans l'optimisation géométrique.

Tolérance de force maximale	**Tolérance d'énergie**	**Tolérance de Stress**	**Tolérance de déplacement**
$0.1*10^{-01}$ eV/A	$0.5*10^{-5}$eV/atome	$0.2*10^{-01}$ GPa	$0.5*10^{-03}$ A

3.3.1 Propriétés électroniques :

Une compréhension approfondie des propriétés électroniques des solides nécessite une analyse particulière de la structure des bandes d'énergie des électrons dans l'espèce réciproque. Nous avons calculé la structure des bandes électroniques à pression nulle suivant les directions de haute symétrie (L,A,K,M,H) et en utilisant 21 points spéciaux de la zone de Brouillon irréductible.

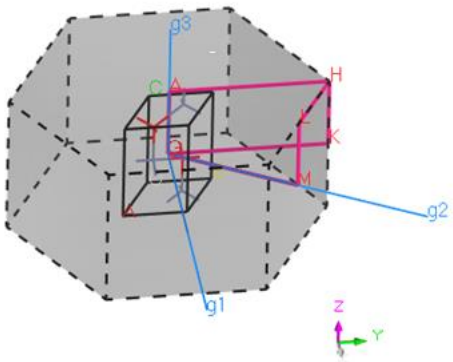


Figure 3.1 : Première zone du Brillouin du réseau réciproque du ZnO dont G, A, H, K, M, L représentent les points de haute symétrie.

a. Structure de bande d'énergie :

La **Figure 3.2** illustre la courbe de la bande d'énergie du ZnO, calculée par les deux méthodes : GGA-PBE et LDA. Comme on peut le voir sur la figure, le ZnO est un semi conducteur à gap direct, avec des valeurs de gap de 0.738 eV et 1.8 eV respectivement. Une comparaison avec la valeur expérimentale du gap, E_g = 3.437eV **[4]**, montre clairement une sous-estimation de 78 % et 47% par ces deux approximations (GGA et la LDA respectivement). Cela est dû aux limites des deux méthodes (GGA et LDA) pour décrire les fortes interactions coulombiennes entre les états *d* du zinc et les états *p* de l'oxygène **[5].**

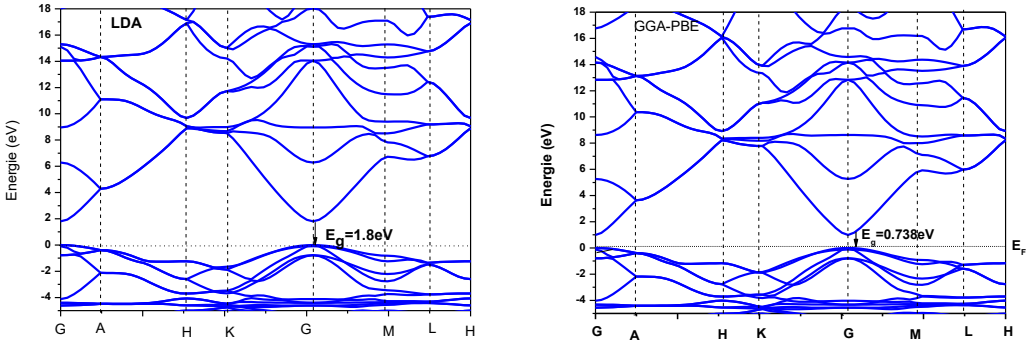


Figure 3.2 : Structure des bandes d'énergie du ZnO calculée par GGA-PBE (à droite) et calculée par LDA (à gauche).

Étant donné l'écart souvent observé entre les résultats théoriques du gap obtenus via les approximations LDA et GGA, et les valeurs expérimentales, en particulier dans le cas des oxydes, il apparaît pertinent d'adopter une approche complémentaire pour améliorer l'estimation de ce paramètre. Plusieurs méthodes ont été proposées dans la littérature, notamment les méthodes hybrides (tels que SX, B3LYP, PBE0 et HSE06) ou celles introduisant un potentiel de type Hubbard aux méthodes précédentes (telles que GGA+U ou LDA+U) **[5**,**6]**.

Dans notre travail nous avons utilisé les corrections GGA+U et LDA+U et cela par l'incorporation du terme Hubbard U appliqué à l'état d du Zinc ($U_{d,Zn}$) ainsi qu'à l'état p de l'oxygène ($U_{p,O}$). Les valeurs $U_{d,Zn}$ et $U_{p,O}$, comprise entre 2et 10 eV **[5, 7, 8],** ont été optimisées de manière à reproduire une valeur de gap énergétique proche de la valeur expérimentale.

L'optimisation des valeurs de $U_{d,Zn}$ et $U_{p,O}$ que nous avons effectuées, nous ont conduits à fixer la valeur du paramètre U à 5 eV pour le Zinc ainsi qu'une valeur de 8 eV pour l'oxygène. Ces valeurs sont utilisées pour l'ensemble des structures cristallines étudiées dans la suite de ce travail.

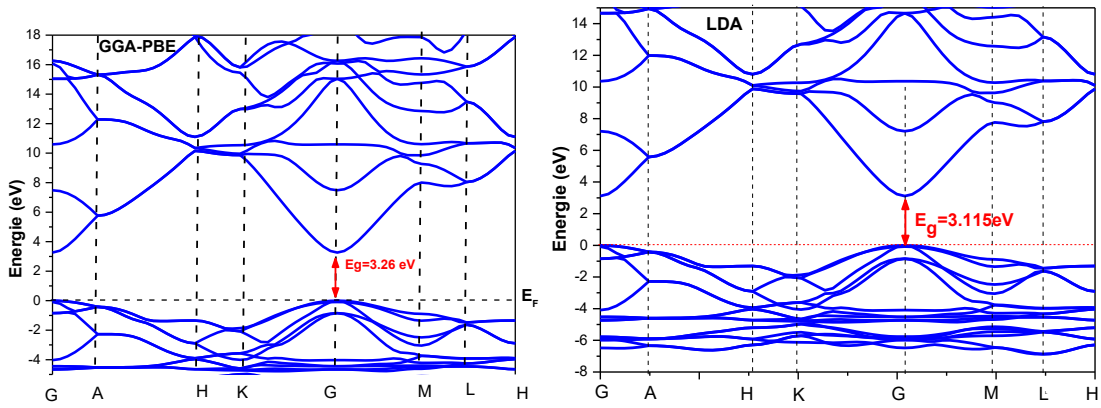


Figure 3.3 : Structure des bandes d'énergie du ZnO calculée par GGA-PBE (à gauche) et calculée par LDA (à droite) par la correction Hubbard (DFT+U).

Cependant, la structure de bande du ZnO calculée par les deux méthodes LDA+U et GGA + U (**Figure 3.3**) montre une amélioration significative de la largeur de la bande interdite, avec l'obtention d'un gap direct et un déplacement de la bande de conduction au-dessus de 3 eV. Des valeurs de E_g = 3.11 et 3.26 eV, très proche de la valeur expérimentale (E_g = 3.43 eV), ont été obtenues par la méthode LDA+U et GGA+U respectivement. Ces valeurs de gap, nettement meilleur que ce du GGA et LDA (Tableau 3-2), reste toujours sous-estimée par rapport à l'expérimentale de 9 % pour la LDA+U et de 5 % GGA+U. Ces résultats nous conduit à adopter la méthode GGA+U pour la suite de ce travail.

Tableau 3-2 : Energies de gap en (eV) calculées comparées aux valeurs expérimentales et à d'autres calculs théoriques antérieurs.

Structure	**Nos résultats**		**Autre calcule**		**Exp**	**Nos résultats Avec correction Hubbard**	
ZnO wurtzite	GGA-PBE	LDA	GGA-PBE	LDA	/	GGA-PBE+U U_O=8Ev U_{Zn}=5eV	LDA+U U_O=8eV U_{Zn}=5eV
E_g (eV)	0.73	1.8	0.741 **[9]**	1.154 **[10]**	3.44 **[11]**	3.265	3.115

b. Densité d'états :

La densité d'états (DOS) d'un système décrit le nombre d'états occupés à chaque niveau d'énergie en physique statistique et en physique du solide. Pour déterminer les orbitales constituant la structure de bandes de phases wurtzite ZnO, nous avons calculé leurs densités d'états total et partielle (PDOS) en utilisant les deux approximations GGA+U et LDA +U. Les résultats sont illustrés sur la **Figure 3.4.**

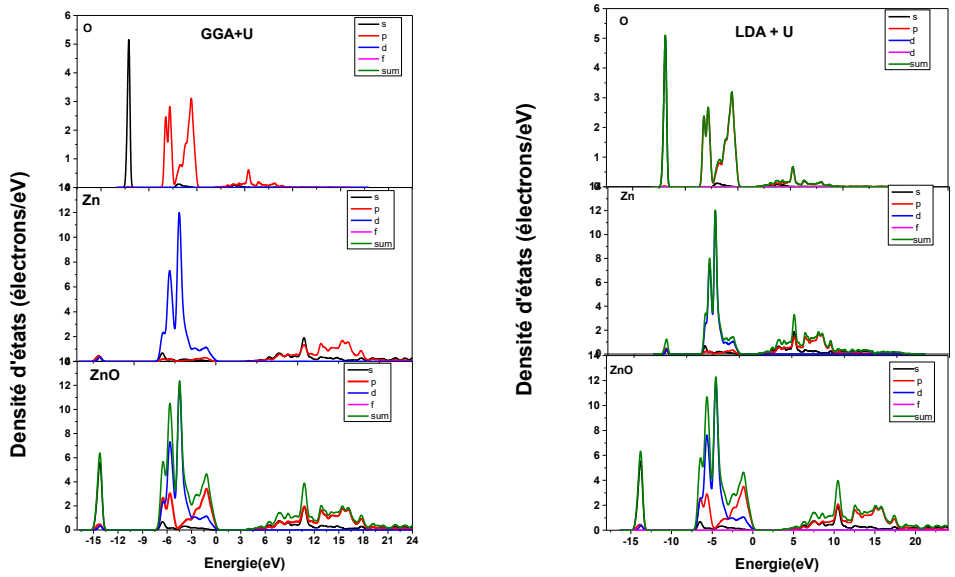


Figure 3.4 : PDOS (partial density of states) de l'oxyde de Zinc ZnO par l'approximation de GGA-PBE +U (à gauche) et par l'approximation de LDA+U (à droite).

D'après la **Figure 3.4,** le haut de la bande de valence est dominé par les états 2p de l'oxygène et les états 3d du zinc avec une hybridation des deux états, alors que la région comprise entre -17 eV et –13 eV est dominé par les états s de l'oxygène avec une faible contribution des états p du zinc. Concernant la bande de conduction, cette région est constituée principalement par les états s et p du zinc et les états p pour l'oxygène.

c. Population de Mulliken et la densité de charge :

L'analyse de la population de Mulliken révèle que l'atome d'oxygène porte une charge négative de -0.95 e, ce qui indique un transfert de charge des électrons de l'atome de zinc vers l'oxygène, confirmant ainsi le caractère ionique partiel de la liaison dans le composé ZnO.

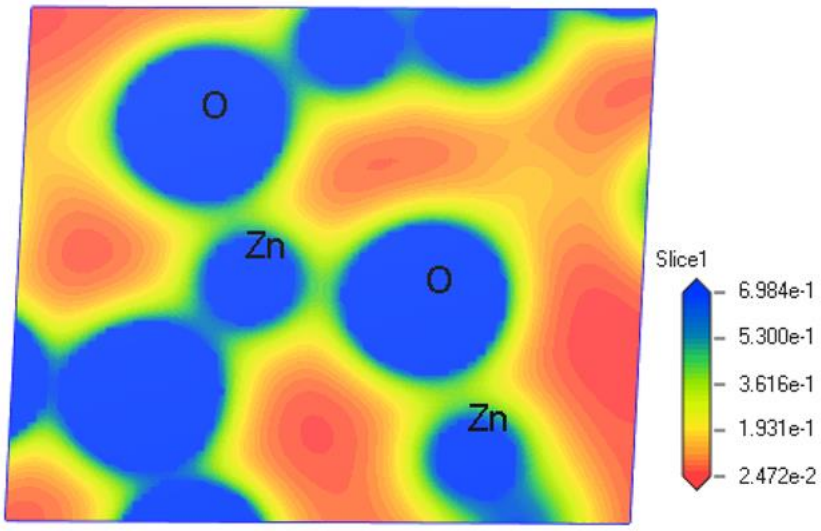


Figure 3.5 : Densité de charge de ZnO par l'approximation GGA

3.3.2 Energie de coupure E_{cutoff} et échantillonnage en points K :

Deux paramètres essentiels déterminent la qualité et la précision d'un calcul ab initio : l'énergie de coupure E_{cutoff} qui définit la taille de la base d'ondes planes, et le nombre de points-k dans l'espace réciproque, qui régit la finesse de l'échantillonnage de la zone de Brillouin. L'optimisation de l'énergie de coupure pour le ZnO, illustrée dans la figue 3.6, a conduit à une valeur optimale de E_{cutoff}= 500eV. L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été effectué à l'aide de la méthode de maillage de Monkhorst-Pack, qui permet de sélectionner judicieusement une grille de points-k dans l'espace réciproque. L'analyse de la variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points-k (

Figure 3.6 indique qu'une convergence satisfaisante est atteinte pour une grille de 6×6×5. Ces deux valeurs de E_{cutoff}=500eV et Npoints-k =6×6×5 sont suffisant pour avoir de bons résultats dans un temps du calcul raisonnable et une précision satisfaisante.

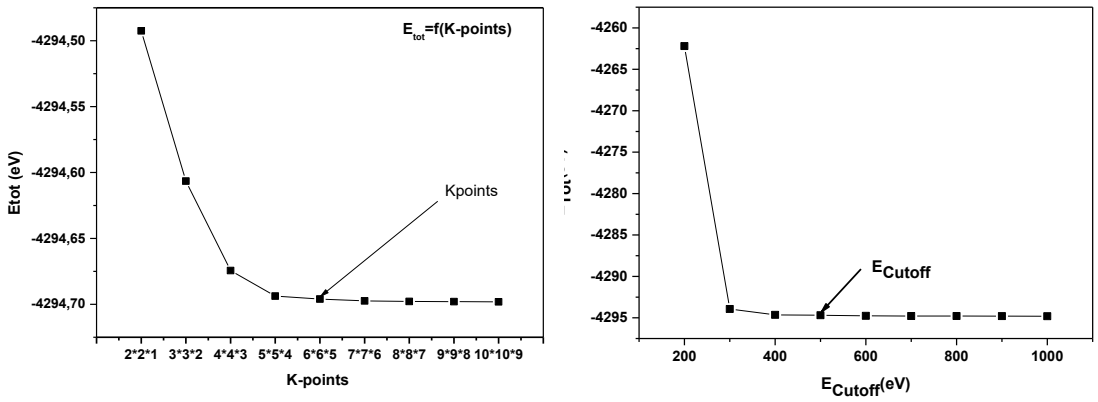


Figure 3.6 : Variations de l'énergie totale E_{tot} du ZnO en fonction l'énergie de coupure E_{cutoff} (à droite) et en fonction du nombre de points-k (à gauche).

3.3.3 Propriétés structurales de l'oxyde de zinc ZnO :

L'oxyde de zinc, de symbole chimique ZnO, est un semi-conducteur du gap direct de largeur Eg=3.4 eV à 0 K. Il cristallise selon une structure hexagonale de type "wurtzite", (Figure). Le paramètre de maille expérimental est égal à : a=b=3.25 Å et c=5.213 Å et le groupe de symétrie d'espace est P63mc (N°186). L'objectif de cette section est de comparer les propriétés physiques du l'oxyde de zinc aux résultats expérimentaux afin de valider la méthode de calcul utilisée. L'optimisation géométrique joue un rôle clé dans l'étude des propriétés structurales, car elle permet de déterminer avec précision les paramètres structuraux des matériaux. Dans cette étude, les résultats de l'optimisation géométrique du ZnO à 0 GPa et 0 K, obtenus à l'aide de la méthode GGA-PBE, sont présentés dans le **Figure 3.7**, **Tableau 3-3**. Ces résultats sont comparés aux valeurs expérimentales ainsi qu'à celles issues d'autres calculs théoriques, afin de valider la fiabilité de la méthode de calcul utilisée.

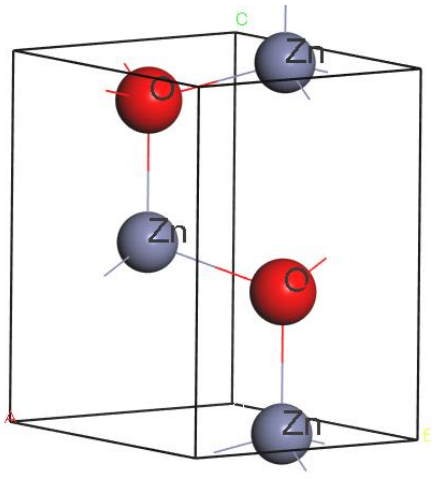


Figure 3.7 : la structure cristalline de ZnO.

Tableau 3-3: Les paramètres structuraux (a, c) calculés et expérimentaux.

		Nos résultats (GGA-PBE)	**Résultats Expérimentale**	**D'autres calculs**
Paramètre de maille en (Å)	**a =b**	3.286384	3.2498 **[12]**	3.2841 [**13**]
	c	5.300586	5.2066 **[12]**	5.2960 **[13]**
	c/a	1.61	1.60	1.61
	α=β=	90°	90°	90°
	γ=	**120°**	**120°**	**120°**
Longueur de liaison Zn-O (A°)	**$d_{O\text{-}Zn}$**	2.0008	1.9767 **[14]**	2.004 **[15]**

En comparant nos résultats avec ceux donnés par l'expérience et trouvés par d'autres méthodes du calcul, nous constatons globalement qu'il y a un très bon accord entre nos valeurs du paramètre structuraux obtenues et celles des autres travaux. D'autre part nous avons utilisé la structure optimisée obtenu par calcule DFT pour déterminer le spectre de diffraction des rayons X (DRX) déterminé à l'aide du logiciel VESTA **[16]** afin de le comparé à celui de l'expérimentale (Voir la **Figure 3.8**). Nous constatons globalement qu'il y a une très bonne concordance entre notre spectre et celui de l'expérimentale, notamment par l'apparition du pic intense correspondant au plan (100), (002) ainsi que (101).

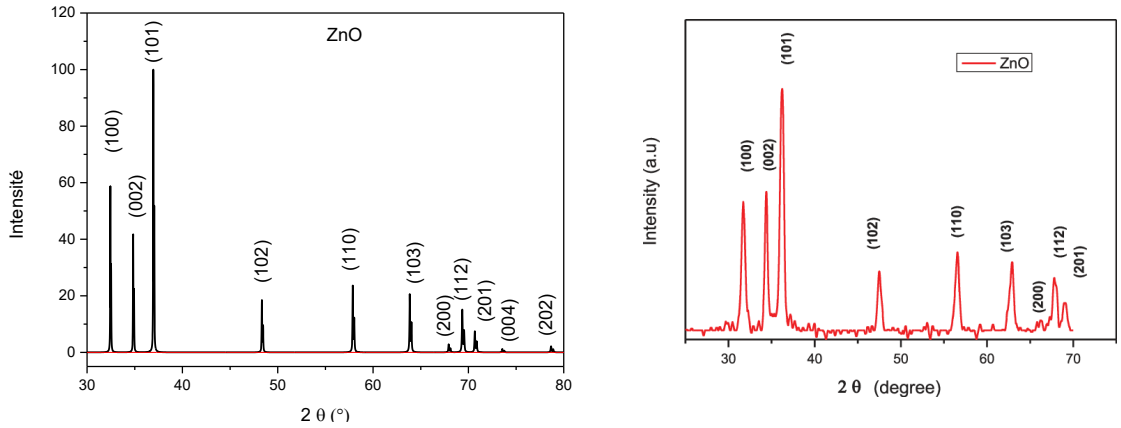


Figure 3.8 : Les spectres de diffraction des rayons x de l'oxide de zinc ZnO pur obtenu par calcul (à droite) et expérimentale **[17]**(à gauche).

3.4 L'oxyde de Cuivre pur (CuO et Cu_2O):

On rappelle que les mêmes conditions de calcul appliquées dans la section précédente sont adoptées dans cette section dont la configuration électronique de valence considérée dans le calcul pseudo potentiel est :

[He] $2s^2$ $2p^4$ pour l'oxygène (O) et [Ar] $3d^{10}$ $4s^1$ pour le Zinc (Zn).

Et de même manière que la partie précédente, nous déterminons par une optimisation l'énergie de coupure E_{cutoff} ainsi que le nombre de points-k dans l'espace réciproque, de manière à établir un compromis entre la précision et le temps de calcul.

L'énergie de coupure et le nombre de points-k obtenues, minimisant l'énergie totale, sont fixé à E_{cutoff} = 1300 eV et K_{points}=6*7*6 Pour le CuO ainsi que E_{cutoff} = 440 eV et K_{points}=4*4*4 pour le Cu_2O. Ces deux valeurs sont estimées suffisantes pour garantir de bons résultats avec un temps de calcul raisonnable et une précision satisfaisante.

3.4.1 Propriétés structurales de l'oxyde de Cuivre CuO :

L'oxyde de cuivre peut cristalliser selon plusieurs structures, mais notre étude portera principalement sur la phase monoclinique et cubique, intéressante pour notre étude portera sur les nano composite.

La phase monoclinique de l'oxyde cuivrique (CuO), de symétrie **C2/c (N°15),** représente la forme stable dans les conditions ambiantes. Dans cette structure, chaque atome de cuivre occupant un site tétraédrique est entouré de quatre atomes d'oxygène **Figure 3.9.** Cette structure est bien détaillée en chapitre 01.

D'autre part l'oxyde cuivreux (Cu_2O) cristallise dans une structure cubique avec un paramètre de maille de 4,2696 Å **[18]**, Son groupe d'espace est **Pn3m (N°224).** Dans cette structure les atomes d'oxygène forment un réseau cubique centré, quant aux atomes de cuivre forment réseau cubique toutes faces centrés **Figure 3.**9.

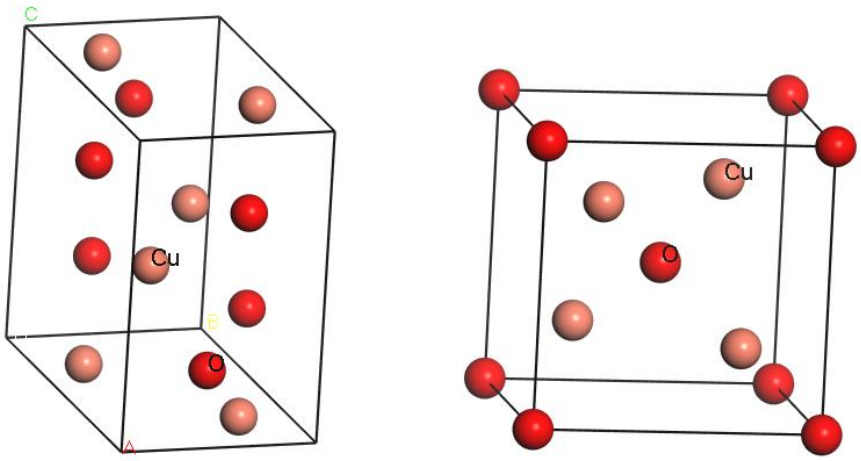


Figure 3.9 : Structure cristallin de de l'oxyde cuivrique (CuO) (à gauche). et de l'oxyde cuivreux (Cu_2O) (à droite).

L'optimisation géométrique des deux phases de l'oxyde de cuivre à 0 GPa et 0 K, obtenus à l'aide de la méthode GGA-PBE et LDA, sont présentés dans le **Tableau 3-4** . Ces résultats sont comparés aux valeurs expérimentales ainsi qu'à celles issues d'autres calculs théoriques, afin de valider la fiabilité de la méthode de calcul utilisée.

En confrontant nos résultats aux données expérimentales et à celles issues d'autres approches théoriques, nous observons une concordance satisfaisante, notamment pour les paramètres structuraux et les distances de liaison.

D'autre part nous avons utilisé la structure optimisée obtenu par calcule DFT pour déterminer le spectre de diffraction des rayons X (DRX) déterminé à l'aide du logiciel VESTA afin de le comparé à celui de l'expérimentale **[19]**. Nous constatons globalement qu'il y a une très bonne concordance entre notre spectre et celui de l'expérimentale, notamment par l'apparition du pic intense correspondant au plan (110), (002) et (111) pour CuO (**Figure 3.10**) ainsi qu'au plan (111) (200) et (220) (Voir la **Figure 3.11**).

Tableau 3-4: Les paramètre structuraux calculées et expérimentales de l'oxyde de zinc. Les paramètres structuraux (a, c) calculés et expérimentaux.

Structure			**Nos résultats**		**Résultats Expériment aux**		**D'autres calculs**	
			GGA-PBE	**LDA**				
Oxyde cuivrique (CuO)	**Paramètre de maille en (Å)**	**a**	4.318090	4.230423	4,685	Réf **[20]**	4.6837	Réf **[21]**
		b	3.975953	3.788148	3,426		3.4226	
		c	5.195198	5.090932	5,130		5.1288	
		α=β=	90	90	90		90	
		γ=	89.940307	89.995726	99.54		99.50	
	Longueur de liaison (Å)	**d_{Cu-O}**	1.9596	1.90656	1.96	Réf **[22]**	1.96	Réf **[23]**
		d_{Cu-Cu}	2.93488	2.83930	2.62		2.62	
		d_{O-O}	2.93488	2.83930	2.90		2.90	
	Volume de la maille ($Å^3$)		89.19	81.585	81.08		81.08	
Oxyde cuivreux (Cu_2O)	**Paramètre de maille en (Å)**	**a =b=c**	4.29	4.16	4.245	Réf **[24]**	4.269	Réf **[25]**
		α=β=γ	90	90	90		90	
	Longueur de liaison (Å)	**d_{Cu-O}**	1.86	1.80	1.85	Réf **[22]**	1.849	
		d_{Cu-Cu}	3.03	2.94	3.02		3.012	
		d_{O-O}	3.72	3.61	3.68		3.68	
	Volume de la maille ($Å^3$)		79.45	72.50	77.83	Réf **[25]**	77.83	

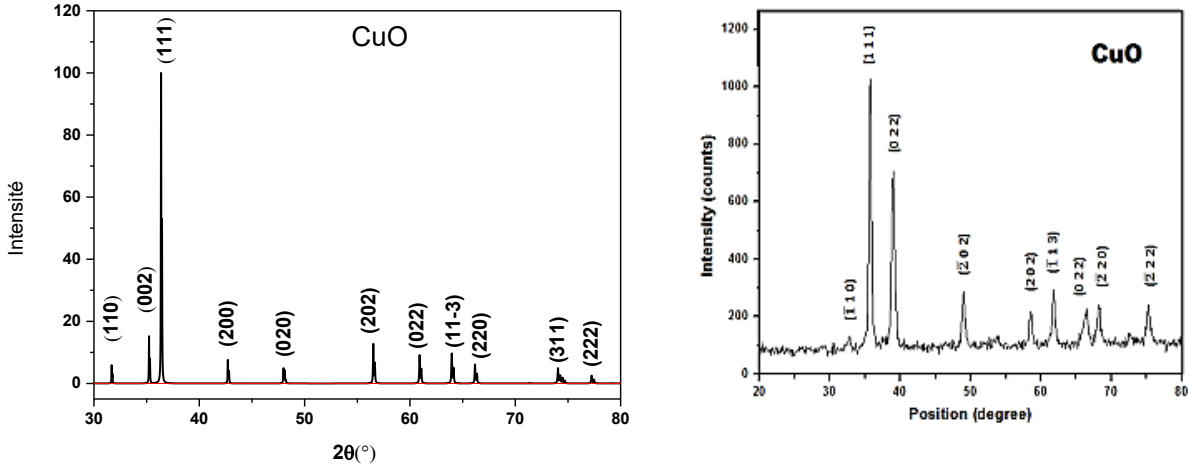


Figure 3.10 : Les spectres de diffraction des rayons x de l'oxyde de Cuivre pur obtenu par calcul (à droite) et expérimentale **[26]** (à gauche).

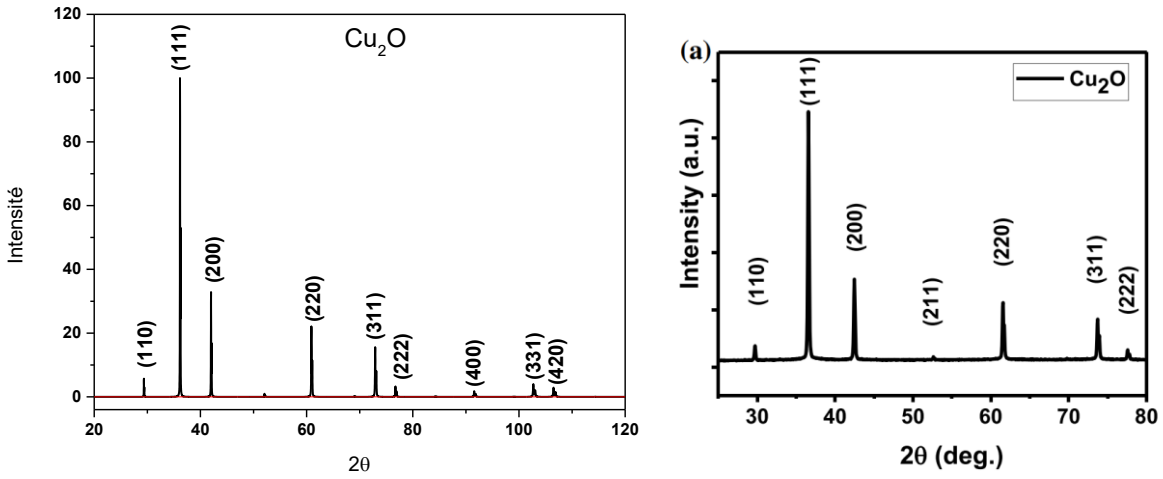


Figure 3.11 : Les spectres de diffraction des rayons x de Cu_2O pur obtenu par calcul (à gauche) et expérimentale (à droite) **[27]**

3.4.2 Propriétés électroniques de l'oxyde de cuivre :

Pour étudier les propriétés électroniques de l'oxyde de cuivre nous avons calculé la structure de bande d'énergie dans l'espèce réciproque pour les deux structures et cela à pression nulle suivant les directions de haute symétrie de la zone de Brouillon irréductible.

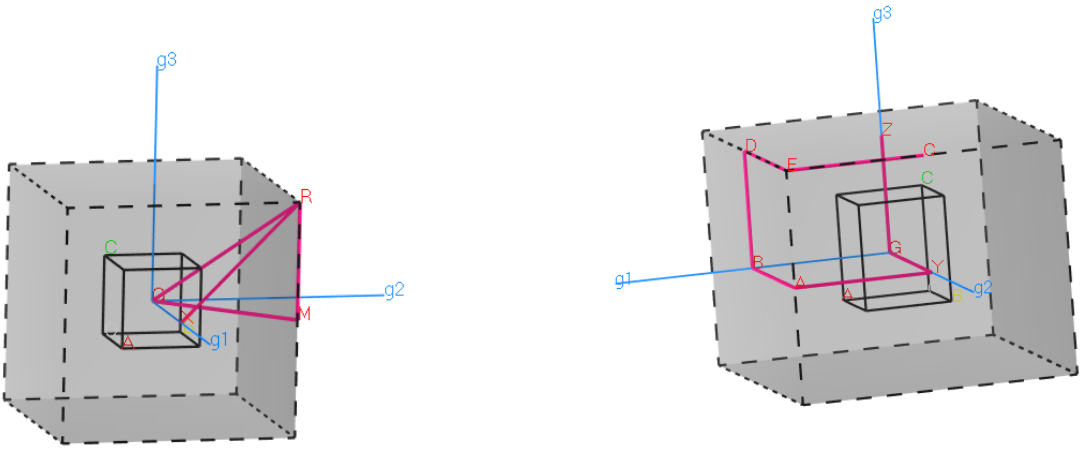


Figure 3.12: Première zone du Brillouin du réseau réciproque de l'oxyde cuivrique (CuO) (à droite) ainsi que l'oxyde cuivreux (Cu_2O) (à gauche). Les principaux points de haute symétrie ainsi que les directions caractéristiques de la zone de Brillouin irréductible sont indiqués.

a. Structure de bande d'énergie :

La structure de bande d'énergie calculée à l'aide des méthodes GGA-PBE et LDA **(Figure 3.13),** pour la structure optimisée du CuO, révèle un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction, indiquant un comportement métallique du matériau. Ce résultat est en contradiction avec les données expérimentales, qui montrent que l'oxyde de cuivre présente un caractère semi-conducteur. Cette divergence met en évidence les limites des approches GGA et LDA pour décrire correctement les fortes interactions coulombiennes entre les électrons dans le CuO, comme cela a déjà été souligné dans la littérature **[28].**

Comme cela a été fait pour l'oxyde de zinc, l'application de la correction de Hubbard s'avère nécessaire afin de mieux prendre en compte les fortes interactions électron-électron

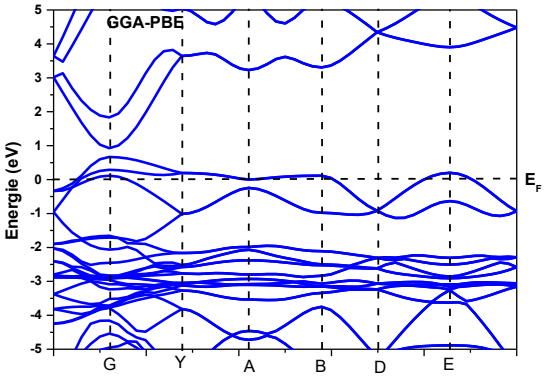


Figure 3.13 : Structure des bandes d'énergie du CuO calculée par GGA-PBE

De manière semblable à la section précédente, l'utilisation de la méthode GGA+U nécessite une optimisation des paramètres de Hubbard, $U_{d,Cu}$ et $U_{p,O}$, appliqués respectivement à l'état d du cuivre et à l'état p de l'oxygène. L'optimisation que nous avons réalisée nous a conduits à fixer la valeur de $U_{d,Cu}$ à 9.5 eV et celle de $U_{p,O}$ à 8 eV. Ces valeurs ont été choisies de manière à reproduire la valeur du gap énergétique proche de celui observé expérimentalement, et seront utilisées pour l'ensemble des calculs présentés dans ce travail.

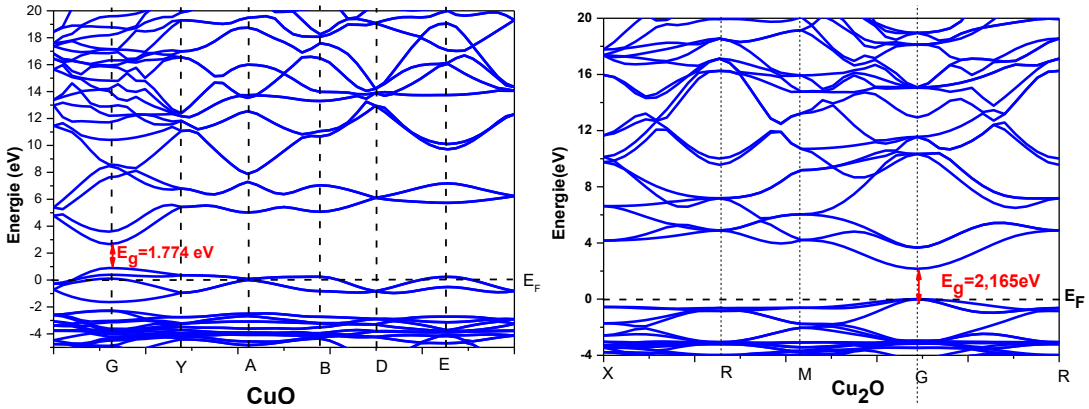


Figure 3.14 : Structure des bandes d'énergie calculée par la méthode (GGA-PBE) +U pour les structures cristallines de CuO et Cu_2O.

La structure de bande calculée par la méthode et GGA + U (**Figure 3.14**) montre un caractère semi-conducteur, marqué par l'apparition d'une bande interdite pour les deux phases de l'oxyde de cuivre. L'introduction du potentiel Hubbard a permis de corriger les limitations observées avec les approches GGA et la LDA. Les valeurs du gap obtenues sont de l'ordre de Eg = 1,77 eV pour CuO et de 2,16 eV pour Cu_2O, en bon accord avec les données

expérimentales, qui se situent entre 1 et 1,9 eV pour CuO, et entre 2 et 2,2 eV pour CuO_2 (**Tableau 3-5**).

Tableau 3-5 : Energies de gap en (eV) calculées comparées aux valeurs expérimentales et à d'autres calculs théoriques antérieurs.

Structure	**Nos résultats E_g (eV)**		**Autre calcul E_g (eV)**		**Expérimentale E_g (eV)**
	GGA-PBE	(GGA-PBE)+U	GGA	LDA	
Oxyde cuivrique (CuO)	Caractère métallique	1.77	Caractère métallique **[29]**	1.0 **[30]**	1.2 à 1.9 **[30]**
Oxyde cuivreux (Cu_2O)	0.506	2.16	0.50 **[31]**	/	1.91–2.12 **[32]**

b. Densité d'états :

A partir de la courbe de la densité d'états totale et partielle de l'oxyde de cuivre (La figure **Figure 3.15)** calculer par la méthode GGA+U, on peut distinguer plusieurs régions :

- La région qui représente le haut de la bande de valence située entre -2 eV et 0eV) est principalement composée des états 2p de l'oxygène et des états 3d du cuivre, témoignant d'une forte hybridation entre ces deux types d'orbitales.
- La région localisée entre -10 eV et -2 eV, est dominée par les états d du cuivre avec une contribution moindre des états p de l'oxygène.
- La région comprise entre -20 eV et –15 eV, est constitué des états s de l'oxygène.
- Enfin, la région qui représente le bas de la bande de conduction est formé principalement par les états s et p du cuivre ainsi que les états p pour l'oxygène.

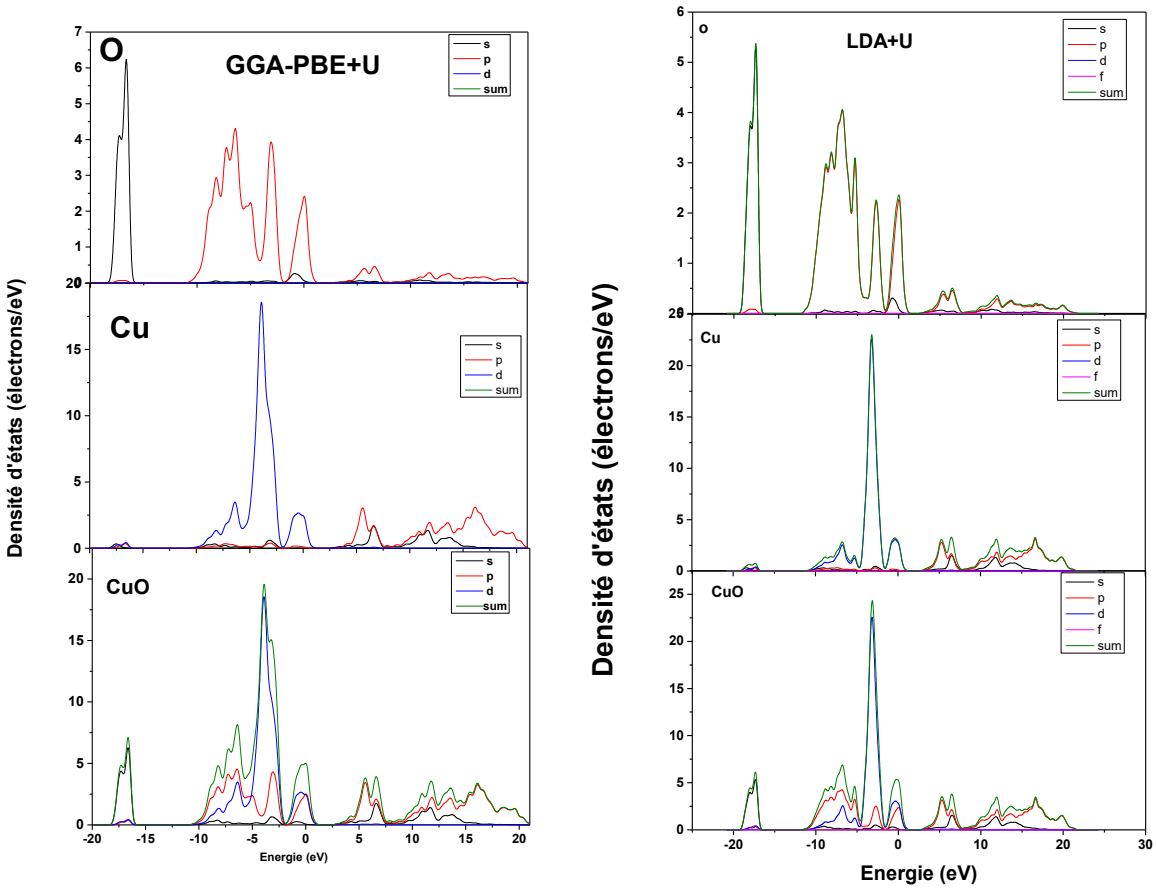


Figure 3.15 : Densité d'états totale et projetée de l'oxyde de cuivre CuO obtenu par l'approximation de GGA-PBE +U à gauche et par l'approximation de LDA+U à droite avec la correction Hubbard.

c. Analyse de la densité de charge :

L'analyse de la population de Mulliken révèle que l'atome d'oxygène porte une charge négative de -0.714 e, ce qui indique un transfert de charge des électrons de l'atome de cuivre vers l'oxygène. Ce résultat confirme ainsi le caractère majoritairement ionique de la liaison dans le composé CuO. Dans le cas de la structure Cu_2O, l'atome d'oxygène porte une charge négative de -0.799 e, tandis que l'atome de cuivre porte une charge négative de +0.4 e. Ces résultats, issus de l'analyse des propriétés électroniques, permettent de conclure que les liaisons chimiques dans les deux structures sont essentiellement de nature ionique, bien qu'un faible caractère covalent existe.

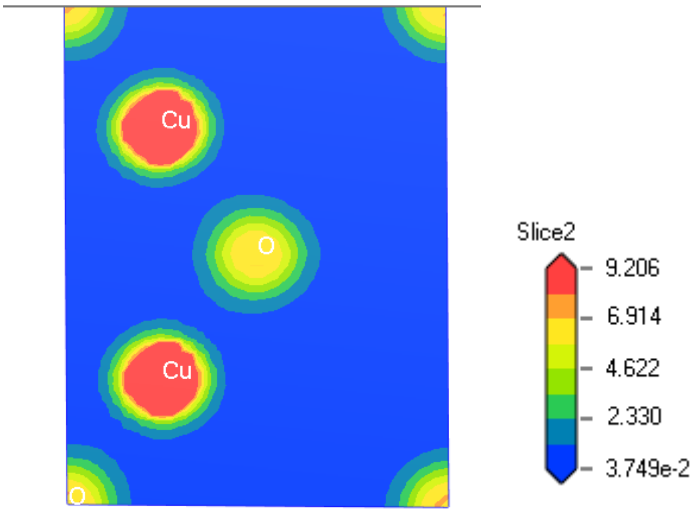


Figure 3.16 : Densité de charge de Cu_2O par GGA

3.5 Le composite CuO/ ZnO :

Le présent travail a pour objectif d'étudier des composites CuO/ZnO à travers l'analyse de la variation de leurs propriétés structurales, électroniques et optiques. Ces propriétés sont comparées à celles des matériaux purs (CuO et ZnO pris séparément), dans le but de mieux comprendre l'effet de l'interaction CuO-ZnO et de rapprocher nos résultats obtenus, par calcul DFT, de ceux trouver expérimentalement.

Il est important de souligner que plusieurs études expérimentales ont déjà porté sur les nanocomposites CuO-ZnO, notamment celle publiée par l'équipe de recherche du Centre de Recherche en Technologies des Semi-conducteurs pour l'Énergétique (CRTSE) sous la direction de Mr Gabouze Nourredine, à laquelle ont contribué notre promotrice et notre co-promotrice **[1].** Cette étude révèle une structure hétérojonction en couches du nanocomposite CuO-ZnO, caractérisée par la coexistence de deux phases : une phase hexagonale correspondant au ZnO et une phase monoclinique, voire cubique, correspondant à l'oxyde de cuivre.

Pour concevoir les structures composites, nous avons adopté trois approches distinctes d'incorporation du cuivre :

1. La première méthode consiste à générer des structures de type $Cu_xZn_yO_z$ par substitution partielle du cuivre dans le réseau cristallin du ZnO. Cette stratégie permet d'explorer différentes compositions (0 % (ZnO pur), 25 %, 50 %, 75 % et 100 % de Cu) afin d'étudier l'effet du rapport Cu/Zn sur la stabilité et les propriétés du composite. Les

structures cristallographiques associées, à savoir **$CuZn_3O_4$**, **$Cu_2Zn_2O_4$ ($CuZnO_2$)** et **Cu_3ZnO_4**, ont été sélectionnées sur la base de références bibliographiques **[33]**. Après calcul des énergies de formation, la structure **$CuZnO_2$** (structure 01), correspondant à une substitution de 50% (CuO/ZnO est de 50%), a été identifiée comme la plus stable à 0GPa. Cette dernière a donc été retenue pour la suite de l'étude.

2. La deuxième approche repose sur l'utilisation d'une supercellule hexagonale (1×1×3) du ZnO, dans laquelle le cuivre est introduit par substitution ciblée. Cela permet de former une hétérostructure intégrée CuO/ZnO tout en maintenant un rapport Cu/Zn équivalent à celui de la structure **$Cu_2Zn_2O_4$** (50 %), afin de faciliter la comparaison entre les deux modèles. Ce travail s'inscrit dans la continuité d'une étude antérieure menée par notre co-promotrice, dans laquelle une supercellule (1×1×2) avait été utilisée pour explorer les propriétés vibrationnelles du système **[34]**.
3. Enfin, la troisième approche repose sur la modélisation d'une hétérojonction CuO/ZnO construite à partir de deux couches distinctes, l'une constituée de ZnO et l'autre de CuO, ce qui permet de simuler l'interface CuO/ZnO entre les deux phases et de l'analyser.

3.5.1 Propriété structurale du composite CuO/ZnO

Structure 01 :

Cette structure $CuZnO_2$ est obtenue par substitution de l'atome de zinc par des atomes de cuivre. L'optimisation géométrique donne une structure monoclinique, de symétrie C2/m (N°12), dans laquelle les atomes de cuivre occupent les sommets ainsi que deux centres de faces, ceux du zinc occupent quatre centres de faces tandis que les atomes d'oxygène se trouvent au milieu des arrêtes ainsi qu'au centre de la maille (voir

Figure3.17 a).

Les résultats de l'optimisation géométrique de cette structure à 0 GPa et 0 K, obtenus à l'aide de la méthode (GGA-PBE)+U, sont présentés dans le **tableau 3-6**. Les calculs ont été réalisés en utilisant les conditions de calcul optimisés et sélectionnés dans la section précédente.

Structure 02 :

Cette structure $CuZnO_2$ est réalisée à partir d'une supercellule hexagonale (1×1×3) du ZnO. Le paramètre de maille est fixé initialement à la valeur expérimentale du bulk de 5.3*Å soit 15,9Å

pour la supercellule dans la direction de z. Le cuivre est introduit par substitution ciblée de façon de former une hétérostructure de CuO/ZnO tout en maintenant un nombre d'atome Cu égale à celui du Zn et moitie à celui du nombre d'oxygène. La supercellule créée (1*1*3) représentée en figure b, permet de modéliser la structure de l'interface CuO/ZnO à partir de la supercellule.

La périodicité infinie du cristal est assurée par les conditions de périodicité de Block et l'optimisation géométrique est réalisée en utilisant la méthode (GGA-BPE).

Les résultats de l'optimisation géométrique montrent la transformation de la maille du système hexagonal à une maille du système tétragonal ce qui a réduit également la symétrie en passant du groupe d'espace du système hexagonal (N°.186) au groupe d'espace P3m1 (N°.156) du système trigonal (Voir le **Tableau 3-6)**.

Structure 03 :

Cette structure est une modélisation d'une hétérojonction CuO/ZnO, construite à partir de deux réseaux cristallins structures distinctes, l'une constituée de ZnO et l'autre de Cu_2O, ce qui permet de simuler et d'analyse l'interface CuO/ZnO entre les deux phases.

La supercellule de ZnO est formée à partir d'une supercellule de (4*4*1), correspondant a des dimensions de (13.12*13.12*5.3) Å, tandis que celle du Cu_2O est formée par une supercellule de (3*3*1) soit (12.72*12.72*5.3) Å. Ce choix est justifié vue la compatibilité des paramètres de maille des deux réseaux : ZnO hexagonal (a_{ZnO} =(3.28*4) Å) et Cu_2O cubique (a_{Cu2O} = (4.24*3) Å). La superposition des deux structures suivant l'axe Z dans ce choix entraine un désaccord paramétrique de l'ordre de 3% (

Figure3.17Figure 3.17 c).

On note que le taux de désaccord paramétrique entre deux réseaux est calculé à partir de la formule suivante **[35]** : $\sigma = (a_1 - a_2)/ a_1$.

Cette valeur confirme la stabilité de la structure, ou la condition de stabilité est définie par $\sigma <$ 5 % . Les résultats du composite sont présentés dans le Tableau 3.6**.**

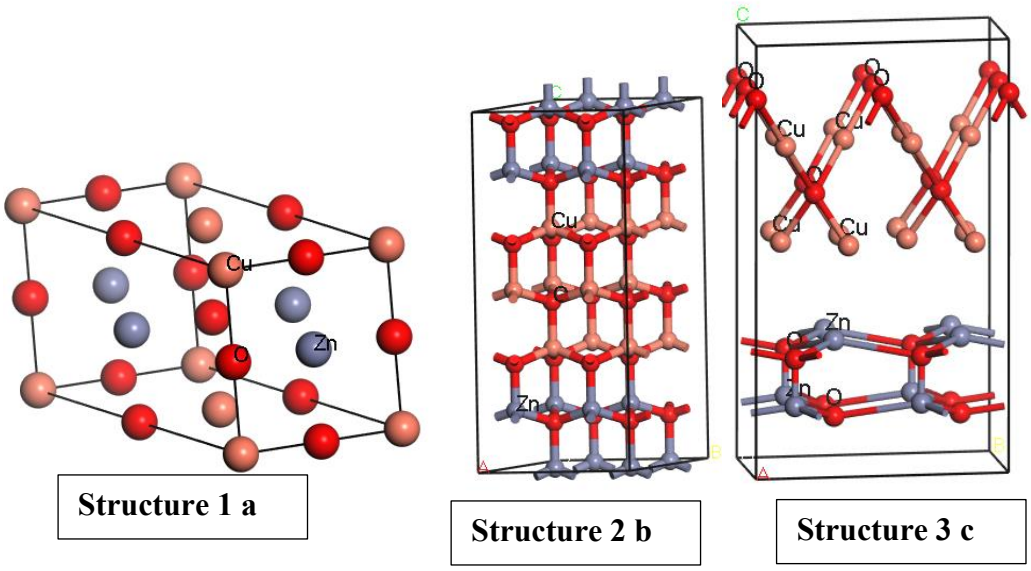


Figure3.17 : Structures géométriques réalisées pour incorporation du cuivre (CuO/ZnO).

Les résultats de la variation des paramètres structuraux (les paramètres de maille A, B et C) des différentes structures à pression et température nulle sont représentés sur le **Tableau 3-6**. Nos calculs montrent :

En comparant au ZnO pur, que l'incorporation du cuivre a induit une légère augmentation du paramètre de maille c, parallèle à z, tandis que les paramètres a et b présentent une légère diminution **(Tableau 3-6).** Ce qui confirme que lors de l'incorporation du cuivre, l'oxyde de zinc ne subit pas une distorsion importante dans son réseau.

D'autre part, on observe également une faible réduction de la distance interatomique (longueur de la liaison) $\mathbf{d_{Zn-O}}$ et $\mathbf{d_{Cu-O}}$, par rapport au distances obtenues pour les deux structures prie séparément. Ce résultat s'explique du fait que le rayon du cuivre ionique (Cu^{2+} =0.73 Å) est très proche de celui du Zinc (Zn^{2+} =0.74 Å), ce qui réduit les contraintes interne et conduit à ces faibles modifications du réseau cristallin. Ce résultat est en accord avec celui trouvé par Zhanhong Ma **[36]**, ainsi que d'autres travaux.

Tableau 3-6 : Les paramètre structuraux calculées et optimisées du composite CuO/ZnO.

Structure	**Méthode**	**Paramètre de maille en (Å)**						**Distance de liaison (Å)**	
		a	**b**	**c**	**α**	**β**	**γ**	**d_{Cu-O}**	**d_{O-Zn}**
ZnO pur	**Nos résultats**	3.41	3.41	5.46	90	90	**120**	/	**2.07**
CuO pur	**Nos résultats**	4.31	3.97	5.19	90	89.94	**90**	1.9	/
Cu_2O pur	**Nos résultats**	4.29	4.29	4.29	90	90	**90**	1.8	/
Structure 01	**Nos résultats**	11.20	3.89	4.13	90°	89°.90	**90**	1.94	**1.94**
	Autres **résultats [37]**	**9.91**	**2.87**	**5.46**	**90.**	**93.1**		**1.98**	**2.09**
Structure 02	**Nos résultats**	**3.21**	**3.21**	**5.38**	**90**	**90**	**120**	**1.87**	**1.97**
	Autres **Résultats B3LYP [34]**	**3.42**	**3.24**	**5.47**	**90**	**90**	**120**	**1.97**	**1.98**
Structure 03	**Nos résultats**	**4.52**	**3.27**	**11.1**				**1.84**	**1.88**
	Autres LDA**[38]**	3.08	**3.08**	**9.48**				/	/
	GGA [38]	**3.19**	**3.19**	**9.7**					
	Autres **Résultats**	**3.27 [36]**	**3.27**	**5.25**				**1.93 [39]**	1.91 **[39]**
	Autres **Résultats**	**3.25**	**3.25**	**5.22**					

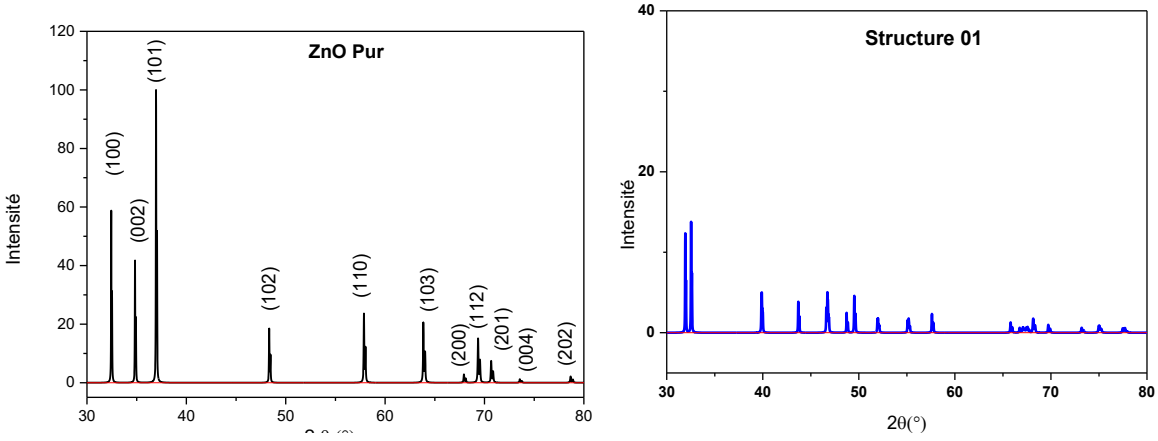
Il est à noter que le calcul de l'énergie de formation des trois structures optimisées, réalisé à partir de la relation suivante **[40]** :

$$E_{Formation}(Cu_xZn_yO_z) = E_{Tot}(\text{Structure}) - (xE_{Tot}(Cu) + yE_{Tot}(Zn) + E_{Tot}(O))$$

a conduit à des valeurs d'énergie négatives : environ –28 eV pour la structure 01, –46 eV pour la structure 02 et –30 eV pour la structure 03. Ces résultats indiquent que l'ensemble des configurations étudiées sont thermodynamiquement stables, l'énergie négative traduisant une formation favorable du composite CuO/ZnO dans chacune des structures. En particulier, la structure 02 présente la plus faible énergie de formation, ce qui suggère qu'elle est la configuration la plus stable parmi les trois envisagées.

D'autre part la **Figure 3.18** représente l'ensemble des spectres de diffraction des rayons X (DRX) obtenue à l'aide du logiciel VESTA à partir des structures optimisées. On observe que les pics du spectre correspondant à la structure 01 et 03 sont différent de ceux issus de l'expérimentale ce qui indique une modification de la structure cristalline par rapport à celle du ZnO ou CuO. En revanche, le spectre de la structure 02 présente clairement des pics coïncident clairement avec les spectres expérimentaux **([41,1])** ainsi qu'avec ceux obtenus pour le ZnO et le CuO pris séparément.

Comme il apparait clairement des pics de diffraction révèlent la présence du ZnO et CuO, confirmée par les valeurs 2θ observées à 33° (002), 36 (101), 46 (102), 57° (110), 62,9° (103), 68° (112) et 69,12° (201). Ces valeurs sont extraites de la référence (carte JCPDS n° 48-1548) pour ZnO et (carte JCPDS n° 44-0706) pour CuO trouvé dans la référence **[41].**



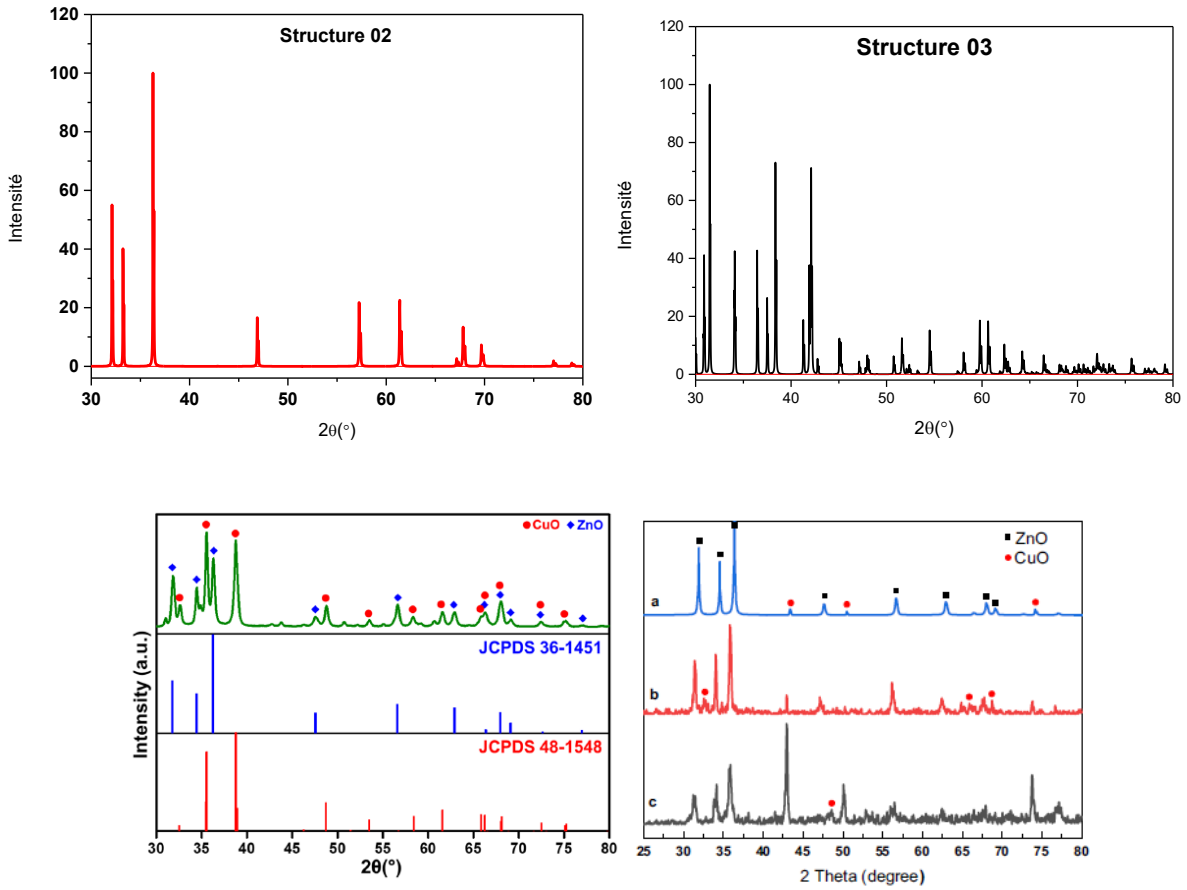


Figure 3.18 : Spectre de diffraction DRX du ZnO, structure 01, structure 02, Structure 03 ainsi que celle trouvé dans la référence **[41]** et **[1]**

3.5.2 Propriétés électroniques du composite CuO-ZnO :

a. Structure de bande d'énergie :

Dans le but d'analyser les propriétés électroniques du composite CuO-ZnO, nous avons calculé la structure de bande d'énergie dans l'espace réciproque pour les trois configurations distinctes, en utilisant la méthode (GGA-PBE)+ U, et ce à pression nulle. Les calculs ont été réalisés selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin irréductible. Le potentiel de Hubbard U a été appliqué simultanément aux orbitales d du cuivre et du zinc, ainsi qu'aux orbitales p de l'oxygène (U_{dCu}=9eV U_{dZn}=5eV U_{pO} =8eV), ce qui nous a permis d'obtenir des valeurs de gap raisonnables. Cependant, la méthode GGA-PBE seule ne permet pas de décrire avec précision la structure de bande électronique, et cela pour les trois structures étudiées, ce qui a rendu nécessaire l'introduction de la correction de Hubbard.

L'incorporation du cuivre dans la matrice de ZnO a ainsi permis de réduire significativement le gap électronique, qui passe de 3,43 eV pour le ZnO pur à des valeurs

inférieures à 2,3 eV. Cette diminution favorise l'absorption dans le domaine du visible, ce qui rend ce matériau particulièrement intéressant pour des applications photovoltaïques. Ces résultats sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles, qui situent le gap entre 1 et 1,9 eV.

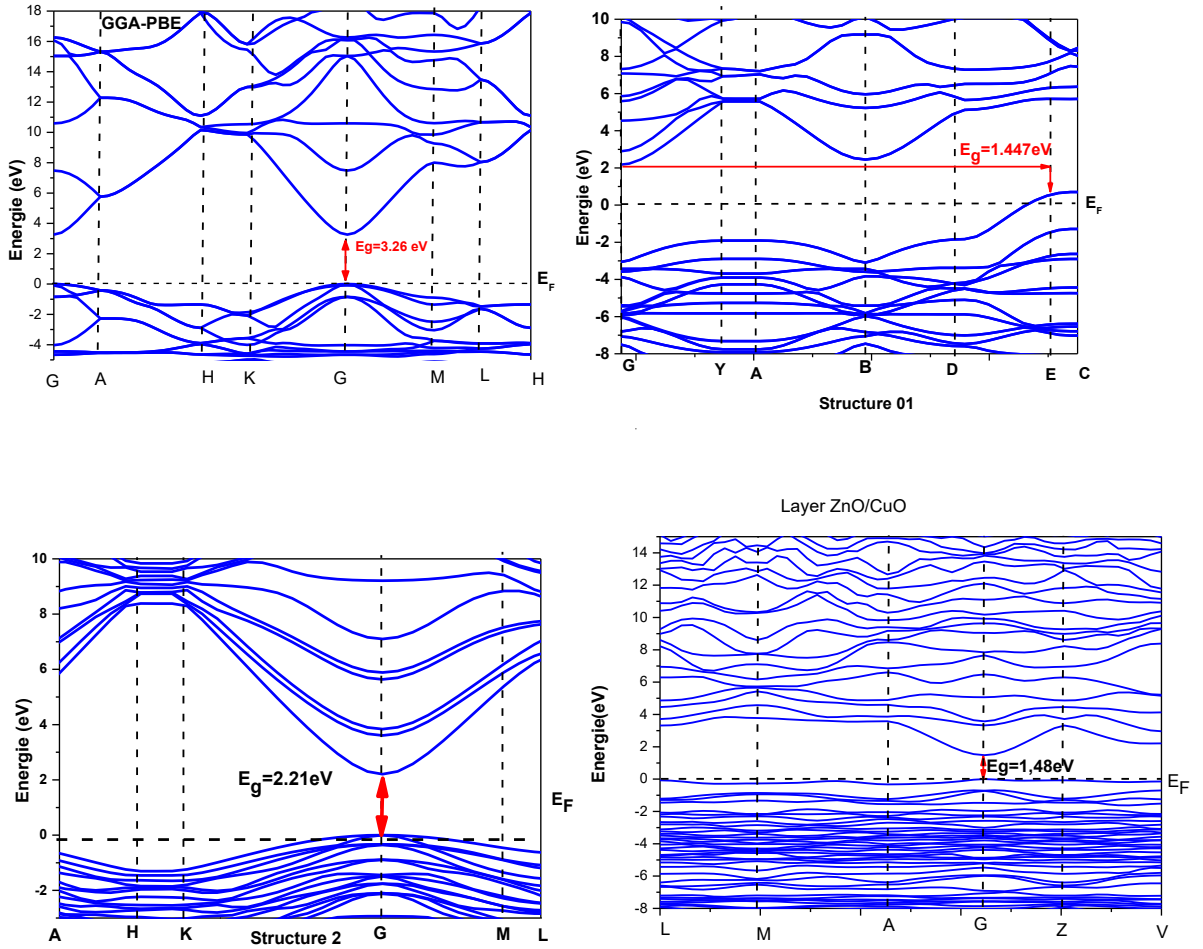


Figure 3.19 : Structure de bande d'énergie pour l'oxyde de zinc pur ainsi que les trois structures considérées dans ce travail

L'analyse des structures de bande révèle que, pour les trois configurations, les bandes de valence se situent au-dessus du niveau de Fermi (**Figure 3.19**). Cela suggère que l'incorporation du cuivre induit un comportement quasi-métallique, en accord avec les résultats rapportés dans la littérature **[7].** De plus, un niveau d'énergie localisé apparaît à proximité du niveau de Fermi, renforçant l'idée d'un état est induit par l'incorporation du Cu.

Les valeurs de gap électronique obtenues sont les suivantes (**Tableau 3-7)** :

- Structure 1 : Eg = 1.447eV, gap indirect,

- Structure 2 : Eg = 2,21 eV , gap direct.
- Structure 3 : Eg = 1.48 eV, gap direct.

Tableau 3-7 : Energies de gap en (eV) calculées comparées aux valeurs expérimentales et à d'autres calculs théoriques antérieurs.

Structure		**Nos résultats E_g (eV)**			**Autre calcul E_g (eV)**		**Expérimentale E_g (eV)**
		GGA-PBE		(GGA-PBE)+U	GGA	LDA	
Oxyde cuivrique (CuO)		Caractère métallique		1.77	Caractère métallique **[29]**	1.0 **[30]**	1.2 à 1.9 **[30]**
Oxyde cuivreux (Cu_2O)		0.506		2.16	0.50 **[31]**		2.17 **[42]**
ZnO		0.73		3.26	0.741 **[9]**	1.154 [10]	3,43 **[4]**
CuO/ ZnO	**Nos résultats E_g (eV)**	**Structure 01**	Caractère métallique	1.447	1.12 **[36]**	0.24 [38]	2.05 **[1]**
		Structure 02	Caractère métallique	2.21			
		Structure 03	Caractère métallique	1 .48			

L'introduction du cuivre dans la matrice de ZnO a ainsi permis de réduire considérablement le gap électronique, passant de 3,43 eV pour le ZnO pur à des valeurs inférieures à 2.3 eV. Cette diminution favorise l'absorption dans le domaine du visible, ce qui rend ce matériau

particulièrement intéressant pour des applications photovoltaïques. Ces résultats sont en bon accord avec les données expérimentales disponible, qui situent le gap entre 1 et 2.5 eV **[7].**

Il est également à noter que la structure 2, pour laquelle un gap de Eg = 2,21 eV a été déterminé, présente une très bonne concordance avec la valeur expérimentale (Eg = 2,05 eV) obtenue par notre équipe encadrante, qui a utilisé des proportions de Zn et Cu proches de celles considérées dans ce travail. En revanche, la structure 1 se distingue par un gap indirect, contrairement aux structures 2 et 3 qui présentent un gap direct, avantageux pour l'absorption optique.

b. Densité d'états :

L'étude de la densité d'états électronique (DOS) constitue une étape cruciale pour comprendre les propriétés électroniques du composite CuO-ZnO, notamment lors de l'incorporation du cuivre. Elle permet de caractériser le nombre d'états disponibles à chaque niveau d'énergie et joue un rôle essentiel dans l'interprétation du comportement électronique du matériau.

En complément, la densité d'états projetée (PDOS) offre une vision plus détaillée en décomposant la DOS totale selon les contributions atomiques et orbitales. Cette approche permet d'identifier les états électroniques dominants autour du niveau de Fermi et d'analyser la nature des liaisons chimiques dans le matériau.

La figure [**Figure 3.20**] illustre les densités d'états électroniques totales (TDOS) et projetées (PDOS) pour les trois structures considérées dans ce travail.

La comparaison avec la densité d'états partielle du ZnO pur met en évidence plusieurs points importants :

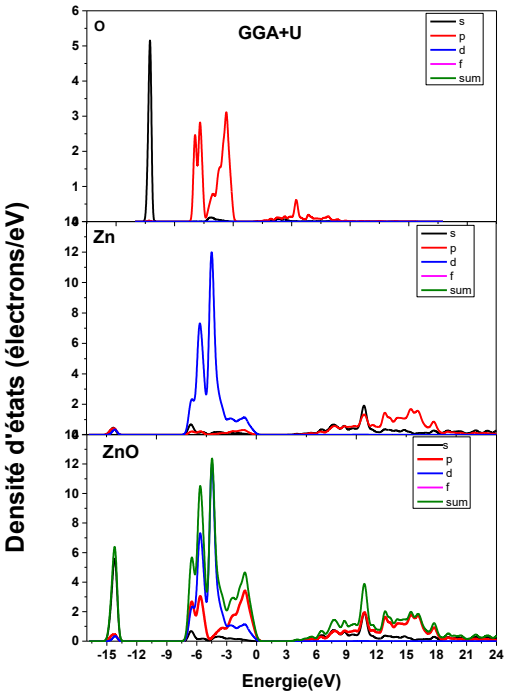
1. Réduction du gap : L'introduction du cuivre provoque un déplacement du sommet de la bande de valence vers des énergies plus élevées et un abaissement du bas de la bande de conduction ce qui conduit à un rétrécissement notable de la bande interdite, en accord avec les résultats obtenus dans la structure de bande.

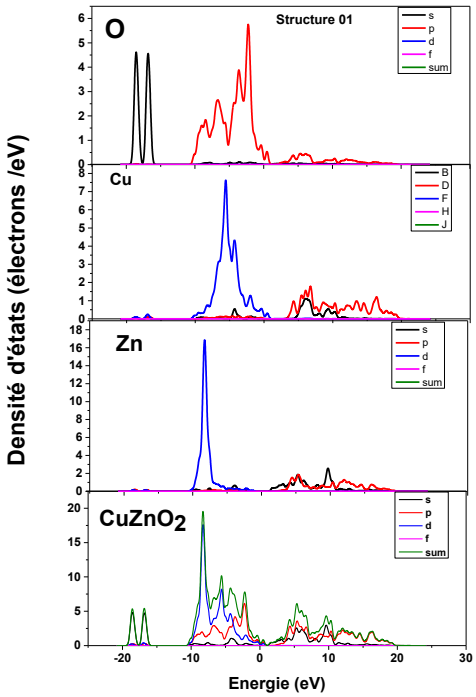
2. Dans les trois structures, on observe que le niveau de Fermi pénètre dans la bande de valence. Ce phénomène est généralement interprété dans la littérature comme une conséquence du fait que le cuivre possède un électron de valence de moins que le zinc. Ainsi, l'incorporation par le cuivre introduit des trous dans la bande de valence, conférant au matériau un caractère de type p.

3. États dominants dans la bande de valence : L'analyse du PDOS révèle que les états O-2s, O-2p, Cu-3d et Zn-3d sont prédominants dans la bande de valence. Ce mélange d'orbitales met en évidence une forte hybridation entre l'oxygène et les atomes de cuivre et de zinc, particulièrement au sommet de la bande de valence.

4. Composition de la bande de conduction : Le bas de la bande de conduction est principalement constitué des états s et p de l'oxygène, ainsi que des états s et p du zinc et du cuivre. Cette distribution suggère une participation active de ces orbitales à la transition électronique.

5. Rôle du Cu-3d et O-2p : Pour les structures 2 et 3, la contribution des orbitales Cu-3d au sommet de la bande de valence devient significative, surpassant même celle des états O-2p et Cu-3p. Cela marque une évolution importante par rapport au ZnO pur, où les états O-2p dominent. Cette modification entraîne un renforcement de l'interaction de répulsion p–d (p–d répulsion), ce qui contribue à l'élévation du sommet de la bande de valence et, par conséquent, à la réduction du gap. En revanche, pour la structure 1, ce sont les états O-2p qui restent majoritaires au sommet de la bande de valence.





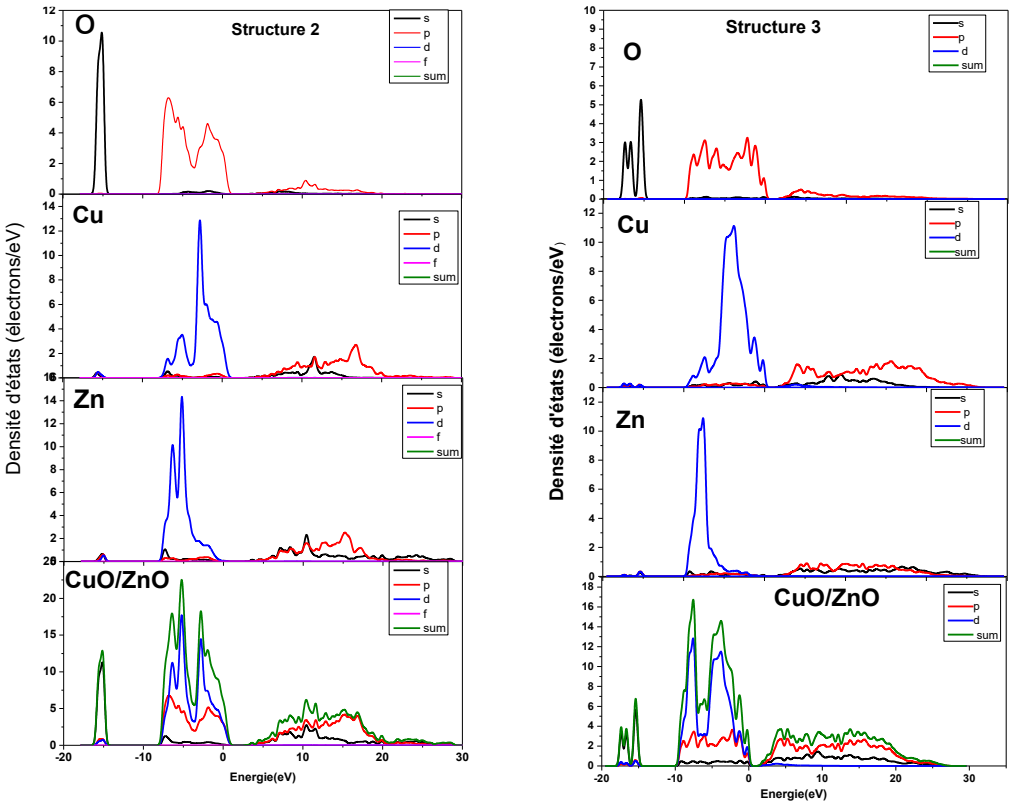


Figure 3.20 : Densités d'états électroniques totales (TDOS) et projetées (PDOS) pour l'oxyde de zinc pur ainsi que les trois structures considérées dans ce travail.

c. Population de Mulliken :

L'analyse de la population de Mulliken permet de mieux comprendre la répartition électronique au sein des structures étudiées. Dans les trois configurations du composite CuO/ZnO, il est observé que les atomes d'oxygène portent systématiquement une charge négative, ce qui est conforme à leur rôle d'accepteur d'électrons dans les liaisons chimiques. Les valeurs calculées de cette charge varient selon la structure : –0,84 e, –0,71 e et –0,83 e (où *e* désigne la charge élémentaire), respectivement pour les structures 01, 02 et 03.

Ce transfert de charge vers l'oxygène provient des atomes de zinc et de cuivre, qui adoptent des charges positives dans toutes les configurations : d'environ +0,92 e pour le zinc, et +0,64 e pour le cuivre. Ces résultats traduisent un transfert électronique net des cations métalliques vers l'anion O, indiquant la nature iono-covalente des liaisons Zn–O et Cu–O.

Comparativement au ZnO pur, où le transfert de charge est principalement concentré entre les paires Zn–O, les composites CuO–ZnO présentent une nouvelle répartition de charge impliquant à la fois les liaisons Zn–O et Cu–O. L'introduction du cuivre modifie à la fois

l'intensité et la direction des transferts de charge, entraînant une redistribution électronique significative.

Cette modification affecte directement les propriétés électroniques des structures, telles que la densité d'états et la structure de bande et la valeur du gap, comme cela a été montré dans les résultats précédents.

Ainsi, les résultats obtenus confirment que le cuivre joue un rôle important dans la modification des propriétés électroniques du ZnO. Ce qui rend le composite CuO–ZnO intéressant pour diverses applications, notamment dans les domaines de l'énergie (batteries, et photovoltaïque).

3.5.3 Propriétés optiques du composite CuO-ZnO:

Dans les solides, les propriétés optiques constituent un outil essentiel pour l'analyse et la compréhension des propriétés électroniques des matériaux. Elles résultent de l'interaction des ondes électromagnétiques avec la matière, à travers divers phénomènes tels que l'absorption, la transmission, la réfraction, la diffusion et l'émission de lumière.

Dans cette section, nous présentons et discutons les propriétés optiques de l'oxyde de zinc pur, ainsi que celles des composites CuO-ZnO, obtenues à partir de trois configurations structurales distinctes, calculées selon la méthode (GGA-PBE)+U. Ces calculs ont été réalisés en complément de notre étude afin de mieux comprendre les modifications des propriétés optiques induites par l'incorporation du cuivre sur les caractéristiques optiques du ZnO, notamment dans le cadre de la formation du composite CuO-ZnO.

a. Spectre d'absorption optique du ZnO pur :

Le spectre d'absorption optique du ZnO pur, représenté en fonction de l'énergie des photons incidents et de leur longueur d'onde, révèle que le coefficient d'absorption devient significatif pour des longueurs d'onde inférieures à 390 nm, soit des énergies supérieures à environ 3,18 eV (**Figure 3.22**). Cette valeur, appelée seuil d'absorption, correspond à l'énergie minimale nécessaire pour exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, comme le confirme les résultats obtenus dans l'analyse de la structure de bande.

Le ZnO apparaît ainsi comme un matériau transparent dans le domaine visible (400–790 nm), où le coefficient d'absorption reste faible ou négligable, en accord avec les données expérimentales rapportées dans la littérature. Par ailleurs, on observe que le coefficient d'absorption augmente rapidement avec la diminution de la longueur d'onde, et plusieurs pics

d'absorption prononcés apparaissent dans l'intervalle 0–400 nm correspond à des transitions électroniques. Le pic correspond au maximum d'absorption est atteint autour de 16 eV (soit 74 nm), traduisant une forte interaction avec les photons de haute énergie. Au-delà de cette valeur, le coefficient d'absorption décroît progressivement avec l'augmentation de la longueur d'onde.

b. Spectre d'absorption optique du composite CuO/ ZnO :

L'analyse des spectres d'absorption des trois structures (**Figure 3.21**) met en évidence une différence notable dans le comportement optique de la structure 01 par rapport aux structures 02 et 03, ce qui semble en contradiction avec les résultats expérimentaux de photoluminescence.

Pour la structure 02, l'incorporation du cuivre induit un déplacement du seuil d'absorption vers des longueurs d'onde plus élevées, c'est-à-dire vers des énergies plus faibles, traduisant un décalage vers le rouge (red-shift). Ce phénomène peut être expliqué par des transitions électroniques au centre de la zone de Brillouin, comme observé dans l'analyse de la structure de bande, ainsi que par le la pénétration du niveau de Fermi à l'intérieur de la bande de valence, confirmé par les résultats du DOS et PDOS. Cela favorise l'apparition de trous dans la bande de valence, conférant au matériau un comportement de type p.

En parallèle, le maximum d'absorption subit également un décalage, passant de 74 nm pour le ZnO pur à 85,3 nm pour le composite CuO-ZnO correspondant à la structure 02.

Un comportement similaire est observé pour la structure 03, où un décalage vers le rouge du spectre d'absorption est également présent. Toutefois, dans ce cas, l'absorption n'est pas répartie sur l'ensemble du domaine visible, et une zone d'absorption quasi nulle au-delà de 700 nm est observée, ce qui contredit les résultats expérimentaux.

Ce résultat est confirmé par les mesures de photoluminescence réalisées expérimentalement par l'équipe encadrante (voir **Figure 3.22**), lesquelles mettent en évidence un décalage du pic d'émission vers les basses énergies, traduisant un red-shift. Ce phénomène est particulièrement bien reproduit par la structure 02, en comparaison avec les structures 01 et 03, conduisant à une meilleure corrélation entre les données théoriques et expérimentales.

En résumé, l'incorporation du cuivre dans la matrice de ZnO entraîne une augmentation de l'absorption dans le domaine du visible, ce qui améliore l'efficacité de la photoluminescence, élargit la plage de réponse spectrale du matériau, et renforce ainsi son potentiel pour les applications en conversion et en valorisation de l'énergie solaire.

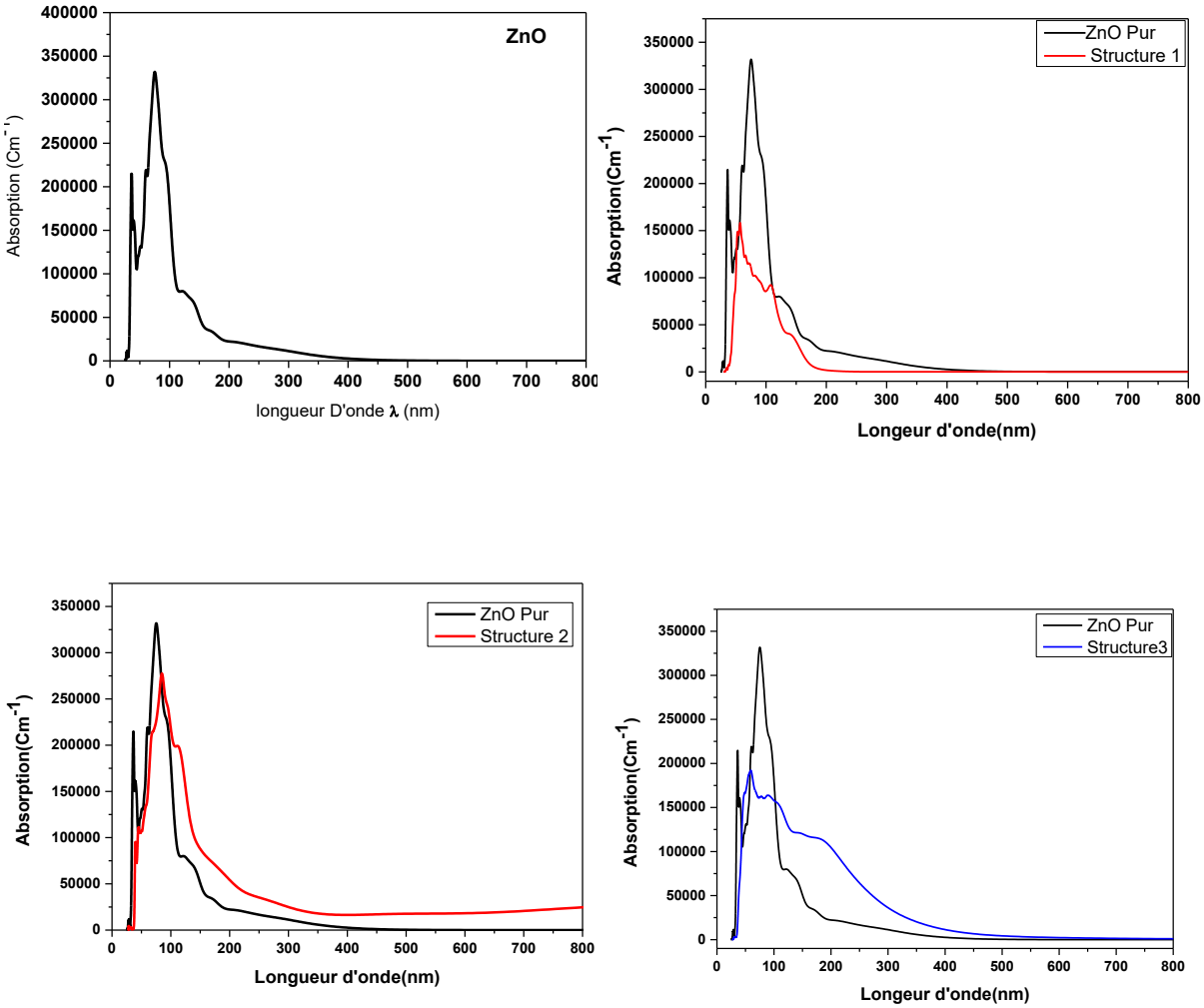


Figure 3.21 : Coefficient d'absorption α (cm^{-1}) pour l'oxyde de zinc pur comparé à celui des trois structures composites CuO/ZnO étudiées dans ce travail.

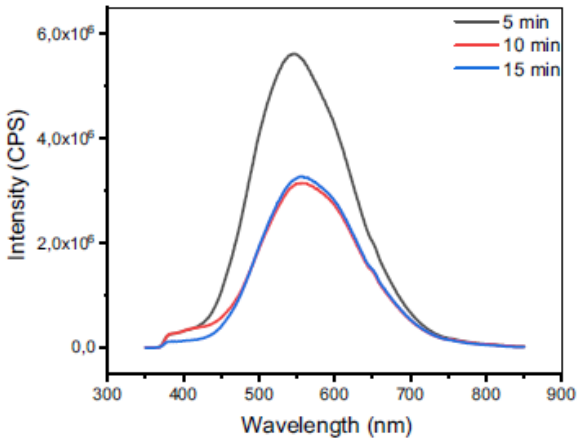


Figure 3.22 : Spectre de la photoluminescence du composé CuO/ZnO **[1]**

Référence :

[1] Ouir, S., Lachenani, H., Boudeffar, F., Bouaoua, A., Cheraga, H., Zermane, F., ... & Gabouze, N. (2023). Structural, morphological and optical characterization of CuO/ZnO nanocomposite films. Applied Physics A, 129(1), 10. https://doi.org/10.1007/s00339-022-06277-

[2] Clark, S. J., Segall, M. D., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Probert, M. I., Refson, K., & Payne, M. C. (2005). First principles methods using CASTEP. Zeitschrift für kristallographie-crystalline materials, 220(5-6), 567-570.

[3] Head, J. D., & Zerner, M. C. (1985). A Broyden—Fletcher—Goldfarb—Shanno optimization procedure for molecular geometries. Chemical physics letters, 122(3), 264-270.

[4] Zehani, E. (2015). Etude du dopage dans les nanofils d'oxyde de zinc (Doctoral dissertation, Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines).

[5] Harun, K., Salleh, N. A., Deghfel, B., Yaakob, M. K., & Mohamad, A. A. (2020). DFT+ U calculations for electronic, structural, and optical properties of ZnO wurtzite structure: A review. Results in Physics, 16, 102829.

[6] Goh, E. S., Mah, J. W., & Yoon, T. L. (2017). Effects of Hubbard term correction on the structural parameters and electronic properties of wurtzite ZnO. Computational Materials Science, 138, 111-116.

[7] Nesa, M., Momin, M. A., Sharmin, M., & Bhuiyan, A. H. (2020). Structural, optical and electronic properties of CuO and Zn doped CuO: DFT based First-principles calculations. Chemical Physics, 528, 110536.

[8] Ali, A. (2023). Hubbard model calculations for zinc oxide semiconductor. University Of Thi-Qar Journal Of Science, 10(1), 101-106.

[9] Xia, C., Wang, F., & Hu, C. (2014). Theoretical and experimental studies on electronic structure and optical properties of Cu-doped ZnO. Journal of alloys and compounds, 589, 604-608. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.066

[10] Yaakob, M. K., Hussin, N. H., Taib, M. F. M., Kudin, T. I. T., Hassan, O. H., Ali, A. M. M., & Yahya, M. Z. A. (2014). First principles LDA+ U calculations for ZnO materials. Integrated Ferroelectrics, 155(1), 15-22.

[11] Mang, A., & Reimann, K. (1995). Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure. Solid state communications, 94(4), 251-254.

[12] Desgreniers, S. (1998). High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters. Physical Review B, 58(21), 14102. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.14102

[13] Duong, Q. V. (2024). Investigation of structural and electronic properties of ZnO using first principle calculations. HPU2 Journal of Science: Natural Sciences and Technology, 3(1), 78-87.

[14] Bindu, P., & Thomas, S. (2014). Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis. Journal of Theoretical and Applied Physics, 8, 123-134.

[15] Yao, G. Y., Fan, G. H., Zhao, F., Ma, J. H., Chen, J., Zheng, S. W., ... & Zhang, T. (2012). In assisted realization of p-type C-doped ZnO: A first-principles study. Physica B: Condensed Matter, 407(17), 3539-3542.

[16] Momma, K., & Izumi, F. (2008). VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. Applied Crystallography, 41(3), 653-658.

[17] Zidi, Z., Ltifi, M., Ayadi, Z. B., Mir, L. E., & Nóvoa, X. R. (2020). Effect of nano-ZnO on mechanical and thermal properties of geopolymer. Journal of Asian Ceramic Societies, 8(1), 1-9.

[18] Zervos, M., Paschos, I., Savvidis, P., Florini, N., Koutsokostas, K., Komninou, P., ... & Marinakis, S. (2025). High crystal quality and purity Cu 2 O by consecutive in situ annealing and thermal oxidation of Cu under H 2 and O 2 at elevated temperatures. CrystEngComm, 27(13), 1977-1985.

[19] Zidi, Z., Ltifi, M., Ayadi, Z. B., Mir, L. E., & Nóvoa, X. R. (2020). Effect of nano-ZnO on mechanical and thermal properties of geopolymer. Journal of Asian Ceramic Societies, 8(1), 1-9.

[20] Hanan, A. B. S. I. K. E. (2019). Etude théorique et expérimentale des propriétés électroniques optiques et thermoélectriques d'oxyde de cuivre CuO.

[21] Ching, W. Y., Xu, Y. N., & Wong, K. W. (1989). Ground-state and optical properties of Cu 2 O and CuO crystals. Physical Review B, 40(11), 7684.DOI:https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.7684

[22] Bacha, R., & Chaieb, A. La synthèse des nano particules de CuO avec la méthode de précipitation sol_ gel.

[23] Rahmoune, M., & Chaim, N. (2020**).** Étude ab initio du dopage de CuO par des éléments non métalliques [Mémoire de master, Université Saad Dahleb Blida 1].

[24] Liu, N. N., Sun, J. L., & Wu, D. (2011). Elastic constants and thermodynamic properties of Cu, Cu2O and CuO from first-principles calculations. Advanced Materials Research, 335, 328-332.

[25] Bouderbala, I. Y. (2019). Fabrication des homo-jonctions np d'oxyde de cuivre pour des applications aux photovoltaïques et à l'optoélectronique (Doctoral dissertation).

[26] Ashok, C. H., Rao, K. V., & Chakra, C. S. (2014). Structural analysis of CuO nanomaterials prepared by novel microwave assisted method. Journal of Atoms and Molecules, 4(5), 803-806.

[27] Saad, N. A., Dar, M. H., Ramya, E., Naraharisetty, S. R. G., & Narayana Rao, D. (2019). Saturable and reverse saturable absorption of a Cu2O–Ag nanoheterostructure. Journal of Materials Science, 54(1), 188-199. DOI: 10.1007/s10853-018-2811-5

[28] Ahmad, F., Agusta, M. K., & Dipojono, H. K. (2016, August). Electronic and optical properties of CuO based on DFT+ U and GW approximation. In Journal of Physics: Conference Series (Vol. 739, No. 1, p. 012040). IOP Publishing.

[29] Himmetoglu, B., Wentzcovitch, R. M., & Cococcioni, M. (2011). First-principles study of electronic and structural properties of CuO. Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics, 84(11), 115108.

[30] Oison, V., Ouali, H., Lambert-Mauriat, C., & Freyss, M. (2014). Experimental and ab initio study of the O3 detection at the CuO (111) surface. Surface science, 622, 44-50..

[31] Nolan, M., & Elliott, S. D. (2006). The p-type conduction mechanism in Cu 2 O: a first principles study. Physical Chemistry Chemical Physics, 8(45), 5350-5358.

[32] Trinkler, L., Dai, D., Chang, L., Chou, M. M. C., Wu, T. Y., Gabrusenoks, J., ... & Nedzinskas, R. (2023). Luminescence properties of epitaxial Cu2O thin films electrodeposited on metallic substrates and Cu2O single crystals. Materials, 16(12), 4349.

[33] Chen, J., Liang, M., Cao, B., Yang, M., Chen, S., Zhang, M., ... & Tian, F. (2024). Structure and properties of CuO–ZnO alloys under high pressure: A density functional theory study. Physica B: Condensed Matter, 676, 415660.

[34] Kerboubi, F. (2022). Etude des propriétés structurelles, électroniques et vibrationnelles du ZnO et du composite ZnO - CuO [Mémoire de master, Université de Blida]

[35] Liu, J.; Jin, Y.; Lei, B.; Zhao, X.; Huang, Y.; Zhang, L.; Zhu, Y. “Studies on Electronic Structure and Optical properties of MoS2/X (X =WSe2, MoSe2, AlN, and ZnO) Heterojunction by First Principles. Catalysts **2024**, 14, 678

[36] Ma, Z., Ren, F., Ming, X., Long, Y., & Volinsky, A. A. (2019). Cu-doped ZnO electronic structure and optical properties studied by first-principles calculations and experiments. Materials, 12(1), 196.

[37] Kuklin, M. S., & Karttunen, A. J. (2023). Evolutionary Algorithm-Based Crystal Structure Prediction of Cu x Zn y O z Ternary Oxides. Molecules, 28(16), 5986.

[38] Zemzemi, M., & Alaya, S. (2015). First principles study of the structural and electronic properties of the ZnO/Cu 2 O Heterojunction. Materials Sciences and Applications, 6(07), 661.

[39] Bhardwaj, R., Bharti, A., Singh, J. P., Chae, K. H., & Goyal, N. (2020). Influence of Cu doping on the local electronic and magnetic properties of ZnO nanostructures. Nanoscale Advances, 2(10), 4450-4463.

[40] Iyer, S. S., & Xie, Y. H. (1993). Light emission from silicon. Science, 260(5104), 40-46.

[41] Alharbi, K. H., Alsalme, A., Aloumi, A. B. A., & Siddiqui, M. R. H. (2021). Selective Catalytic Oxidation of Toluene to Benzaldehyde: Effect of Aging Time and Calcination Temperature Using Cu x Zn y O Mixed Metal Oxide Nanoparticles. Catalysts, 11(3), 354.

[42] Werner, A., & Hochheimer, H. D. (1982). High-pressure x-ray study of Cu 2 O and Ag 2 O. Physical Review B, 25(9), 5929.

Conclusion générale

4 Conclusion générale

Ce travail a été consacré à l'étude théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques du composite CuO-ZnO, à l'aide de calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) périodique. Ce type de composite suscite un intérêt croissant dans divers domaines technologiques, notamment comme matériau d'anode pour le stockage d'énergie et dans les dispositifs photovoltaïques, en raison des propriétés complémentaires offertes par l'association du ZnO et du CuO.

Les calculs ont été réalisés à l'aide du code CASTEP, en employant la méthode des ondes planes (PW) en combinaison avec l'approche dupseudopotentiels (PP). Pour décrire les effets d'échange et de corrélation, l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) a été principalement utilisée. Afin de corriger la sous-estimation du gap énergétique caractéristique de GGA-PBE, la correction de Hubbard (GGA+U) a été appliquée.

L'objectif principal de cette étude était d'examiner les effets de l'incorporation du cuivre dans l'oxyde de zinc ZnO selon trois structures distinctes du composite CuO/ZnO. Les propriétés structurales, électroniques et optiques de ces structures ont été analysées et comparées à celles des oxydes purs (ZnO, CuO, Cu_2O), afin de mieux comprendre l'interaction entre ces composés et de rapprocher les résultats théoriques des données expérimentales disponibles.

L'optimisation géométrique a permis de confirmer que l'introduction du cuivre dans le réseau cristallin du ZnO ne provoque pas de distorsion significative. Une légère réduction des longueurs de liaison Zn–O et Cu–O a été observée, ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Le calcul des énergies de formation a révélé que les trois structures étudiées sont thermodynamiquement stables, en particulier, la deuxième structure en multicouche, présentantla plus faible énergie de formation, présentant la stabilité la plus élevée.

Par ailleurs, l'analyse de la structure de bande, effectuée à l'aide de la méthode GGA+U, montre que l'incorporation du cuivre induit une réduction significative de la bande interdite. Le gap électronique passe ainsi de 3,43 eV pour le ZnO pur à 1,447 eV, 2,21 eV et 1,48 eV respectivement pour les structures 1, 2 et 3. Ces valeurs sont cohérentes avec les mesures expérimentales, qui situent généralement le gap du composite entre 1 et 2,5 eV.

L'étude des densités d'états électroniques totale et projetée (TDOS et PDOS) montre l'influence des orbitales Cu-3d au sommet de la bande de valence. Cette contribution favorise une répulsion

p–d, responsable de l'élévation de la bande de valence et, par conséquent, de la réduction du gap énergétique.

Les propriétés optiques, étudier à partir des coefficients d'absorption, ont également été analysées. L'ajout du cuivre induit un déplacement du seuil d'absorption vers des longueurs d'onde plus élevées (red-shift), ce qui correspond à une absorption dans des plages d'énergie plus faibles (domaine du visible). Le maximum d'absorption passe ainsi de 74 nm pour le ZnO pur à 85,3 nm pour la structure 2 du composite. Ces résultats sont en parfaite concordance avec les données de photoluminescence, qui montrent également un décalage du pic d'émission vers les basses énergies.

Enfin, parmi les modèles géométriques étudiés dans ce travail, la structure 02, de type multicouche, s'est révélée la plus représentative du comportement du composite, en offrant la meilleure concordance entre les résultats théoriques et les données expérimentales.