



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique
Université Mohamed Seddik Ben Yahia - Jijel



Mémoire de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme Intitulé

Faculté des Science Exactes et Informatique

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème

Etude de l'effet du dopage sur les propriétés optiques et structurales du matériau semi-conducteur Cu_2O

Présenté par :

Bouchouia Ilhem

Boulahia Hamida

Soutenu le: 15 /07/ 2021

Devant le jury composé de :

REMACHE Wassila

Présidente

Université de Jijel

BENSAM Souad

Examinatrice

Université de Jijel

DILMI Oualid

Encadreur

Université de Jijel

FERKHI Mosbah

Co-Encadreur

Université de Jijel

Année Universitaire 2020-2021

Remerciements

الحمد لله الذي هدانا لهذا وما كنا لنهتدي لولا ان هدانا الله

À remercions spécialement notre encadreur **Dr. DILMI Oualid**, Pour son encadrement de très bonne qualité et pour l'honneur qu'il nous a donné en acceptant de diriger ce travail, nous le remercions infiniment pour son aide, pour ses conseils judicieux et ses orientations afin de mener ce travail jusqu'à la fin.

Également nos chaleureux remerciements vont au **Pr. FERKHI Mosbah**, pour son aide, ses instructions. Nous le remercions vivement pour ses encouragements illimités et sa grande compréhension.

Nous tenons à exprimer nos reconnaissances aux membres du jury : **Dr. REMACHE Wassila** et **M^{me}. BENSAM Souad**, que ont accepté de consulter la juger notre travail.

On tient à remercier aussi **M^{lle} AOUN Narimene** pour son aide au cours de la réalisation de ce travail.

Nous adressons aussi nos remerciements aux enseignants de chimie des matériaux qui nous ont bien encadrés durant la formation de master.

Nous exprimons également notre gratitude à nos collègues et amis et à toutes les personnes qui nous ont aidés pendant notre formation.

À Touts nos collègues de master 2 chimie des matériaux : **Loubna, Hanane, Houda, Nada, Amel**.



Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à **ma mère**, qui a sacrifiée sa vie afin de me réussir dans le parcours de l'enseignement, celle qui est toujours restée à mes côtés dans les moments rudes de ma vie.*

*Je dédie ce modeste travail à **mon père**, qui m'a accompagné durant les moments les plus pénibles de ce long parcours de ma formation.*

*A mes frères : **Nadji, Sami Youssef***

*Mes sœurs : **Ahlem, Nassima, Loubna***

*A mes amis : **Khalissa, Soumia, Loubna***

*A ma binôme et consœur : **Ilhem** et sa famille*

A tous ceux qui ont, contribué de loin ou de près à La réalisation de ce mémoire.

Hamida



Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à **ma mère**, qui a sacrifiée sa vie afin de me réussir dans le parcours de l'enseignement, celle qui est toujours restée à mes côtés dans les moments rudes de ma vie.*

*Je dédie ce modeste travail à **mon père**, qui m'a accompagné durant les moments les plus pénibles de ce long parcours de ma formation.*

*A mon frère : **Islem***

*Mes sœurs : **Dina, Ichrak, Manel, Soumia, chaima***

*A mes amis : **Fatima, Djalila, Nabila***

*A ma binôme et consœur : **Hamida** et sa famille*

A tous ceux qui ont, contribué de loin ou de près à La réalisation de ce mémoire.

Ilhem

Liste des tableaux

Chapitre I : Notions sur la cuprite

Tableau I.1	Liste des principaux oxydes métallique	5
Tableau I.2	Tableau récapitulatif des caractéristiques structurales principales de l'oxyde de cuivre (I)	8
Tableau I.3	Propriétés physiques de Cu_2O	10
Tableau I.4	Masse effective des porteurs libres dans le Cu_2O	11

Chapitre III : Partie expérimentale

Tableau III.1	caractéristique des produits utilisés	43
Tableau III.2	Les masses des produites avant le traitement thermique	45
Tableau III.3	Les différentes températures utilisées dans le traitement thermique.....	45

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau IV.1	Structures cristallines avec les paramètres de maille et les espaces de groupe après dopage	54
---------------------	---	----

Liste des figures

Chapitre I: Notions sur la cuprite

Figure I.1	L'oxyde de cuivre (I) Cu_2O sous forme de cuprite naturelle et sous forme de poudre	6
Figure I.2	Structure cristallographique de Cu_2O a) Sous-réseaux formés par les atomes de cuivre et d'oxygène, b) Maille élémentaire de Cu_2O	7
Figure I.3	Les différents défauts présents dans le réseau cristallin de Cu_2O	9
Figure I.4	Schémas de la structure de bande de Cu_2O	11
Figure I.5	Schéma représente le processus photo-catalytique dans un particule de Cu_2O sous illumination	13
Figure I.6	Illustrations de la génération de charges au sein d'une cellule photovoltaïque à jonction p-n sous illumination	14
Figure I.7	Schéma 3D de la structure d'une cellule solaire	15
Figure I.8	Nombre de publications concernant les travaux scientifiques sur les " Cu_2O pour les transistors" et " Cu_2O pour les cellules solaires" (selon la source Web of Science)	16
Figure.I.9	Les diverses possibilités offertes par le procédé sol-gel	17
Figure.I.10	Les étapes de synthèse par voie de Co-précipitation	18

Chapitre II : synthèse et calcul théorique

Figure II.1	Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	34
Figure II.2	Convergence de l'énergie de coupure (E_{cut})	37
Figure II.3	Le potentiel de tout-électron (ligne continues) et pseudo-électron (Ligne discontinue) et leurs fonctions correspondantes	38

Chapitre III : Partie expérimentale

Figure III.1	Montage expérimental	43
Figure III.2	Organigramme de synthèse de cuprite Cu_2O par la méthode de co-précipitation	46
Figure III.3	Principe de la spectrophotométrie UV-visible	47
Figure III.4	Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l	48
Figure III.5	Principe d'un microscope électronique à balayage (MEB)	49
Figure III.6	Diffusion de la lumière dans un milieu	50
Figure III.7	Principe de la diffusion Raman	51

Chapitre IV: Résultats et discussions

Figure IV.1	Structure cristalline de Cu_2O	53
Figure IV.2	Densités d'états électroniques totales (TDOS) de Cu_2O (a) et partielles: (b) l'oxygène, (c) le cuivre	56
Figure IV.3	Densités d'états électroniques totales des composés $\text{Cu}_{1.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}$ (a), CuAgO (b) et $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{O}$ (c)	57
Figure IV.4	Spectres d'absorption des matériaux Cu_2O (a), $\text{Cu}_{1.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}$, CuAgO (c), et $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{O}$	58
Figure VI.5	Spectres de conductivité optique de cuprite Cu_2O (a) et cuprite substituée en Ag: $\text{Cu}_{1.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}$ (b), CuAgO (c), et $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{O}$ (d)	59
Figure VI.6	L'effet du dopage (substitution) sur la structure de bande de cuprite: Cu_2O (a), $\text{Cu}_{1.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}$ (b), CuAgO (c), et $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{O}$ (d)	61
Figure VI.7	L'effet du dopage (substitution) sur le spectre DRX de cuprite: Cu_2O (a), $\text{Cu}_{1.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}$ (b), CuAgO (c), et $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{O}$ (d)	62
Figure VI.8	Spectres DRX de cuprite Cu_2O obtenu par co-précipitation pour différentes concentrations de l'agent précipitant (NH_4OH) et traité à 400°C	63

Figure VI.9 Spectres DRX de cuprite Cu_2O obtenu par co-précipitation pour une concentration de l'agent précipitant (NH_4OH) 0.5 M et traité thermiquement à différents températures	64
Figure VI.10 Spectre de transmittance UV-Visible de cuprite élaborée, avec le tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$	66

Liste des abréviations

\AA	Angstrom
Bv	Bande de valence
Bc	Bande de conduction
Cu₂O	oxyde cuivreux
CC	Cubique centrée
CFC	Cubique à face centrée
C°	dégré Celsius
CASTEP	Cambridge Sequential Total Energy Package
DFT	La théorie de densité fonctionnelle
DRX	Diffraction des rayonne X
eV	Electron Volte
e⁻	Electron
E	Potentiel
E_g	Energie de gap
E[ρ]	Energie

F	constante de Faraday
GGA	La méthode du gradient généralisé
H	Opérateur hamiltonien
h⁺	Trou
K	La conductivité thermique
LDA	L'approximation de la densité locale
LEDS	Les Diodes électro-luminiscentes
MEB	Microscopie à balayage électronique
N	Coefficient d'absorption
OTC	Oxyde transparent conducteur
PH	Potentiel à hydrogène
P$\bar{1}$3m	groupe d'espace
PDOS	Partial density of states
T	énergie cinétique
T	Temps
TDOS	Total Density of States
U	Interaction inter-particule
UV	Ultra-violet
u.a	Unités atomiques

μm	micro mètre
ψ	Longueur d'onde

Table de matières

Introduction général	1
Références bibliographiques	3

Chapitre I: Notions sur la cuprite

I.1. introduction	4
I.2. les oxydes métalliques	4
I.2.1. généralités.....	4
I.2.2. oxydes transparents conducteurs (TCO)	5
I.2.3. Les oxydes de cuivre.....	6
I.3. La cuprite Cu_2O	6
I.3.1. Présentation générale	6
I.3.2. Propriétés du Cu_2O	7
I.3.2.1. Propriétés structurale	7
I.3.2.2. Défauts d'origine dans le cristal de Cu_2O	8
I.3.2.3. Propriétés physiques de Cu_2O	10
I.3.2.4. Propriétés optique et structure de bande.....	10
I.3.2.5. Photo-activité du Cu_2O	11
I.3.2.6. Propriétés électrique et mécanisme de conduction	12
I.4. Application de l'oxyde de cuivre Cu_2O	13
I.4.1. Applications photo-catalytiques	13
I.4.2. Applications photovoltaïques	14
I.4.3. Applications dans les diodes Electro-luminescentes (LEDs)	15
I.5. Techniques d'élaboration de Cu_2O	16
I.5.1. Méthode Sol gel.....	16
I.5.2. Méthod Co-precipitation	17

I.5.3. Hydrothermal	18
I.5.4. Spray.....	19
I.5.5. Electrodeposition	19
Références bibliographiques	21

Chapitr II : Synthèse et calcule théorique

II.1. Introduction	25
II.2. Approches ab initio	25
II.2.1. Equation de Schrödinger	25
II.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer	27
II.3. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	28
II.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	29
II.3.2. Equations de Kohn et Sham	30
II.3.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	31
II.3.3.1. Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélation	32
a. L'approximation de la densité locale(LDA).....	32
b. La méthode du gradient généralisé (GGA)	33
II.3.4. Résolution des équations de Kohn-Sham	33
II.4. L'approche de l'onde plane.....	34
a. Théorème de Bloch.....	35
b. Les systèmes périodiques	35
c. Echantillonnage de la zone de Brillouin	36
d. L'énergie de coupure.....	36
II.5. L'approche du pseudo-potentiel	37
II.6. biovia matériel studio.....	38
II.7. Code CASTEP	38
II.7.1. Introduction	38
II.7.2. Technique SCF de minimisation électronique dans CASTEP	39

Références bibliographiques.....	40
----------------------------------	----

Chapitre III: Partie expérimentale

III.2. Matériel et produits chimiques utilisés	42
III.2.1. Matériel.....	42
III.2.2. Produits.....	43
III.3. Conditions expérimentales.....	44
III.4. 1. La spectrophotométrie UV/VISIBLE solide.	47
III.4.2. La diffraction des rayons X (DRX)	47
III.4.3. Le microscope électronique à balayage (MEB).....	48
III.4.4. Spectroscopie de diffusion Raman	49
III.4.5. Mesure Mott-Schottky.....	51
Références bibliographiques	52

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Introduction.....	53
IV.2. calculs théoriques.....	53
IV.2.1. Densité de l'état	55
IV.2.2. les propriétés optoélectroniques.....	57
a. L'absorption	57
b. La conductivité	58
c. La structure de bande	60
IV.2.3. les propriétés structurales.....	61
IV.3. Etudes expérimentale (DRX)	62
IV.3.1. Caractérisation structurale.....	63
IV.3.2. Caractérisation optique	65

Références bibliographique	67
Conclusion générale	68

Introduction générale



Introduction général

À l'inverse des énergies fossiles, l'énergie solaire possède plusieurs avantages que ce soit économique ou environnemental, ce qui lui vaut d'être une solution alternative et sûre aux contraintes énergétiques. L'exploitation de l'énergie solaire, nécessite un dispositif pouvant convertir l'énergie solaire en électricité appelé cellule solaire photovoltaïque. Parmi les cellules solaires les plus connues, la cellule solaire à base de matériaux semi-conducteurs. La nécessité d'une production d'énergie durable a encouragé la recherche sur une variété de matériaux et de structures photovoltaïques, en mettant davantage l'accent sur l'équilibre entre le coût et les performances.

Le Cu_2O a été considéré comme un candidat potentiellement intéressant à cet égard, il présente des propriétés optiques et électroniques exceptionnelles.

L'oxyde de cuivre (Cu_2O , oxyde cuivreux) est le premier matériau connu depuis 1917 ayant un comportement semi-conducteur grâce aux travaux de Kennard et al., [1]. L'intérêt pour le Cu_2O a été relancé par la communauté scientifique photovoltaïque en tant que matériau semi-conducteur à faible coût pour les applications aux cellules solaires [2]. Par conséquent, Plusieurs chercheurs sont intéressés aux cellules solaires à base de Cu_2O . Les différentes recherches effectuées au cours de ces années ont aidé à révéler certains mystères entourant ce matériau.

Parmi les aspects intéressants de Cu_2O est la facilité du processus de son élaboration. De plus, il est très abondant sur terre et non toxique. Il présente également plusieurs caractéristiques intéressantes pour les applications photovoltaïques : un bon coefficient d'absorption, une bonne mobilité des porteurs de charge et une longueur de diffusion des porteurs minoritaires de quelques micromètres [3]. Pour ces raisons, le Cu_2O est devenu parmi les matériaux les plus prometteurs pour la réalisation de cellules solaires à faible coût.

Le semi-conducteur Cu_2O peut être élaboré par plusieurs techniques telles que pulvérisation, dépôt chimique en phase vapeur, sol-gel, spray pyrolyse et la CBD (Dépôt en bain chimique), et co-précipitation qui est la technique utilisée dans ce travail vue sa simplicité de mise en œuvre et son faible coût.

L'enjeu principal de ce travail est l'étude de l'effet du dopage de l'oxyde de cuivre (Cu_2O) sur ses propriétés optoélectroniques et structurales dans le but d'améliorer ses performances, et plus particulièrement l'étude et comparaison des résultats de calculs

théoriques et les résultats de caractérisation expérimentale. Ce manuscrit est subdivisé en quatre chapitres et une conclusion générale:

Le premier chapitre est porté sur une revue bibliographique qui présente un aperçu sur les oxydes transparents conducteurs (TCO) d'un point de vue général. Ensuite la description de l'état de l'art sur l'oxyde de cuivre Cu_2O , ses propriétés fonctionnelles, ses domaines d'application et les différentes techniques d'élaboration de tel matériau.

Le second chapitre concerne les méthodes de calculs, les différents modèles de résolution de l'équation de Schrödinger, les approches ab initio constituant le fondement de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT, ainsi que ses principes de base comme la fonctionnelle d'échange corrélation d'énergie, les approximations généralisées, Biovia Material Studio et le code CASTEP utilisé dans les calculs.

Le troisième chapitre a pour but de décrire les techniques et les conditions expérimentales d'élaboration de cuprite Cu_2O , et les différentes techniques de caractérisation : la diffractométrie de rayons X (DRX), la spectroscopie de diffusion Raman, la spectrophotométrie UV-Visible, La microscopie électronique à balayage (MEB) et Mesure Mott-Schottky.

Dans le dernier chapitre, les résultats de nos calculs théoriques seront présentés, exploités et commentés en faisant une comparaison avec les résultats expérimentaux.

En fin, on termine par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Références

- [1] E. H. Kennard and E. O. Dieterich, “An effect of light upon the contact potential of selenium and cuprous oxide,” *Phys. Rev*, vol. 9, no. 1, pp. 58–63, 1917.
- [2] V. F. Drobny and L. Pulfrey, “Properties of reactively-sputtered copper oxide thin,” *Thin Solid Films*, vol. 61, no. 1, 89–98, 1979.
- [3] A. S. Zoolfakar, A. Rani, A. J. Morfa, S. Balendhran, A. P. O. Mullane, and K. K. Zadeh, “Enhancing the current density of electrodeposited ZnO-Cu₂O solar cells by engineering their heterointerfaces,” *J. Mater. Chem*, vol. 22, no. 40, 21767–21775, 2012.

Chapitre I



Notions sur la cuprite

I.1. Introduction

Ce chapitre vise à former la base bibliographique afin de bien comprendre le processus de synthèse de cuprite Cu_2O . Pour cette raison, avant de nous concentrer sur les Oxyde de Cuivre, nous aborderons les oxydes conducteurs transparent (TCO) dans une perspective générale. Ensuite, nous rappellerons aux gens les propriétés physicochimiques, cristallographique et optoélectroniques de cuprite Cu_2O et ses domaines d'application. Nous décrirons également les différentes Techniques d'élaboration de tel matériau.

I.2. les oxydes métalliques

I.2.1. généralités

Un métal est un corps simple, doué en général d'un éclat spécial dit métallique. Il est un bon conducteur de la chaleur et de l'électricité à la température ordinaire [1], il est malléable et ductiles, et il possède deux propriétés chimique caractéristique: la formation d'oxydes et d'hydroxydes basique lorsque le métal est au degré d'oxydation +1 ou +2 et la formation de cations simples (hydratés) en solution aqueuse [2].

La plupart des métaux réagissent avec l'oxygène. Et tout métal qui réagit au contact du dioxygène (à chaud ou à froid subit une oxydation pour devenir un oxyde métallique.



Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques (Tableau I.1). La première concerne les types p (conduction par trous). Ils sont reconnus relativement instables à cause de leur tendance à échanger des oxygènes de leur réseau facilement avec l'air. Pour autant, les types «p» sont utilisés pour certaines applications comme les capteurs d'oxygène à haute température [3-5].

La seconde famille regroupe les types « n » (conduction par électrons). Ils remplissent la majorité des applications de type capteurs de gaz, car ils sont plus stables et ont des propriétés plus favorables à la chimisorption.

Tableau I.1. Liste des principaux oxydes métalliques

Oxyde métallique de type n	Oxyde métallique de type p
SnO ₂	NiO
ZnO	CuO
TiO ₂	La ₂ O ₃
In ₂ O ₃	BaTiO ₃
Ta ₂ O ₃	Ag ₂ O

Les oxydes métalliques sont classés en deux grandes catégories: oxydes métalliques simples qui sont constitués par un atome métallique comme: SnO₂, TiO₂, SiO₂, et oxydes métalliques mixtes qui sont constitués par deux ou plusieurs atomes métalliques comme: BaTiO₃, CaTiO₃, Mg₂SiO₄...

I.2.2. Oxydes transparents conducteurs (TCO)

Il existe une famille d'oxydes, qui peuvent devenir conducteurs (type n) si elle a des électrons supplémentaires dans son réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure, soit par un dopage approprié [6]. Ces oxydes sont des composés d'oxydes conducteurs transparents (TCO). Le coût total de possession à un biais important et est en fait un semi-conducteur dégradé, ce qui signifie que le niveau de rétrécissement est proche de la bande de conduction (BC), cela signifie qu'il est bien rempli d'électrons à température ambiante, ce qui rend les TCO conducteurs. De plus, le coût total élevé de l'intervalle spécial (3-4 volts) choisit d'absorber les photons avec moins d'énergie que cette période, ce qui les rend transparents à la lumière visible. Les TCO sont des matériaux utilisés, car de nombreuses applications recherchent cette combinaison de transparence optique et de conductivité électrique, et nous avons évoqué certaines applications telles que: les écrans plats, les fenêtres antigel et les fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours, etc.). Rétroviseurs électriques, chrome, écrans de contrôle des vitres tactiles, sécurité électromagnétique, dissipation électrostatique et cellules solaires.

I.2.3. Les oxydes de cuivre

L'oxyde de cuivre (I), Cu_2O , est appelé également oxyde cuivreux ou cuprite (état naturel). Parmi les oxydes de métaux de transition, le Cu_2O a été largement étudié pour ses propriétés, son faible coût, non toxique, et son abondance sur terre car il est facile à former. Les applications actuelles de Cu_2O se concentrent principalement sur les cellules solaires, les batteries, les capteurs chimiques, la catalyse et la photo-catalyse.

I.3. La cuprite Cu_2O

I.3.1. Présentation générale

L'oxyde de cuivre (I) ou l'oxyde cuivreux Cu_2O est aussi un des principaux oxydes de Cuivre, c'est un oxyde métallique de transition stable, abondant, de faible coût et non toxique. C'est un solide qui peut apparaître jaune ou rouge, selon la taille des particules.

Il existe sous forme naturelle et minérale, la cuprite peut être préparé le plus souvent par oxydation du cuivre métallique [7].



Figure I.1. L'oxyde de cuivre (I) Cu_2O sous forme de cuprite naturelle et sous forme de poudre [7].

I.3.2. Propriétés du Cu_2O

I.3.2.1. Propriétés structurales

Cu_2O cristallise dans une structure cubique simple, qu'on peut décomposer en deux sous-réseaux: un réseau cubique à faces centrées formé par les cations Cu^+ et un réseau cubique centré formé par les anions O^{2-} . Par conséquent, les atomes de cuivre se coordonnent avec deux atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est lié à quatre atomes de cuivre.

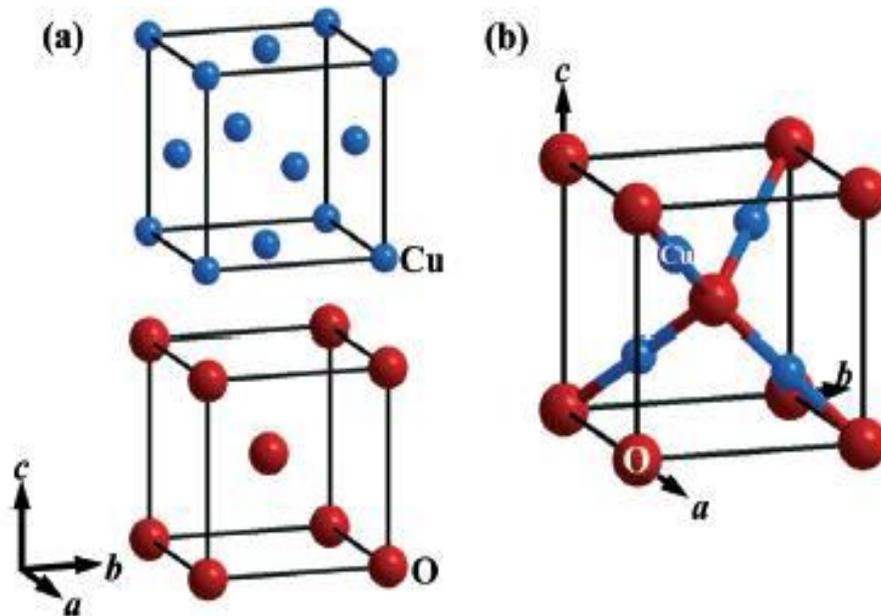


Figure I.2. Structure cristallographique de Cu_2O a) Sous-réseaux formés par les atomes de cuivre et d'oxygène, b) Maille élémentaire de Cu_2O [8].

Les principales caractéristiques structurales de l'oxyde de cuivre Cu_2O sont reportées dans le tableau suivant:

Tableau I.2. Tableau récapitulatif des caractéristiques structurales principales de l'oxyde de cuivre (I) [9][10].

Caractéristique	Valeur
Groupe d'espace	$P\bar{4}3m$
Paramétré de maille (Å^3)	$a = 4.2696$
Volume (Å^3)	77.83
Volume molaire ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	23.44
Masse Volumique	6.106
Coefficient dilation thermique (K^{-1})	2.5×10^{-6}

I.3.2.2. Défauts d'origine dans le cristal de Cu_2O

La présence de défauts dans le réseau cristallin de l'oxyde de cuivre influence considérablement sur la conduction du semi-conducteur. L'oxyde de cuivre possède différents défauts dans sa structure telle que les lacunes simples, les défauts interstitiels et les défauts anti-sites comme le montre la (Figure I.3) [11].

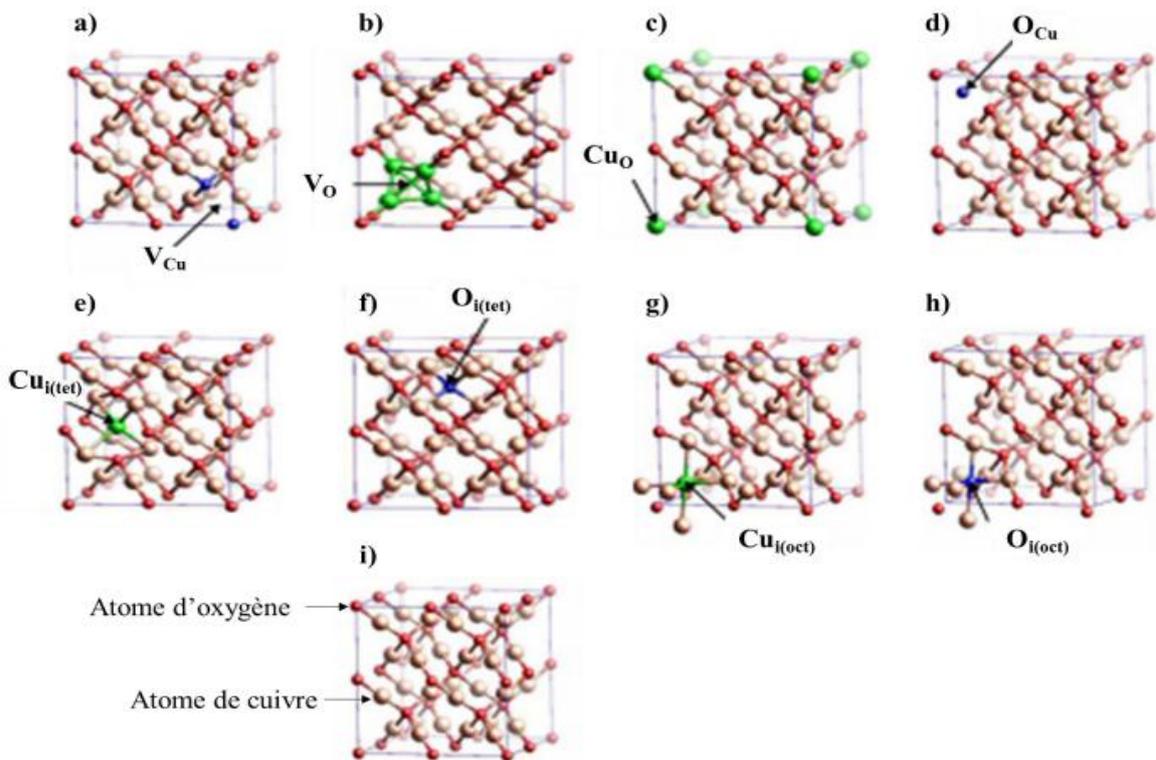


Figure I.3. Les différents défauts présents dans le réseau cristallin de Cu_2O : a) VCu , b) VO , c) CuO , d) OCu , e) $\text{Cui}(\text{tet})$, f) $\text{Oi}(\text{tet})$, g) $\text{Cui}(\text{oct})$, h) $\text{Oi}(\text{oct})$. i) Présente la stoechiométrie de 48 atome de Cu_2O [11].

- Lacune simple de cuivre VCu et d'oxygène VO : Ce défaut correspond aux sites qui deviennent inoccupés dans le réseau cristallin (Figure I.3 a, b).

- Le défaut anti-site CuO et OCu : C'est un échange de site entre les atomes de cuivre et les atomes d'oxygène (Figure I.3 c, d).

- Le cuivre interstitiel ($\text{Cui}(\text{oct})$ et $\text{Cui}(\text{tet})$) et l'oxygène interstitiel ($\text{Oi}(\text{oct})$ et $\text{Oi}(\text{tet})$): Ce sont des atomes qui s'insèrent dans les espaces vides du réseau cristallin. Si l'atome interstitiel du cuivre (ou oxygène) est entouré par quatre atomes d'oxygène (ou cuivre), l'atome est dans un site tétraédrique (Figure I.3 e, f), et s'il est entouré par six, c'est un site octaédrique (Figure I.3 g, h).

Selon le type de conduction de l'oxyde de cuivre, Wang et al. [12] ont divisé ces défauts en défauts natifs accepteurs (VCu , Oi et OCu) et en défauts natifs donneurs (VO , Cui et CuO).

I.3.2.3. Propriétés physiques de Cu₂OTableau I.3. Propriétés physiques de Cu₂O [13].

Densité	6,10 g/cm ³
Masse moléculaire	143,092 g/mol
Constants de maille	4,27 Å
Point de fusion	1235°C
Constante dielectrique relative	7.5
La mase d'électron à la bande de conduction	0,98 me
La masse de trou dans la bande de valence	0.58me
Longoure de la liason Cu-O	1.85 Å
Longueur de la liason O-O	3.68 Å
Longueur de liaison Cu-Cu	3.02 Å
Largeur de la bande interdite(E _g)	2.09 Å

I.3.2.4. Propriétés optique et structure de bande

L'oxyde de cuivre est un semi-conducteur à gap direct, comme le montre la (Figure I.4), avec les extrêmes respectifs des bandes de valence et de conduction au centre de la zone de Brillouin qui est la transition bande-à-bande la plus basse de l'oxyde de cuivre. Le Cu₂O a une structure électronique des ions Cu⁺ se terminant par 3d¹⁰ 4s⁰, avec des orbitales 4s dont l'énergie est légèrement plus élevée que les niveaux 3d. La contribution principale dans la région inférieure de la bande de conduction correspond aux états Cu: 4s [14]

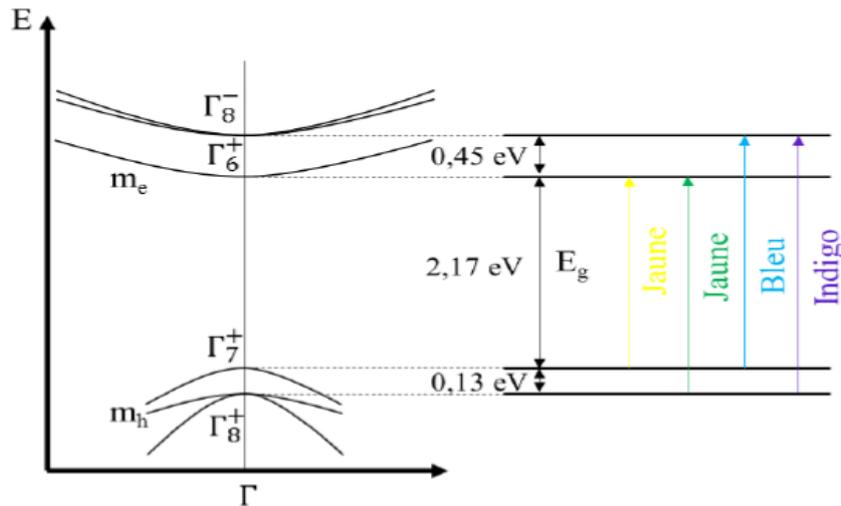


Figure I.4. Schémas de la structure de bande de Cu_2O .

La masse effective des trous est marquée avec m_h pour Γ_7^+ , et la masse effective des électrons est marquée avec m_e pour Γ_6^+ . Hodby et al., [15] ont mesuré les masses effectives des porteurs libres, et ils ont observé un pic avec une masse effective d'environ $0,69 m_0$.

Ensuite, Schwab et al., [16] ont trouvé un pic à $0,58 m_0$ dans le Cu_2O , et ils ont pu conclure qu'il est la masse effective réelle des porteurs dans la bande de valence supérieure alors que le pic $0,69 m_0$ observé par Hodby et al., [15] est dû aux défauts modifiant la structure de la bande de Cu_2O . Le (Tableau I.4) représente les valeurs théoriques et expérimentales des masses effectives de Cu_2O exprimées en unité de masse électronique libre m_0 .

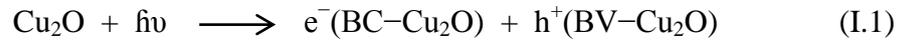
Tableau I.4. Masse effective des porteurs libres dans le Cu_2O

	m_e	m_h
La bande	Γ_6^+	Γ_7^+
Valeurs théoriques	0,92	0,36
Valeurs expérimentales [16]	0,99	0,58

I.3.2.5. Photo-activité du Cu_2O

L'oxyde de cuivre a des propriétés optiques qui dépendent de l'interaction lumière/matière. Une partie de la lumière incidente dont l'énergie est supérieure ou égale à

l'énergie de sa bande interdite ($h\nu \geq E_g$) va être absorbée par les électrons (e^-) se trouvant dans la bande de valence qui vont transiter vers la bande de conduction laissant derrière eux des trous (h^+) [17].



Les électrons libres peuvent être recueillis par un système électrique pour pouvoir calculer la photoactivité de Cu_2O , et ils peuvent être utilisés dans diverses applications telles que les cellules solaires. Alors que la lumière ayant une énergie inférieure à l'énergie de la bande interdite ($h\nu \leq E_g$) va partiellement être absorbée, cette absorption partielle est due aux défauts présents dans le réseau cristallin du Cu_2O .

Sachant que l'énergie de la bande interdite change avec les conditions d'élaboration, la couleur de l'oxyde de cuivre en couches minces varie elle aussi du jaune au rouge brin. Le changement de la couleur va induire un changement dans le coefficient d'absorption ainsi que l'indice de réfraction qui sont deux paramètres essentiels dépendants de l'énergie de gap du semi-conducteur [18]. Abu-Zeid et al., [19] ont montré que l'indice de réfraction varie entre 2,54 et 2,78 en fonction de la longueur d'onde, tandis que Brandt et al., [20] ont montré qu'il varie entre 2,2 et 2,71. L'amélioration de la stœchiométrie de l'oxyde de cuivre conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de gap.

I.3.2.6. Propriétés électrique et mécanisme de conduction

Sa conductivité électrique est expliquée par la présence d'un excès d'oxygène lié à la formation des lacunes de cuivre V_{Cu} ou d'oxygène interstitiels O_i . Ces défauts confèrent au Cu_2O une conduction électrique de type-p et un écart de bande interdite important, un niveau d'énergie accepteur de 0,4 eV au-dessus de la bande de valence [17], et une mobilité plus élevée que les autres semi-conducteurs de type-p. Meyer et al., [21] ont étudié l'effet de la température sur la conductivité électrique des couches de Cu_2O . Ils ont montré que l'augmentation de la température influence considérablement la conductivité électrique de Cu_2O en augmentant la concentration des trous.

Le Cu_2O avec une conduction de type-n était rapporté pour la première fois en 1986. Il est démontré que l'origine de ce type de conduction est partiellement due aux lacunes de l'oxygène (V_{O}) et/ou le cuivre interstitiel (Cu_i), il en résulte un niveau d'énergie donneur de 0,38 eV au-dessous de la bande de conduction [22]. Si l'oxyde de cuivre ayant une conduction de type-n est obtenu par dopage, les atomes de l'élément dopant vont se substituer aux atomes

de l'oxygène et occuper les sites interstitiels en formant ainsi un niveau d'énergie donneur au-dessous de la bande de conduction [23].

I.4. Application de l'oxyde de cuivre Cu_2O

L'oxyde cuivreux est utilisé dans différents domaines d'applications, comme les applications photo catalytiques, électrochimiques, photovoltaïques et électroniques.

I.4.1. Applications photo-catalytiques

L'activité photocatalytique de Cu_2O est devenue une méthode bien connue et adoptée en raison de sa faible énergie de bande interdite et de son faible coût. Il est utilisé pour décomposer les polluants organiques et la décomposition de l'eau [24, 25]. Le principe de la photocatalyse est décrit dans la (Figure I.5). Les photons de la source lumineuse excitent les électrons dans la bande de valence de Cu_2O , entraînant la formation de paires $\frac{e^-}{h^+}$ chargées. Ces derniers migrent vers la surface, où ils réagissent avec les molécules adsorbées. Dans une solution aqueuse, les trous de la bande de valence forment des radicaux hydroxyde HO^\cdot et les électrons de la bande de conduction réduisent principalement les molécules d'oxygène dissous en anions superoxyde O_2^- . Ces radicaux libres peuvent minéraliser la plupart des molécules organiques.

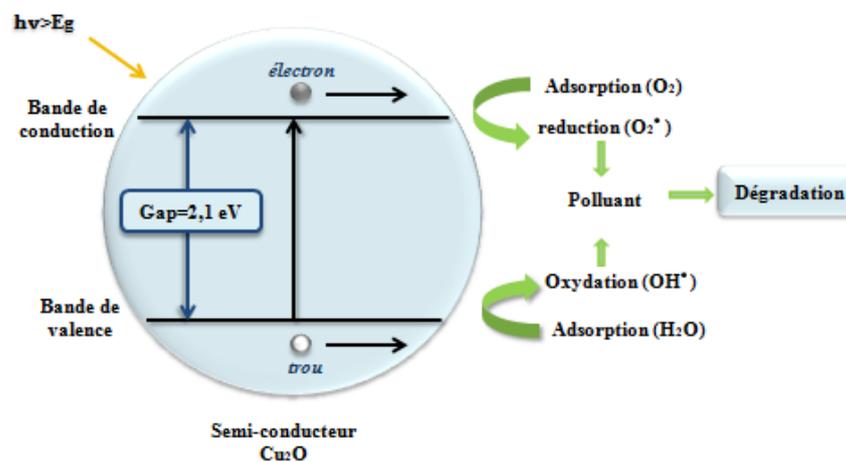


Figure I.5. Schéma représente le processus photo-catalytique dans une particule de Cu_2O sous illumination.

I.4.2.Applications photovoltaïques

La filière de cellules solaires, en couches minces, entièrement constituées d'oxydes semi-conducteurs est aujourd'hui en pleine expansion. L'attractivité de cette nouvelle filière vient de la nature et des propriétés intrinsèques des oxydes: stabilité chimique, faible toxicité, abondance sur la terre des éléments constituant les oxydes.

De manière générale, la plupart des oxydes semi-conducteurs utilisés dans les systèmes photovoltaïques sont principalement des oxydes transparents conducteurs de type n [26]. Certains oxydes absorbants de lumière de type p présentent aussi des caractéristiques intéressantes pour ce type d'application. Parmi ces oxydes, le Cu_2O est le plus étudié grâce à leur efficacité de conversion de l'énergie de 18% (théorique) et leur coefficient d'absorption qui dépasse celui de Si monocristallin [27, 28].

L'association de Cu_2O avec un oxyde transparent semi-conducteur de type n permet la création de cellules photovoltaïques sous forme de jonctions p-n "tout oxyde" permet la transformation directe de l'énergie lumineuse en énergie électrique [29] (Figure I.6). Cette jonction peut être soit une homojonction [30], soit une hétérojonction [31].

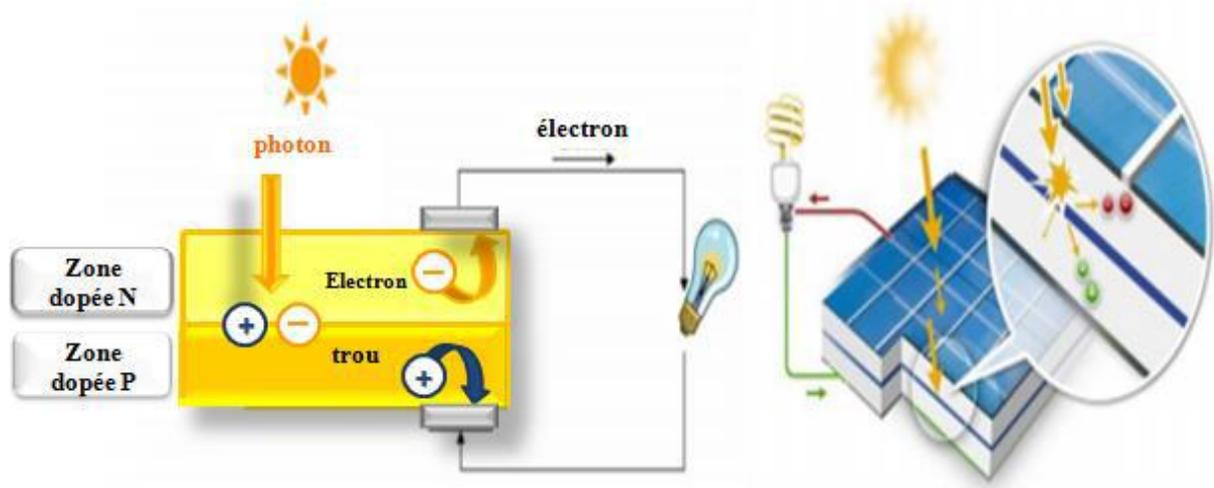


Figure I.6. Illustrations de la génération de charges au sein d'une cellule photovoltaïque à jonction p-n sous illumination.

I.4.3. Applications dans les diodes Electro-luminescentes (LEDs)

Les nanostructures Cu_2O sont idéales pour le développement d'équipements Optiques, telles que les cellules solaires à hétérojonction et les diodes électroluminescentes (LED). Leur efficacité de conversion d'énergie est de 18% et le coefficient d'absorption dépasse celui du silicium monocristallin, ce qui a attiré l'attention des gens. En connectant des semi-conducteurs de type p avec des semi-conducteurs de type n (tels que ZnO [32,34], CdO ou TiO_2 [35-37], des cellules solaires à hétérojonction peuvent être obtenues. Parmi ces matériaux, le ZnO est le plus stable et présente un faible décalage de réseau (7,6%) entre les structures cristallines de $\text{ZnO}(002)$ et $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ [38]. Selon les travaux de Minami et al. L'efficacité maximale rapportait l'hétérojonction de $\text{ZnO-Cu}_2\text{O}$. [39] était de 3,83% (Figure I.7)



Figure I.7. Schéma 3D de la structure d'une cellule solaire [40].

D'autre part, le Cu_2O a été largement utilisé dans les diodes électro-luminescentes organiques. Pour augmenter leur efficacité, il est important d'optimiser les capacités d'injection des porteurs à l'interface des couches actifs et de l'anode. Il apparaît que le Cu_2O a été employé dans les cellules solaires dès 1979. Cela vient du fait qu'il a longtemps été utilisé comme absorbant dans les cellules solaires. Malgré tout, les publications anciennes à ce sujet ne mentionnent pas la transparence des couches minces de Cu_2O , du fait que la transmittance élevée de telles couches dans le visible n'avait pas encore été découvertes. À partir de l'année 2000 et quelle que soit l'application visée, nous avons observé une croissance exponentielle de la recherche sur le Cu_2O pour l'utiliser dans les transistors.

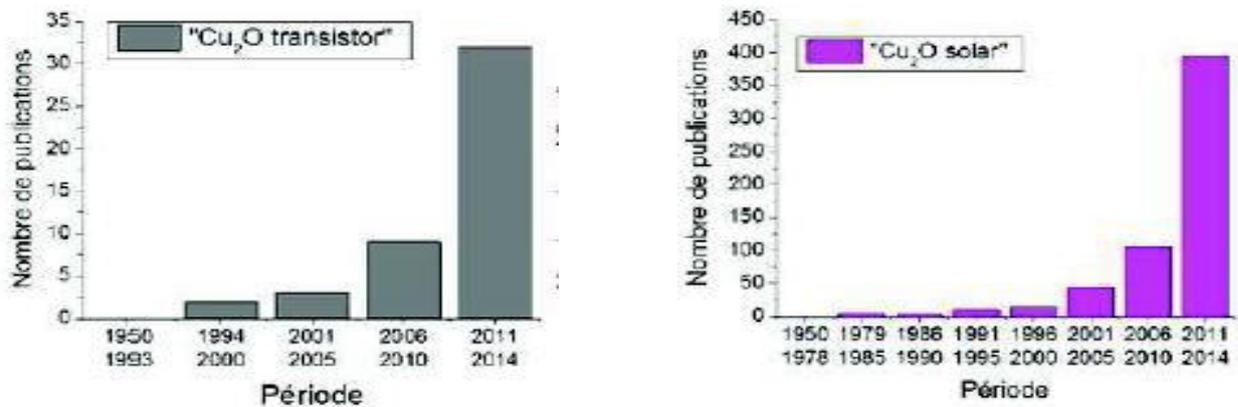


Figure I.8. Nombre de publications concernant les travaux scientifiques sur les "Cu₂O pour les transistors" et "Cu₂O pour les cellules solaires" (selon la source Web of Science) [41].

I.5. Techniques d'élaboration de Cu₂O

I.5.1. Méthode Sol gel

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de dépôt constitué des nanoparticules d'oxydes métalliques, il s'effectue dans des conditions dites de chimie douce à des températures plus basses que celle des voies classiques. Elle consiste à réaliser une solution stable (le sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (gel) [42].

Le principe de base du procédé sol-gel est donc le suivant:

Une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques, le plus souvent à basses températures, d'où le terme de chimie «douce» [43].

Plus précisément, un réseau macromoléculaire d'oxyde sera créé lors de l'hydrolyse et de la condensation de précurseurs moléculaires. L'intérêt porté aux gels est non seulement associé à leurs propriétés physico-chimiques, mais aussi et surtout aux importantes possibilités qu'offre l'état colloïdal dans le domaine de l'élaboration des matériaux.

On conçoit alors aisément que les solides de basse dimensionnalité, construits à partir d'un empilement de feuillets ou d'une juxtaposition de fibres soient des matériaux de choix pour les procédés sol-gel. En effet, la viscosité ajustable des sols et des gels permet d'élaborer facilement des films par trempage, pulvérisation ou spin-coating et ainsi augmenter

considérablement l'anisotropie initiale du matériau, tout en améliorant très largement la réactivité chimique.

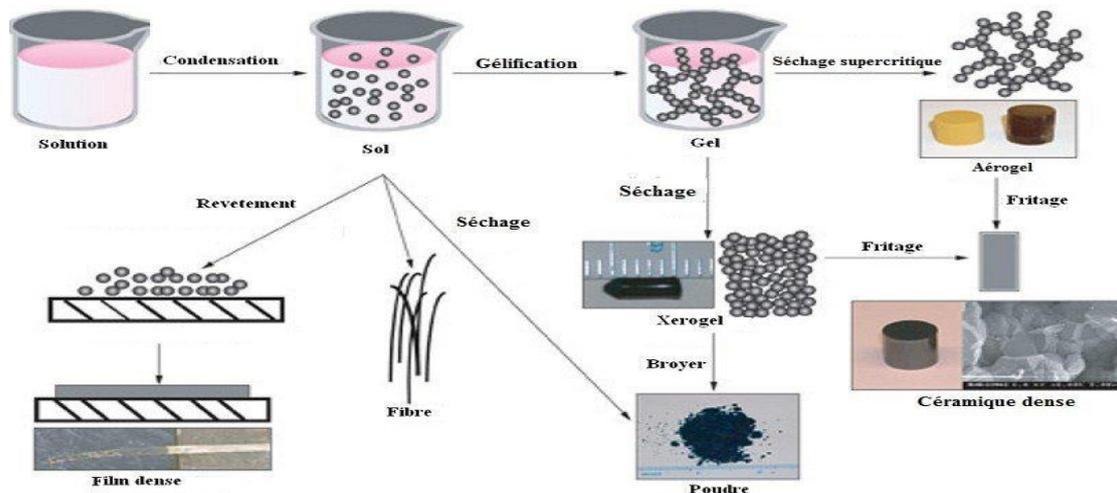


Figure I.9. Les diverses possibilités offertes par le procédé sol-gel [44].

I.5.2. Méthode Co-précipitation

La Co-précipitation est l'une des techniques la plus utilisée dans la synthèse des oxydes mixtes cette technique a mis en évidence que les propriétés des matériaux synthétisés par cette méthode se trouvent nettement améliorées tel que le magnétisme, la supraconductivité et la semi-conductivité.

La Co-précipitation est l'entraînement des substances solubles lors de la précipitation, ces substances, en général, ne précipitent pas dans des conditions données avec le réactif utilisé.

On distingue deux types de co-précipitation: Co-précipitation interne, Co-précipitation isomorphe.

Mécanisme réactionnels de la méthode Co-précipitation

➤ **la Co-précipitation:** Consiste à réaliser la précipitation de la poudre: c'est la partie chimie douce proprement dite. Elle permet soit l'obtention directe de l'oxyde mixte attendu, soit l'obtention de précurseurs composés des hydroxydes ou des métaux qui entrent dans la composition de l'oxyde mixte attendu.

Cette méthode met en jeu plusieurs cations métalliques et un agent précipitant qui est ble plus généralement de l'AHC (NH_4HCO_3) ou de l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) noté

AW. L'utilisation de l'AHC en tant qu'agent précipitant permet d'obtenir des poudres moins agglomérées qu'avec de l'AW [45] ou de l'urée [46]. La méthode par co-précipitation peut être réalisée:

- **par voie directe:** ajout d'une solution d'agent précipitant dans la solution de sels métalliques.
- **par voie inverse:** ajout de la solution de sels métalliques dans la solution d'agent précipitant.

La méthode par co-précipitation de type inverse est préférée à la précipitation directe car elle permet une meilleure homogénéité des cations au cours de la réaction de précipitation.

Généralement après le mélange des deux solutions contenant les cations métalliques, La mesure du pH est nécessaire pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation, après dissolution des masses adéquates d'oxydes métalliques, les solutions sont mélangées progressivement puis diluées. La précipitation a lieu à froid ou à chaud à un pH donné. La chaleur active la co-précipitation et le pH du milieu réactionnel est d'une grande importance pour la majorité des réactions de co-précipitation puisqu'il détermine la nature et la stoechiométrie du précipité. Cette dépendance du mécanisme de la réaction avec le pH rend très difficile l'obtention d'une stoechiométrie donnée et constitue un inconvénient majeur lors de la synthèse.

➤ **Traitement thermique:** Un ou plusieurs traitements thermiques sont nécessaires afin d'éliminer les résidus de synthèse adsorbés à la surface des grains et afin d'obtenir le composé voulu.

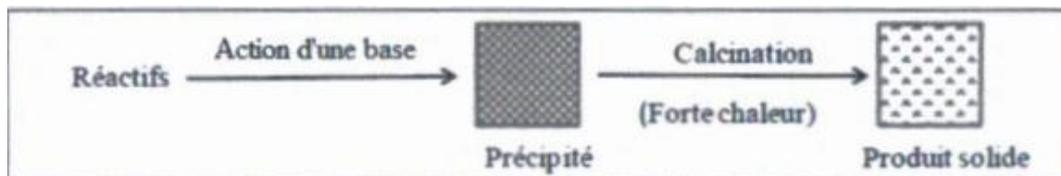


Figure I.10. Les étapes de synthèse par voie de Co-précipitation.

I.5.3. Hydrothermal

La synthèse hydrothermale est un processus qui utilise les réactions en phase homogène ou hétérogène en milieu aqueux à température et pression élevées pour cristalliser les matériaux céramiques anhydres directement à partir de solutions [47].

Les techniques hydrothermales sont largement utilisées dans les procédés industriels pour la dissolution de la bauxite et la préparation des aluminosilicates (zéolites).

Cette méthode de synthèse mène directement aux poudres d'oxydes avec une distribution granulométrique étroite évitant l'étape de calcination et ceci à basse température (350°C).

Elle présente d'autres avantages supplémentaires tels que les faibles coûts d'instrumentation, de précurseurs et d'énergie.

Les poudres produites possèdent une bonne homogénéité chimique et géométrique; elles sont très peu agglomérées ce qui facilite leur mise en suspension pour l'étalement des films épais.

Malheureusement, certains précurseurs, non solubles, ne peuvent pas être utilisés, ce qui limite le choix des compositions des poudres. De plus, le maintien d'une pression est un inconvénient majeur de ce procédé.

Récemment, cette méthode a été exploitée pour la synthèse de poudres d'oxyde nanocristallins, tels que l'aluminate de zinc [48]. à présent, sauf celles pour l'eau pure et une solution aqueuse saline simple. Ainsi, un mécanisme complet et bien fondé n'est pas encore présenté et les études actuelles contiennent beaucoup d'incohérences. En outre, dans divers cas, les mécanismes hydrothermiques sont différents les uns des autres.

I.5.4. Spray

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les couches minces et épaisses. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de film, le spray pyrolyse représente une méthode très simple, n'exige pas de produits chimiques de haute qualité. Cette méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses et poreux. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique. L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, système de chauffage de substrat et un régulateur de température. Les atomiseurs ultrasoniques sont également utilisés dans la technique de spray pyrolyse. Dans un atomiseur ultrasonique, les fréquences ultrasoniques produisent les ondes courtes nécessaires pour l'atomisation fine.

I.5.5. Electrodeposition

Le principe de la méthode est très simple est faisant un disposition non complique non couteux. La solution est maintenue dans une cellule électrochimique avec utilisation d'un montage à trois électrodes pilotées par un potentiostat. L'électrode de travail constitue le substance sur lequel on dépose la couche, un potentiel est imposé dans la cellule permettant la réduction des ions en solution; ces ions vont migrer vers le substrat sous l'influence du potentiel et seront condensé en provoquant la déposition de la couche sur le substrat (électrode de travail).

L'épaisseur de cette couche dépend de plusieurs facteurs qui peuvent influencer leur déposition telle que; la concentration de la solution, le pH... ect. Cette épaisseur peut aussi varier de quelques dizaines de micromètres à quelques centaines de micromètres [49, 50].

Références bibliographiques

- [1] Duval C., Duval R., Dictionnaire de la chimie et de ses applications, technique et documentations, (1978).
- [2] Shriver A., trad. A. et Fisher J., chimie inorganique, Université Deboeck, (1993).
- [3] G.Korotcenkov, Métal oxides for solid-state gas sensors: What determines our Choice, Materials Science and Engineering, Journal Article B: 1, (2007).
- [4] C. Tropis, Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO₂ nano particulaire : Application à la détection de CO et CO₂, Université Toulouse III – Paul Sabatier, (2009).
- [5] P.T.Moseley BCT: Solid states gas sensors. Book. (1987).
- [6] jayaraj M.K.et al, Bulle. Mater. Sci. 25, (2002), 3.227.
- [7] Oxyde de cuivre, disponible sur : https://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde_de_cuivre, consulté le (30/05/2017).
- [8] K.Chen, C. Sun, S. Song, and D. Xue, “Polymorphic crystallization of Cu₂O compound,” CrystEngComm, vol. 16, no. 24, pp. (2014), 5257–5267.
- [9] A. Altaweel, “Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique,” Université de Lorraine, (2014).
- [10] A. Chapelle, “Elaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO₂,” Université de Toulouse, 2012.
- [11] A.Soon, X.Y. Cui, B. Delley, S. H. Wei, and C. Stampfl, “Native defect-induced multifarious magnetism in nonstoichiometric cuprous oxide: First-principles study of bulk and surface properties of Cu₂-δO,” Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys, vol. 79, no. 3, (2009), 35205–35219.
- [12] Wang, D. Wu, Q. Zhang, L. Wang, and M. Tao, “PH-dependence of conduction type in cuprous oxide synthesized from solution,” J. Appl. Phys, vol. 107, no. 12, 2010, (12–15)
- [13] D. Dadoo, production et application des nanostructures d'oxyde de cuivre, thèse doctorat, Univ de Trento-Italie, (2010).
- [14] R. J. Elliott, “Symmetry of excitons in Cu₂O,” Phys. Rev, vol. 124, no. 2, 340–345, 1961.

- [15] J. Hodby, T. Jenkins, C. Schwab, H. Tamura, and D. Trivich, "Cyclotron resonance of electrons and of holes in cuprous oxide, Cu_2O ," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 9, no. 8, 1976, (1429–1439).
- [16] C. Schwab and A. Goltzene, "On the cyclotron resonance of carriers in Cu_2O ," *Phys. Status Solidi*, vol. 483, (1979), 483–487.
- [17] Y. Zhang and L. Ma, "In situ fenton reagent generated from $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ composite film: A new way to utilize TiO_2 under visible light irradiation," *Environ Sci Technol*, vol. 41, no. 17, (2007) 6264 – 6269.
- [18] M. Benhaliliba, C. E. Benouis, M. S. Aida, F. Yakuphanoglu, and A. S. Juarez, "Indium and aluminium-doped ZnO thin films deposited onto FTO substrates: Nanostructure, optical, photoluminescence and electrical properties," *J. Sol-Gel Sci. Technol*, vol. 55, no. 3, (2010). 335 – 342.
- [19] M. E. Abu-Zeid, A. E. Rakhshani, A. A. Al-Jassar, and Y. A. Youssef, "Determination of the thickness and refractive index of Cu_2O thin film using thermal and optical interferometry," *Phys. Status Solidi*, vol. 93, no. 2, (1986), 613–620.
- [20] I. S. Brandt, C. A. Martins, V. C. Zoldan, A. D. C. Viegas, J. H. Dias Da Silva, and A. A. Pasa, "Structural and optical properties of Cu_2O crystalline electrodeposited films," *Thin Solid Films*, vol. 562, (2014), 144–151.
- [21] B. K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P. J. Klar, T. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, M. Heinemann, J. Bläsing, A. Krost, S. Shokovets, C. Müller, and C. Ronning, "Binary copper oxide semi-conductors: From materials towards devices," *Phys. Status Solidi*, vol. 249, no. 8, (2012) ,1487–1509.
- [22] W. Siripala and J. R. P. Jayakody, "Observation of n-type photoconductivity in electrodeposited copper oxide film electrodes in a photoelectrochemical cell," *Sol. Energy Mater*, vol. 14, no. 1, (1986), 23–27.
- [23] Q. Bai, W. Wang, Q. Zhang, and M. Tao, "A first-principles study n-type doping in Cu_2O with F, Cl, and Br," *J. Appl. Phys*, vol. 111, no. 2, 023709, (2012).
- [24] S.P. Meshram, P.V. Adhyapak, U.P. Mulik, D.P. Amalnerkar, *Chem. Eng. J.*, 158 (2012) 204.
- [25] P.E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh, J. J. Kelly, *Chem. Commun.*, 103 (1999) 1069.

- [26] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, D.C. Paine, *MRS Bull.*, 32 (2007) 242.
- [27] A.S. Zoolfakar, R.A. Rani, A.J. Morfa, S. Balendhran, A.P. O'Mullane, S. Zhuiykov, K. Kalantar-zadeh, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 21767.
- [28] S.M. Sze, K.K. Ng, "Physics of Semi-conductor Devices", Wiley, New York, USA, (2007).
- [29] K. Ozawa, Y. Oba, K. Edamoto, *Surface Science*, 603 (2009) 2163.
- [30] J. Katayama, K. Ito, M. Matsuoka, J. Tamaki, *J. Appl. Electrochem.*, 34 (2004) 687.
- [31] C. M. McShane, W. P. Siripala, C. Kyoung-Shin, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1 (2010) 2666.
- [32] A.S. Zoolfakar, R.A. Rani, A.J. Morfa, S. Balendhran, A.P. O'Mullane, S. Zhuiykov, K. Kalantar-zadeh, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 21767.
- [33] S.M.Sze, K.K.Ng, "Physics of Semiconductor Devices", Wiley, NewYork, USA, (2007).
- [34] M. Izaki, T. Shinagawa, K.T. Mizuno, Y. Ida, M. Inaba and A. Tasaka, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40 (2007) 3326.
- [35] Y. Hames and S. E. San, *Sol. Energy*, 77 (2004) 291.
- [36] D. Li, C.J. Chien, S. Deora, P.C. Chang, E. Moulin, J.G. Lu, *Chem. Phys. Lett.*, 501 (2011) 446.
- [37] M. Wang, L. Sun, Z. Lin, J. Cai, K. Xie and C. Lin, *Energy Environ. Sci.*, 6 (2013) 1211.
- [38] B.M. Fariza, J. Sasano, T. Shinagawa, S. Watase and M. Izaki, *Thin Solid Films*, 520 (2012) 2261.
- [39] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, J. Nomoto, *Appl. Phys. Express*, 4 (2011) 62301.
- [40] Y.H. Ok, K.R. Lee, B.O. Jung, Y.H. Kwon, H.K. Cho, *Thin Solid Films*, 570 (2014) 282.
- [41] L. Bergerot, Thèse de Doctorat, Université Grenoble, France (2015).V
- [42] Gurin, V.S., Prokopenko, V.B., Alexeenko, A.A., Wang, Sh., and Prokoshin, P.V., *J. Mater. Sci. Eng. C*, , vol. 15, p .,93, (2001).
- [43] Haiqing Jiang, Xi Yao, Jun Che, Minqiang Wang, and Fantao Kong, *J. Ceram. Int.*, , vol. 30, p. 1685, (2004).

- [44] C. Teichert, "Self-organization of nanostructures in semiconductor heteroepitaxy," *Physics Reports*, vol. 365, pp., (2002),. 335-432
- [45] J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mori, and Y. Yajima, "Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, pp, (2000), 2395-2405.
- [46] X. Li, H. Liu, J. Wang, X. Zhang, and H. Cui, "Preparation and properties of YAG nano-sized powder from different precipitating agent," *Optical Materials*, vol. 25, pp. (2004), 407-412.
- [47] R. E. Riman, W. L. Suchanek, and M. M. Lencka, "Hydrothermal crystallization of ceramics," in *Annales de Chimie Science des Matériaux*, (2002), pp. 15-36.
- [48] M. Zawadzki and J. Wrzyszczyk, "Hydrothermal synthesis of nanoporous zinc aluminate with high surface area," *Materials research bulletin*, vol. 35, pp, (2000), 109-114.
- [49] Dilmi, O., Benaicha, M. & Asseli, R. Electroplating Kinetic of Nanostructured Selenium Films from Citrate Bath. *Chemistry Africa* 4, (2021), 85–93.
- [50] Oualid Dilmi, Mohamed Benaicha Electrochemical Synthesis of In_2Se_3 Thin Films from Citrate Bath. Structural, Optical and Morphological Investigations. *Russ J Electrochem* 57, (2021), 462–470.

Chapitre II



Synthèse et calcul théorique

II.1. Introduction

Pour avoir de bons résultats de calculs théoriques, il est nécessaire d'apprendre quelques informations sur les théories qui concernent les énergies d'atomes et des électrons. Dans ce chapitre, nous rappelons par l'équation de Schrödinger et sa résolution, le principe de la théorie de densité fonctionnelle (DFT) avec les différentes approximations, l'approche de l'onde plane, l'approche du pseudo-potentiel, le logiciel *biovia material studio* et le code CASTEP.

II.2. Approches *ab initio*

Les calculs *ab-initio* cherchent à prédire les propriétés des matériaux, en n'utilisant pas de paramètres ajustables, en résolvant des équations de mécanique quantique. Le point de départ de tous les développements de ces méthodes est l'équation de Schrödinger.

II.2.1. Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation de base du physico-chimiste théoricien. Elle permet de trouver l'énergie totale et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné.

On cherche à simuler un système contenant n noyaux et N électrons en interaction. À l'état fondamental, on peut le décrire par une fonction d'onde représentant la fonction propre de l'hamiltonien dans l'équation de Schrödinger indépendante du temps, toutes les équations sont écrites en unités atomiques (u.a), c'est-à-dire avec $\hbar = m_e = e = 1$, m_e étant la masse de l'électron et e la charge élémentaire:

$$H\psi(r_i, R_\alpha) = E\psi(r_i, R_\alpha) \quad (\text{II.1})$$

Où, r_i ($i = 1, 2, \dots, N$) représente les coordonnées des électrons et R_α , ($\alpha = 1, 2, \dots, n$) celles des noyaux, H est l'opérateur hamiltonien du système ($n + N$) et s'écrit comme suit:

$$H = T_e + V_{ee}(r) + V_{en}(r, R) + T_n + V_{nn}(R) \quad (\text{II.2})$$

Avec:

- T_e : terme d'énergie cinétique des électrons.
- V_{ee} : terme d'interaction électrons-électrons.
- V_{en} : terme d'interaction électrons-noyaux.
- T_n : terme d'énergie cinétique des noyaux.
- V_{nn} : terme d'interaction noyaux-noyaux.

- \mathbf{r}_i : vecteur des $3N$ positions électroniques.
- \mathbf{R}_α : vecteur des $3n$ positions des noyaux.

Il existe des réponses analytiques de cette équation pour quelques systèmes très simples d'où des réponses numériques d'un très petit nombre de d'atomes et de molécules. Dans la plupart des cas, le retour est à un nombre d'estimations approximatives c'est absolument nécessaire. Il existe plusieurs méthodes pour obtenir des informations utiles sur tous les systèmes sont en développement constant.

L'état de système est complètement déterminé par sa fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)$. Le carré du module de cette fonction définit la distribution des probabilités de trouver un électron la positionneur \mathbf{r}_i à un donne immédiatement; par définition, la fonction d'onde doit vérifier la situation de normalisation suivante:

$$\int |\psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)|^2 d\mathbf{r} = 1 \quad (\text{II.3})$$

La connaissance de cette fonction à un instant donné, décrit non seulement toutes les propriétés du système à cet instant, mais détermine aussi son comportement dans tous les états ultérieurs [1]. L'équation de Schrödinger peut être sous la forme la plus générale suivante:

$$H \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (\text{II.4})$$

Avec $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h étant la constante de Planck. On associe à une fonction d'onde son énergie E selon le produit hermitien défini par H :

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{II.5})$$

On recherche les états stationnaires d'un système à plusieurs corps, c'est à dire ceux pour lesquels l'énergie est constante au cours du temps. Le fait que les fonctions d'onde vérifient la condition de la normalisation, et que l'opérateur H est hermitien, on trouve que les états stationnaires correspondent à des états propres de l'hamiltonien:

$$H\psi_n = E_n\psi_n \quad (\text{II.6})$$

Nous verrons dans la suite comment simplifier la complexité de cette équation, dans le cas où la fonction d'onde ψ_n contient l'information de toutes les particules.

L'état fondamental d'un système est l'état ayant la plus basse énergie, nous désignerons l'énergie de l'état fondamental par ϵ_0 . Quel que soit l'état d'un système, la valeur moyenne de son énergie est supérieure ou égale à l'énergie propre de l'état fondamental comme suit:

$$H[\psi] \geq \varepsilon_0 \quad (\text{II.7})$$

Nous savons, que l'équation de Schrödinger n'admet pas de solutions analytiques que dans des cas très simples comme celui de l'atome de l'hydrogène. La difficulté à décrire les électrons en interactions nous oblige à passer par d'autres approximations pour résoudre le problème à plusieurs corps.

II.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Le calcul d'énergie et des fonctions d'onde d'une molécule dans un solide est une tâche très lourde. L'approximation de Born-Oppenheimer permet de la soulager énormément. Cette méthode a été publiée en 1927 par Born et Oppenheimer [2].

L'hypothèse de Born-Oppenheimer consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, en estimant que leur mouvement est beaucoup plus lent que celui des électrons: on les considère comme fixe dans l'étude du mouvement des électrons dans la molécule. On traite alors les distances internucléaires comme des paramètres fixes.

On écrit alors la fonction d'onde sous la forme suivante:

$$\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \cdot \psi_n(\vec{R}_\alpha) \quad (\text{II.8})$$

Où, $\Psi_n(\vec{R}_\alpha)$ est la fonction d'onde pour le noyau et $\Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$ est celle d'électron avec les atomes fixes dans la position \vec{R}_α (qui devient un paramètre), pour un ensemble de positions fixées des noyaux, l'équation de Schrödinger est résolue comme suit:

$$[T_e + V_{ee} + V_{ne} + V_{nn}] \psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = E \psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \quad (\text{II.9})$$

On peut écrire $T_n = 0$ et V_{nn} est une constante donc l'hamiltonien résultant prend la forme suivante:

$$H = T_e + V_{ee} + V_{ne} + cste \quad (\text{II.10})$$

$$H = H_e + cste \quad (\text{II.11})$$

Avec:
$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.12})$$

L'équation de Schrödinger est résolue comme suit:

$$H(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = E_e \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \quad (\text{II.13})$$

L'hamiltonien électronique $H_e = H_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$ n'agit que sur le variable électronique \vec{r}_i . Par conséquent, les coordonnées des positions des noyaux \vec{R}_α figurent comme des

paramètres et on va résoudre le problème électronique dans une configuration nucléaire donnée.

E_e : représente l'énergie d'électron mouvant dans le champ créé par les noyaux fixe.

L'énergie totale du système est obtenue par en ajoutant à E_e le terme d'interaction des noyaux:

$$E_{syst} = E_e + cste \quad (\text{II.14})$$

Ces équations constituent la base de cette approximation appelée par l'approximation adiabatique.

L'équation (II.13) traduit l'évolution d'un système de N-corps, constituant un problème très difficile, encore non résolu. Malgré cela on peut dire que l'approximation adiabatique est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger.

On peut conclure que grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer, le problème de résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais qui reste encore très complexe en particulièrement dans le cas des systèmes ayant un grand nombre d'électrons.

II.3. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT: The Density Functional Theory Methode) a pour objet de décrire un système en considérant la densité électronique $\rho(\vec{r})$ comme Variable de base. Ainsi, le problème à n électrons est étudié dans l'espace $\rho(\vec{r})$ qui est de dimension trois au lieu de celui de dimension $3n$ de la fonction d'onde ψ .

La DFT permet de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état de base d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec les noyaux. Elle a été élaborée dans les années 1960 par Hohenberg et Kohn.

L'idée fut d'étendre le principe du cas idéal d'un gaz homogène d'électrons à tout système électronique (en particulier les molécules et autres surfaces ...).

On considère un système correspondant n électrons en interaction. Et soumis à un potentiel extérieur $V_{ext}(r)$. L'hamiltonien de ce système est [3]:

$$H_{\text{él-él}} = T + V_{\text{él-él}} + \sum_i^n V_{ext}(r) \quad (\text{II.15})$$

Où T et $V_{\text{él-él}}$ sont respectivement les termes de l'énergie cinétique et l'énergie potentiel d'interaction entre électrons (en générale colombienne).

Pour des densités $\rho(\vec{r})$ obtenues à partir d'une fonction d'onde antisymétrique

$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n)$; Lévy a défini la fonctionnelle:

$$F[\rho] = \min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | T + V_{\text{él-él}} | \psi \rangle \quad (\text{II.16})$$

Où le minimum recherché est pris sur toutes les fonctions d'ondes ψ qui, donnent la densité $\rho(\vec{r})$.

$F[\rho]$ est universelle dans le sens où elle ne dépend ni d'un système spécifique ni du potentiel extérieur.

L'état fondamental (EF) peut être déterminé par l'énergie E_{EF} , la fonction d'onde ψ_{EF} . Et la densité ρ_{EF} . Ainsi les deux théorèmes de base de la DFT sont:

L'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique. Et peut s'écrire comme suite:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{\text{ext}} \cdot \rho(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r} \geq E_{\text{EF}} \quad (\text{II.17})$$

Pour un potentiel et un nombre de l'électron n donnés, le minimum de l'énergie total du système correspond à la densité électronique exacte de l'état fondamental:

$$F[\rho_{\text{EF}}] + \int V_{\text{ext}} \vec{r} \cdot \rho_{\text{EF}} \cdot d^3\vec{r} = E_{\text{EF}} \quad (\text{II.18})$$

Des applications pratiques de ces théorèmes ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham. En proposant un jeu d'équations mono-électroniques analogues aux équations de Hartree-Fock il est possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc l'énergie totale.

II.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Vers les années 1964 et 1965 Hohenberg et Kohn [4] ont commencé de développer la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec les deux théorèmes suivantes:

Théorème 01: L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ donnée. Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un

potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental ρ_0 comme suit:

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = F[\rho] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) dr \quad (\text{II.19})$$

$$F[\rho] = \langle \varphi | U + T | \varphi \rangle \quad (\text{II.20})$$

T et U sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur. On fait appel à l'approximation de Hartree, on trouve:

$$F[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} dr dr' + G[\rho] \quad (\text{II.21})$$

G[ρ]: représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique F[ρ] et G[ρ] sont valables quel que soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Théorème 02: La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie:

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

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie E[ρ], et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

II.3.2. Equations de Kohn et Sham

Kohn et Sham proposent une réécriture de F[ρ] en trois termes [5]:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho]E_{XC}[\rho] \quad (\text{II.23})$$

Où les deux premiers sont calculables et explicables par des approximations simples et le troisième contient tous les éléments compliqués et difficiles à évaluer.

- **E_H** ou énergie de Hartree est associée à l'auto-interaction de chaque électron et définie par:

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} d^3r' d^3r \quad (\text{II.24})$$

-**T_s** est le terme cinétique d'un système fictif d'électrons non interagissant plongés dans un potentiel effectif qui est celui du système réel soit:

$$V_{eff} = (V_H + V_{XC} + V_{ext})[\rho(r)] \quad (\text{II.25})$$

L'hamiltonien s'écrit:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (\text{II.26})$$

La densité d'états s'écrivant alors:

$$\rho(r) = \sum F_i |\Phi_i(r)|^2 \quad (\text{II.27})$$

Où F_i et Φ_i sont respectivement le nombre d'occupation et la valeur propre associés à l'état Φ_i .

Le terme dit d'échange et de corrélation E_{XC} est défini grâce au potentiel associé.

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.28})$$

$$V_{XC} = (V_{ee} - V_H)[\rho] + (T - T_s)[\rho] \quad (\text{II.29})$$

Il est le seul à ne pouvoir être traité exactement. Le terme «échange» provient de la nécessité pour un système contenant des fermions d'avoir des fonctions d'ondes antisymétriques vis-à-vis de l'échange de n'importe quelle paire de fermions de même nature (par exemple deux électrons).

Cette antisymétrie à son tour aboutit à une séparation spatiale entre fonctions d'ondes des électrons de même spin qui contribue à l'énergie du système. De manière générale, les fonctions d'ondes des électrons sont spatialement séparées à cause des interactions coulombiennes entre les électrons. L'énergie associée est dite de corrélation électronique. Les équations (II.24), (II.25) et (II.26) sont appelées équations de Kohn-Sham.

II.3.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation

Les termes constituent l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} prennent en considération des corrélations entre les mouvements des électrons du fait de leur nature non classique (Quantique). Le comportement collectif des électrons, en tant que fermions (spin demi-entier), sont, en effet, gouvernés par deux grands principes: (i) le principe d'exclusion de Pauli: deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace où les électrons de même spin se repoussant; (ii) deux électrons de moments de spin opposés peuvent s'apparier et donc occuper la même région de l'espace. L'énergie d'échange corrélation E_{XC} regroupe ainsi ces interactions inter électroniques; le gain en énergie coulombienne dû à l'exclusion entre deux électrons de même spin (respect du principe de Pauli), qui représente la partie d'échange, et le juste équilibre entre le gain en énergie

coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque deux électrons de spins différents sont séparés, qui représente la partie de la corrélation [6], [7].

II.3.3.1. Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélation

Il existe différents types d'approximation pour la fonction de corrélation croisée E_{XC} développée, parmi lesquels les suivants:

a. L'approximation de la densité locale(LDA)

La plus simple est l'approche LDA (Local Densité Approximation) Elle a été proposée dans le document original de Kohn-Sham en 1965 [8], qui consiste à considérer la densité comme celle d'un gaz d'électrons homogènes pour lequel la densité électronique est constante en tout point de l'espace, c'est-à-dire que la densité varie lentement en fonction de la position. La densité électronique est supposée localement uniforme, L'influence des variations de la densité autour d'un point r sur l'échange-corrélation est négligée, et la fonctionnelle d'échange- corrélation s'écrit alors:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] \rho(r) dr \quad (II.30)$$

Où $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation (énergie/particule) d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(r)$, $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_{XC}^{HEG}[\rho(r)]$. Le potentiel d'échange et de corrélation correspondant à l'équation (II.28) devient:

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{XC}^{LDA}}{\delta \rho(r)} \quad (II.31)$$

La fonctionnelle $E_{XC}^{LDA}[\rho]$ peut être décomposée en contribution échange $E_X^{LDA}[\rho]$ et contribution de corrélation E_C comme [9]

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = E_X^{LDA}[\rho] + E_C^{LDA}[\rho] \quad (II.32)$$

La formule de Dirac [10] est donnée l'énergie d'échange pour un gaz homogène d'électrons

$$E_X^{LDA}[\rho] = -C_X \rho^{1/3}(r) dr \quad (II.33)$$

$$\varepsilon_X^{LDA}[\rho] = -C_X \rho^{1/3}(r), \quad (II.34)$$

$$C_X = -(3/4) \sqrt[3]{3/\pi} \quad (II.35)$$

La méthode X_{Slater} proposée par Slater [11], peut être considéré comme étant une LDA où l'énergie de corrélation est négligée et la partie d'échange est donnée par:

$$\varepsilon_{X_\alpha}[\rho] = -\frac{3}{2}\alpha C_X \rho^{1/3}(r) \quad (\text{II.36})$$

Où α désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à **1**. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par Schwartz [12]. Il faut aussi noter que Kohn et Sham ont montré que l'équation X_α est équivalente à la LDA et elle est identique à l'expression de Dirac (II.30) si la corrélation est ignorée et $\alpha = 2/3$. Pour la partie de corrélation, aucune expression analytique explicite de ce type n'est connue. Les paramètres contenus dans cette fonctionnelle ont été déterminés à partir de l'interpolation d'un ensemble de valeurs d'énergie de corrélation basées sur des calculs Monte Carlo quantiques. Enfin, Ceperley et Adler [13], et plus récemment Ortiz et Ballone [14], ont déterminé numériquement la contribution des corrélations par des simulations de type Monte-Carlo quantique.

b. La méthode du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient [15, 16] va plus loin que l'approximation locale de la LDA. Le potentiel d'échange-corrélation ne dépend de r qu'à travers la densité $\rho(r)$. Dans l'approximation GGA cette dépendance est aussi bien à travers $\rho(r)$ que son gradient $\nabla\rho(r)$. Ainsi on écrit:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (\text{II.37})$$

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA. A titre d'exemple ces dernières tendent à améliorer les énergies totales [17, 18]. Les volumes d'équilibre et les modules d'incompressibilité des métaux de transition sont en meilleur accord avec l'expérience en GGA [19].

II.3.4. Résolution des équations de Kohn-Sham

Grâce aux termes d'échange et de corrélation établis précédemment pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelée orbitales de Kohn-Sham(KS):

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \Psi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.38})$$

$\Psi_j(\vec{r})$: Est la fonction de base.

C_{ij} : Les coefficients du développement en série de $\Psi_i(r)$.

La solution auto cohérent des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie total. L'équation séculaire est définie comme suite:

$$(H - \Psi \varepsilon_i S) \quad (\text{II.39})$$

\mathbf{H} : est la matrice hamiltonienne.

\mathbf{S} : est la matrice de recouvrement.

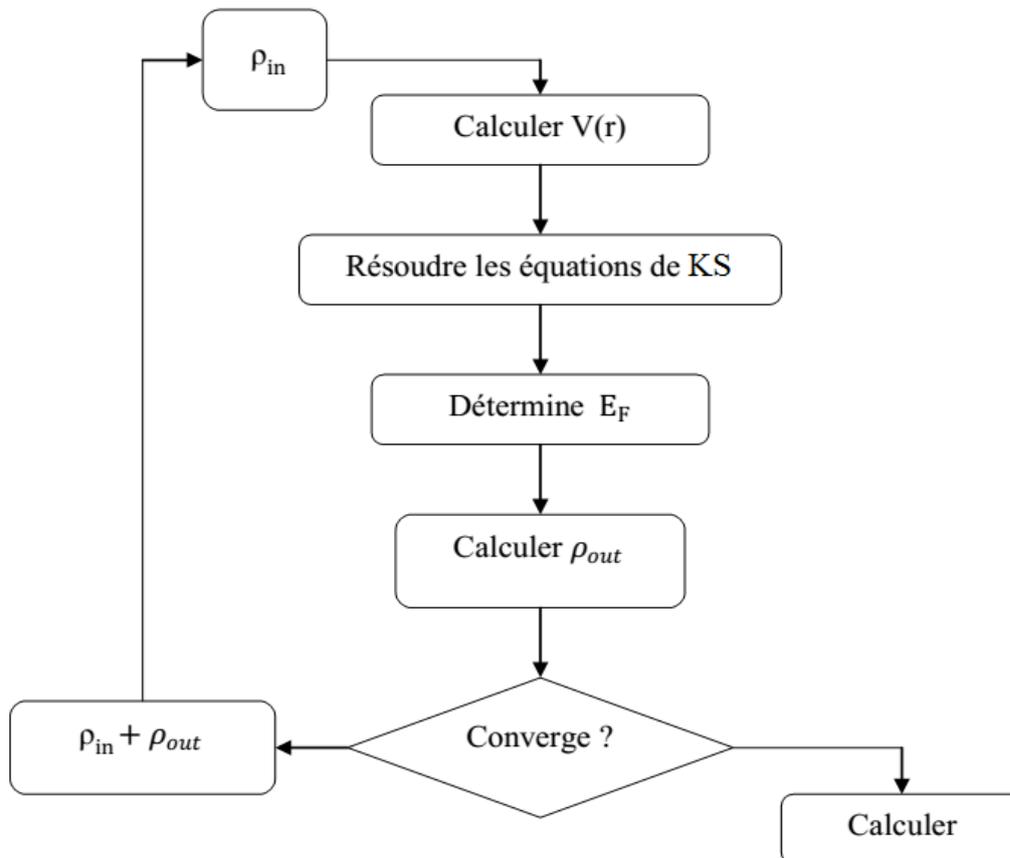


Figure II.1. Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.4. L'approche de l'onde plane

Les bases d'ondes planes sont intensivement employées dans les calculs de la structure électronique, et elle est particulièrement bien adoptée pour les systèmes périodiques. En effet, un des problèmes-majors du calcul numérique est celui de la dimension des systèmes étudiés. Dans la plus part des problèmes physiques, les systèmes étudiés possèdent une ou plusieurs dimensions qui peuvent être considérées comme infinies. On doit alors revenir aux systèmes périodiques et donc au théorème de Bloch, qu'est fondamental pour la physique du solide, pour surmonter ce problème.

a. Théorème de Bloch

En 1928, Félix Bloch [20] a discuté des conséquences de la symétrie du solide sur les Calculs de fonctions d'onde le problème de l'équation d'un système à une seule particule sans interaction nécessite un calcul d'une fonction d'onde de chaque électron parmi un nombre infinis dans le système, et peut être surmonté en appliquant ce théorème qui implique que la fonction de électron dans un potentiel périodique peut être exprimé dans ensemble de base d'onde plane. Bloch a eu l'idée d'écrire la fonction d'onde électro:

$$\psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad (\text{II.40})$$

Avec
$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II.41})$$

Où \vec{k} est le vecteur d'onde, i est l'indice de la bande réseau direct, \vec{R} est le vecteur du réseau direct la fonction $u_i(\vec{r})$ est écrite sous forme

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{iG} \exp(i\vec{G}\vec{r}) \quad (\text{II.42})$$

Où \vec{G} est le vecteur du réseau réciproque définie par $\vec{G}\vec{R} = 2\pi m$ (m est un entier). Par suit la fonction d'onde peut être mise sous forme:

$$\psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_G C_{i,k+\vec{G}} \exp i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r} \quad (\text{II.43})$$

Dans la pratique on ne peut pas travailler avec un ensemble de base infinie (II.43), il faut limiter cette dernière, cela est simple pour les ondes planes par la limitation de l'ensemble de vecteur \vec{k} avec la condition $\vec{k} < \vec{k}_{\max}$. Cette dernière, correspond à une sphère de rayon \vec{k}_{\max} centrée à l'origine de l'espace réciproque et signifier que tous les vecteur à l'intérieur cette sphère est incluse dans l'ensemble de base, Ou l'énergie associée au vecteur \vec{k}_{\max} est une énergie nommée l'énergie de coupure (cutoff énergie) tiene l'expression suivante:

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 k_{\max}^2}{2m_e} \quad (\text{II.44})$$

b. Les systèmes périodiques

La description des réseaux cristallins est basée sur l'hypothèse que les atomes sont positionnés de manière régulière et périodique et forment une structure qui se répète périodiquement dans les trois directions de l'espace et d'une façon infinie. Le potentiel cristallin agissant sur les électrons possède la périodicité du réseau:

$$V(r + R) = V(r) \quad (\text{II.45})$$

Où $l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3$ est le vecteur de translation du réseau directe, avec a_1, a_2 et a_3 sont les vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau dans les trois directions de l'espace, et l_1, l_2 et l_3 sont des entiers. Notamment, la densité électronique et le potentiel effectif de Kohn-Sham sont ainsi périodiques et ont R comme vecteur de translation:

$$\rho(r + R) = \rho(r) \quad (\text{II.46})$$

Et
$$V_{eff}(r + R) = V_{eff}(r) \quad (\text{II.47})$$

Les systèmes périodiques sont également caractérisés par l'invariance translationnelle du réseau dans la mesure où l'opérateur Hamiltonien commute avec les opérateurs qui génèrent des translations à travers les points du réseau. Les équations de Kohn-Sham étant vérifiées dans tout l'espace, une fonction d'onde $\psi(r)$ doit dépendre de cette périodicité.

c. Echantillonnage de la zone de Brillouin

Le nombre de vecteurs d'onde \vec{k} permis dans la première zone de Brillouin est égal au nombre de sites dans le cristal. En théorie l'équation de Schrödinger doit être résolue pour chaque vecteur d'onde \vec{k} dans la première zone de Brillouin, mais la difficulté réside dans le nombre infini des points k . Pour résoudre le problème de l'infinité des points k , la première zone de Brillouin doit être échantillonnée de façon à ne devoir calculer la structure électronique qu'en un nombre fini minimal de points k , et pour diminuer le nombre de points k nécessaires, on peut utiliser les symétries du système et on suppose une évolution continue des bandes entre deux points k . C'est ce qu'on désigne par le terme échantillonnage des points k [21].

Différentes méthodes d'échantillonnage ont été proposées pour calculer le potentiel électronique dans la première zone de Brillouin comme les méthodes de Shadi et Cohn [22], Joanno-poulos et Cohn [23], Evarestov et Smirnov [24] ou celle de Monkhorst et Pack [25].

d. L'énergie de coupure

Théoriquement, il faudrait utiliser une base infinie d'ondes planes, mais en pratique, le développement en série est tronqué à un certain terme qui est défini par l'énergie de coupure E_{cut} . Plus précisément, on se limite aux ondes planes ayant une énergie cinétique inférieure à E_{cut} .

$$\frac{1}{2} |K + G| < E_{cut} \quad (\text{II.48})$$

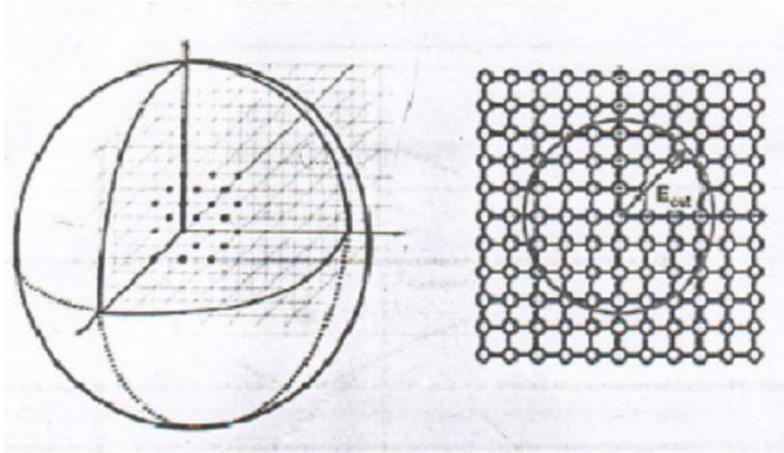


Figure II.2. Convergence de l'énergie de coupure (E_{cut}).

Une augmentation de E_{cut} permet d'étendre la base et d'améliorer ainsi la précision du calcul, mais conduit évidemment à une augmentation du temps de calcul. L'énergie de potentiel utilisé et du système étudié, de sorte qu'il est nécessaire d'effectuer des études de convergence avant d'interpréter les résultats. [13] Alors le nombre d'ondes planes est obtenu à partir de nombre k et G de vecteur est défini Comme:

$$N_{PW} \approx N_K \times \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{\frac{3}{2}} \quad (\text{II.49})$$

Où N_K est le nombre de vecteurs k à l'aide desquels la zone de Brillouin est échantillonnée, et Ω est le volume de la cellule de simulation.

II.5. L'approche du pseudo-potentiel

La méthode du pseudo potentiel consiste à remplacer le système atomique par un système comportant le cœur ionique et les électrons de valence. Ces derniers participent activement à la liaison des atomes et déterminent les propriétés physiques des matériaux alors que les électrons de coeur peuvent être traités comme des orbitales gelées. Les pseudopotentiels et les pseudos fonctions sont construits ainsi (Figure II.3).

$$V_{pp}(r) = V_{ext}(r) \quad (\text{II.50})$$

$$\varphi^{pp}(r) = \varphi^{AE}(r) \quad (\text{II.51})$$

A l'intérieur de r_c , le pseudo potentiel est différent de Z/r et les pseudos fonctions d'ondes n'oscillent pas.

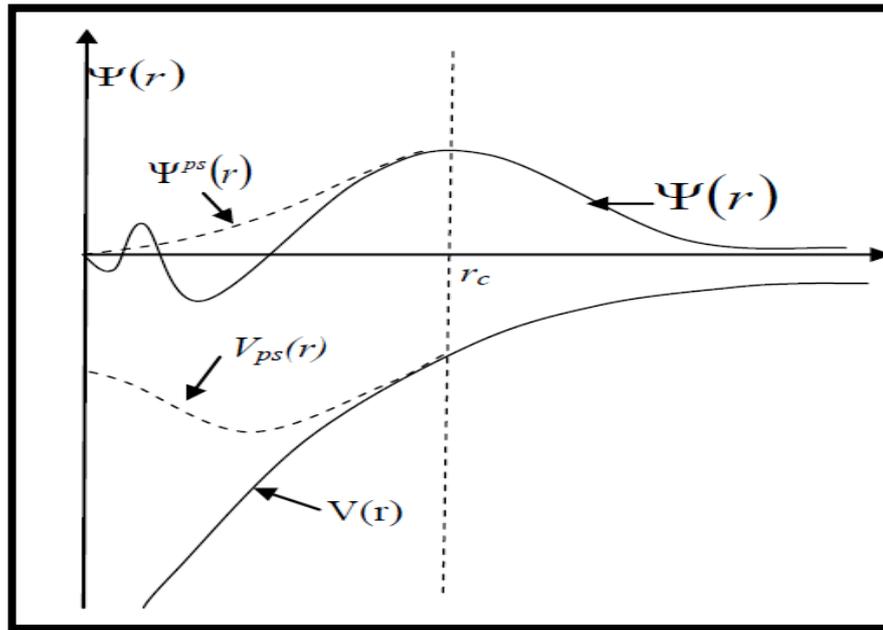


Figure II.3. Le potentiel de tout-électron (ligne continues) et pseudo-électron (Ligne discontinue) et leur fonctions correspondantes.

II.6. biovia matériel studio

BIOVIA Materials Studio est un logiciel de simulation et de modélisation de matériaux. Il est développé et distribué par BIOVIA (anciennement Accelrys), une firme spécialisée dans les logiciels de recherche en chimie computationnelle, bioinformatique, cheminformatique, simulation de dynamique moléculaire et mécanique quantique [3].

Ce logiciel est utilisé dans la recherche avancée de divers matériaux, tels que les polymères, les nanotubes de carbone, les catalyseurs, les métaux, la céramique, les alliages, les produits pharmaceutique, les batteries etc., par les universités (par exemple, North Dakota State University [4]), les centres de recherche et les entreprises de haute technologie.

Materials Studio est un progiciel de modèle client-serveur avec des clients PC Microsoft Windows et des serveurs Windows et Linux fonctionnant sur des PC, des stations de travail Linux IA-64 (y compris Silicon Graphics (SGI) Altix) et des clusters HP XC.

II.7. Code CASTEP

II.7.1. Introduction

Le code CASTEP (*Cambridge Sequential Total Energy Package*) [29,30] disponible dans l'interface *Material studio* est originairement développé dans la Théorie de Groupe de la

matière condensée à l'université de Cambridge en Grande Bretagne. C'est un logiciel qui utilise la théorie de la densité fonctionnelle pour fournir une bonne description à l'échelle atomique de toutes sortes de matériaux et des molécules. Il peut donner des informations sur les énergies totales, les forces et les contraintes d'un système atomique, ainsi que le calcul de la géométrie optimale, les structures de bande, les spectres optiques, spectres de phonons et bien plus encore. Il peut également effectuer des simulations de dynamique moléculaire.

II.7.2. Technique SCF de minimisation électronique dans CASTEP

Afin de déterminer l'état fondamental électronique des systèmes étudiés, deux algorithmes SCF (Self-consistent field) sont implémentés dans le code CASTEP: Density Mixing (DM) [31] et EDFT [32]. Bien que l'algorithme DM soit généralement plus rapide, ce n'est pas un algorithme variationnel et de ce fait, il peut être sujet à des instabilités de convergence.

L'algorithme EDFT est variationnel mais est généralement plus lent, en particulier en présence des bandes vides. Le choix de l'un ou de l'autre algorithme est gouverné par les difficultés de convergence de CASTEP pour un système donné. Dans l'algorithme DM, la somme des valeurs propres électroniques est minimisée dans le potentiel fixe au lieu de la minimisation autocohérente de l'énergie totale. La nouvelle densité électronique obtenue à la fin de la minimisation (ρ_{out}) est mélangée avec la densité initiale (ρ_{in}) et le processus est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Dans ce schéma, CASTEP supporte quatre méthodes de mixture: mixture linéaire (linear mixing), mixture de Kerker (Kerker mixing), mixture de Broyden (Broyden mixing), et mixture de Pulay (Pulay mixing), dans l'ordre croissant de robustesse. L'approche basée sur le gradient conjugué (conjugate gradient-based approach) est utilisée pour minimiser la somme des valeurs propres.

Le code CASTEP supporte également un schéma plus traditionnel pour la relaxation électronique, impliquant la minimisation de l'énergie totale. Les fonctions d'onde électroniques sont projetées en utilisant un jeu de base d'ondes planes et les coefficients d'expansion sont variés de façon à minimiser l'énergie totale. La technique de minimisation traditionnelle de l'énergie totale pourrait devenir instable dans un système métallique avec la cellule allongée dans une dimension, qui est la configuration typique pour les calculs de super cellule sur les surfaces.

Références bibliographiques

- [1] L. Landau and E. Lifchitz. *Mécanique quantique*. Editions MIR, Moscou (1966).
- [2] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **74**, 1 (1927).
- [3] Lévy. M. *Phys. Rev. A* 26: p. (1982).1200.
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* (1964).136- 864
- [5] W. Kohn et L.J. Sham: Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A): A1133, (1965).
- [6] A. K. Rajagopal, J. Callaway, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B.* 7 (1973) 1912-1919.
- [7] W. KOHN, L. J. SHAM, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140, (1965)1,133.
- [8] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1133, (1965).
- [9] K. Haddadi, Thèse de doctorat, université Sétif, (2013).
- [10] P.A.M. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 26, 376, (1930).
- [11] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385, (1951).
- [12] K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 5, 2466, (1972).
- [13] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566, (1980).
- [14] G. Ortiz et P. Ballone. *Phys. Rev. B*, 50(3), (1994).
- [15] A. Zunger and A. J. Freeman *Phys. Rev. B* 16, (1977) 2901.
- [16] A. Zunger and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 15, (1977) 4716.
- [17] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, (1951) 385.
- [18] K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 5, (1972) 2466.
- [19] P. M. Marcus, *Int. J. Quant. Chem. Symp.*1, (1967) 567.
- [20] M. Mattesini, proposition et modélisation Ab-initio de nouveaux matériaux ultrasdurs, thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, (2001).
- [21] A. Bedjaoui, Thèse Université Sétif, (2011).
- [22] D. J. Shadi and M. L. Cohn. *Phys. Rev. B*, 8, 5747, (1973).

-
- [23] J. D. Joannopoulos and M. L. Cohn. *J. Phys. C*, 6 :1572, (1973).
- [24] R. A. Evarestov and V. P. Smirnov, *Phys. Status Solidi*, 119:9, (1983).
- [25] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, 13:5188, (1976).
- [26] Marco Goffinet, Mémoire de Licencié “étude ab-initio d'oxydes multiferroïques : application au bifeo3”. université de liege.
- [27] BIOVIA Materials Studio overview, BIOVIA website
- [28] NDSU CHPC/Software/MS Home Page". Archived from the original on (27 /09/ 2007).
- [29] M. D. Segall, Philip J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark and M. C. Payne. *Condens. Matter* 14; (2002), 2717-2744.
- [30] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson and M.C Payne. *Zeitschrift fuer kristallographie*; 220(5-6), (2005), 567-270.
- [31] G.Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 11169.
- [32] N. Marzari, D. Vanderbilt, M. C. Payne, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 1337.

Chapitre III



Partie expérimentale

III.1. Introduction

La première partie de ce chapitre est relative à la description de la méthode de co-précipitation utilisée pour synthétiser le matériau semi-conducteur Cu_2O et les différentes conditions d'élaboration utilisées dans ce travail. La deuxième partie est consacrée à une brève explication des différentes techniques de caractérisations physicochimiques et électrochimiques: La spectrophotométrie UV/VISIBLE, La diffraction des rayons x (DRX), Le microscope électronique à balayage (MEB), Spectroscopie de diffusion Raman, et mesure Mott-Schottky.

III.2. Matériel et produits chimiques utilisés

III.2.1. Matériel

Béchers	Erlenmeyers
Tubes à essai	Fioles (100ml)
Support	Burette
Pipette	Papier filtre
Verre de montre	PH mètre
Balance électronique	Centrifugeuse
Agitateur magnétique avec Barreau magnétique	Four

III.2.2. Produits

Toutes les solutions utilisées ont été préparées dans de l'eau distillée à partir des produits rassemblés dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Caractéristique des produits utilisés.

Produites	Pureté	Densité	Masse molaire
CuSO_4	97 %	2.286 g/cm^3	249.6850 g/mol
$\text{NH}_3(\text{aq})$	28 %	0.89 g/cm^3	17.03 g/mol
Isopropanol	99.9 %	0.786 g/cm^3	60.1 g/mol
Ethanol	96%	0.789 g/cm^3	46.069 g/mol
Polyvinyl alcool	99%	1.329 g/cm^3	44.0526 g/mol

III.2.3. Montage expérimental

La photographie ci-dessous (Figure III.1) montre le montage expérimental utilisé.



Figure III.1. Montage expérimental.

III.3. Conditions expérimentales

pH solution mère ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) = **2.31**

Température = **22 °C**

Agitation = **750 rpm /min**

III.3.1. Mode d'emploi

Le protocole de synthèse utilisé pour cette technique est détaillé dans ce qui suit:

- **Préparation de la solution mère**

On pèse 5g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 4g de polyvinyle alcool et on les met dans une fiole de 100 ml, après on ajoute 15ml de l'isopropanol et on continue par l'eau distillée jusqu'à le trait de jauge.

- **Préparation de NH_4OH à $C_1= 0.2\text{M}$, $C_2=0.5\text{M}$, $C_3= 1\text{M}$**

Calcule le volume (V_0) de NH_4OH

$$C = \frac{10Pd}{M} \quad \text{Tel que: } p = 28\% \quad d = 0.89 \text{ g/cm} \quad M(\text{NH}_3(\text{aq})) = 17.03 \text{ g/mol}$$

$$\text{Si : } C_1 = 0.2\text{M} \quad \longrightarrow \quad V_0 = \frac{CVM}{10Pd} = \frac{0.2 \times 100 \times 17.03}{10 \times 28 \times 0.89} = \mathbf{1.36 \text{ ml}}$$

$$\text{Si : } C_2 = 0.5 \text{ M} \quad \longrightarrow \quad V_0 = \frac{CVM}{10Pd} = \frac{0.5 \times 100 \times 17.03}{10 \times 28 \times 0.89} = \mathbf{3.41 \text{ ml}}$$

$$\text{Si : } C_3 = 1 \text{ M} \quad \longrightarrow \quad V_0 = \frac{CVM}{10Pd} = \frac{1 \times 100 \times 17.03}{10 \times 28 \times 0.89} = \mathbf{6.83 \text{ ml}}$$

Dans une fiole de 100 ml, on met 1,36 ml de NH_4OH (la même chose avec les autres volumes ($V_0 = 3,41 \text{ ml}$, $V_0 = 6,83 \text{ ml}$), on continue par l'eau distillée jusqu'à le trait de jauge.

- On met la solution mère dans un bécher, on mesure la valeur du pH de la solution, après on ajoute le NH_4OH de la burette (50 ml), tout agiter pendant une heure. Puis on mesure la valeur du pH et la température de la solution.
- On met le mélange résultant dans des tubes d'une centrifugeuse, réglée 4000 tour / min pendant 30 minutes.
- Après avoir retiré les tubes de l'appareil, le précipité obtenu doit être filtré et lavé par éthanol plusieurs fois, puis séché dans une étuve à 80°C pendant 2 h.
- la masse obtenue doit être pesée et traitée dans différentes températures (200°C, 400°C, 600°C) pour avoir le matériau désiré. les (tableaux.III.2 et III.3) regroupent les

valeurs des concentrations de l'agent précipitant, les masses obtenues et les températures de calcination:

Tableau III.2. Les masses des produits avant le traitement thermique.

CuSO₄	Avec 0.2M NH₄OH	Avec 0.5M NH₄OH	Avec 1 M NH₄OH
pH	5.1	5.3	8.27
Masse (Cu₂O)	5.17 g	6.31 g	5.623 g

Tableau III.3. Les différentes températures utilisées dans le traitement thermique.

Traitement thermique			
(1heure)			
pH = 5.1		400°C	
pH = 5.3	200°C	400°C	600°C
pH = 8.27		400°C	

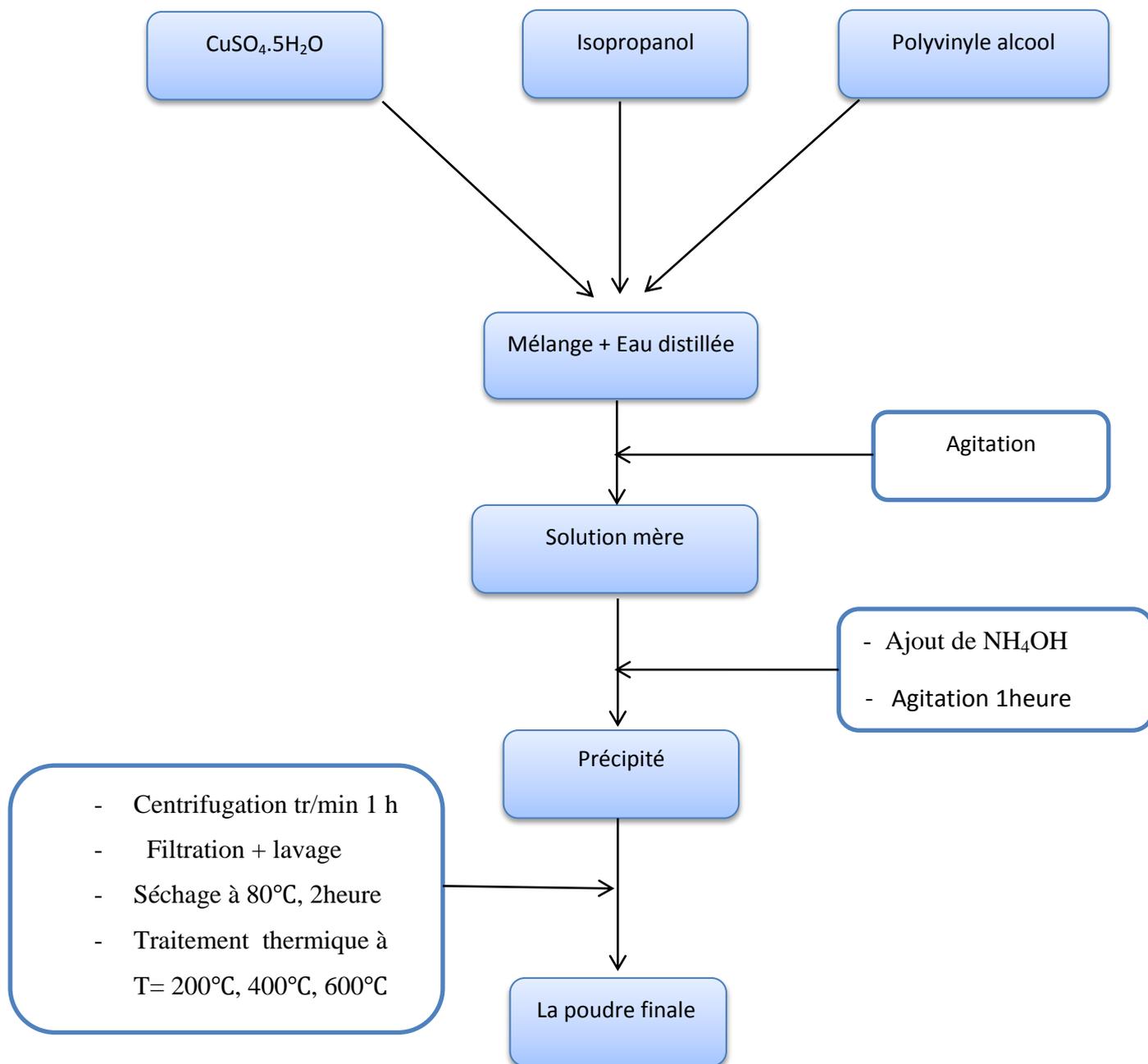


Figure III.2. Organigramme de synthèse de cuprite Cu_2O par la méthode de co-précipitation.

III.4. Les techniques de caractérisation

III.4.1. La spectrophotométrie UV/VISIBLE solide.

La spectroscopie d'absorption dans l'UV - visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée [1].

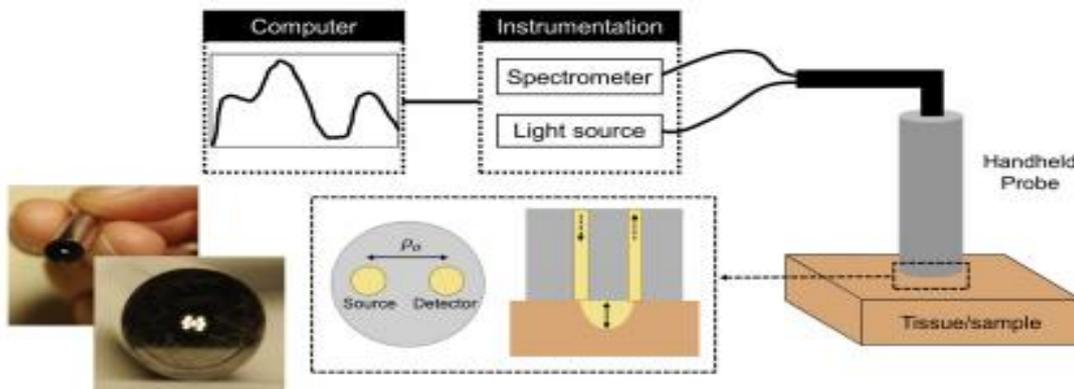


Figure III.3. Principe de la spectrophotométrie UV-visible solide.

III.4.2. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation physique, utilisée dans de nombreux domaines de la science des matériaux. Cette analyse permet de déterminer les propriétés structurales et microstructurale tel que la symétrie cristalline, les paramètres de la maille, la composition, la grosseur moyenne des grains...etc.

La réalisation de toutes ces analyses est effectuée par un diffractomètre qui donne l'intensité des rayons X diffracté en fonction de l'angle de diffraction.

La diffraction a lieu lorsque la relation de Bragg est vérifiée:

$$2 d (hkl). \sin\theta = n. \lambda \quad (\text{III.1})$$

avec:

$d (hkl)$: distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié (angle de Bragg).

n : ordre de la réfraction.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

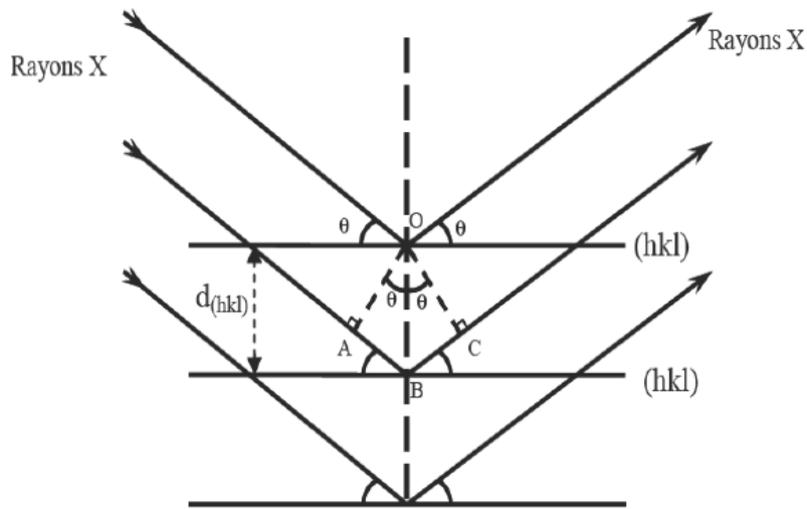


Figure III.4. Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l [2].

III.4.3. Le microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyses, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Cette technique a la particularité d'offrir une très grande profondeur de champ (plusieurs centaines de microns) et donne des vues qualitatives des surfaces d'une grande utilité. En revanche, la mesure absolue des dimensions dans le sens de l'épaisseur nécessite l'analyse d'une section de l'échantillon.

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires comme le montre la (figure III.5). Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi, et l'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaire sur la surface de l'échantillon. L'image est alors reconstruite en

utilisant le signal généré par les différents détecteurs pour moduler la brillance d'un tube cathodique [3,4].

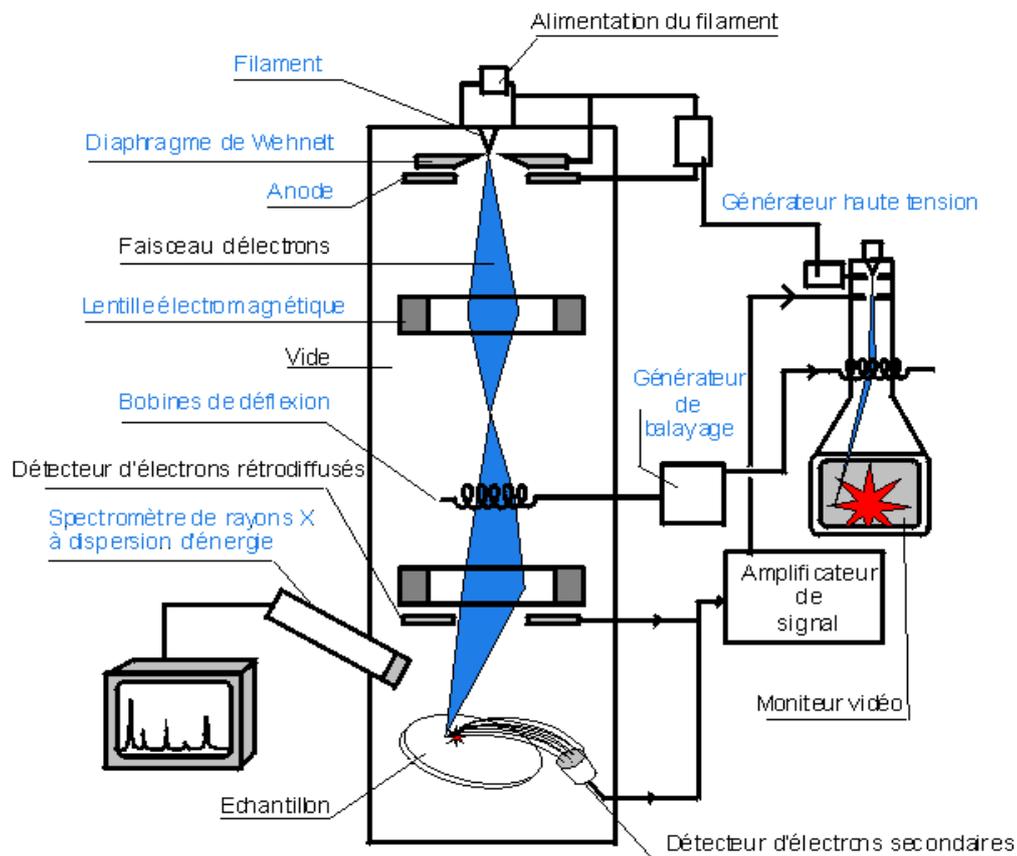


Figure III.5. Principe d'un microscope électronique à balayage (MEB).

III.4.4. Spectroscopie de diffusion Raman

L'effet Raman a été découvert par un physicien indien Chandrashekhara Venkata Raman en 1928. La spectroscopie Raman consiste en l'observation du rayonnement diffusé par un matériau (Figure III.6) [5]. L'effet Raman est le phénomène physique par lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière incidente par diffusion inélastique des photons. Cette modification de la fréquence lumineuse correspond à un échange d'énergie entre les photons incidents et le matériau. Cet échange d'énergie peut avoir plusieurs origines: vibrations du cristal, excitation magnétique... L'étude de ces variations d'énergie permet alors de remonter à certaines propriétés structurales du matériau étudié.

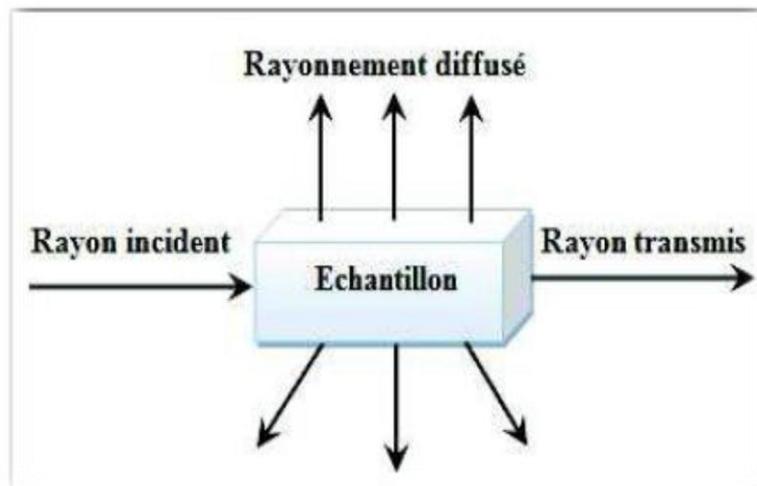


Figure III.6. Diffusion de la lumière dans un milieu [5].

Lorsqu'un photon interagit avec les électrons constituant les liaisons d'un matériau (Figure III.7), les électrons sont alors excités vers des niveaux d'énergie virtuels de vibrations. Lorsque ces électrons relaxent, ils interagissent avec les photons en modifiant leur énergie. Deux phénomènes peuvent alors être observés au cours de cette relaxation:

- La diffusion élastique Rayleigh: ce phénomène correspond à la diffusion élastique d'un photon, il n'y a pas d'échange d'énergie. Le photon garde la même énergie $h\nu$.
- La diffusion inélastique parmi laquelle se trouvent deux processus:
 - ❖ La diffusion Stokes: dans ce cas il y a diffusion inélastique d'un photon, il y a transfert d'énergie au matériau (création d'un phonon). Le photon diffusé est alors d'énergie $h(\nu-\nu_1)$.
 - ❖ La diffusion anti-Stokes: dans ce cas, il y a diffusion inélastique d'un photon, et transfert d'énergie du matériau au photon (absorption d'un phonon). Le photon diffusé est alors d'énergie $h(\nu+\nu_2)$.

Il faut noter que la diffusion Rayleigh concerne 1 photon sur 104, et que l'effet Raman concerne seulement 1 photon sur 108.

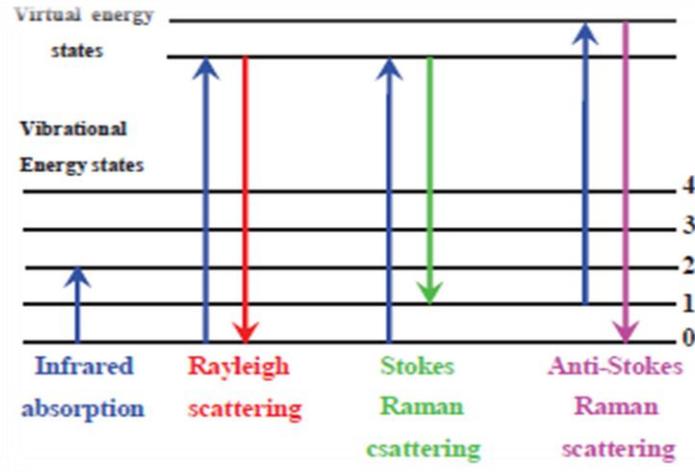


Figure III.7. Principe de la diffusion Raman.

La spectroscopie Raman permet donc de déterminer les différents niveaux d'énergie vibrationnels et de les relier aux structures des cristaux. En effet, la position des niveaux d'énergie est directement liée à la structure du matériau et à la nature des liaisons interatomiques dans le cristal.

III.4.5. Mesure Mott-Schottky

Les réactions électrochimiques à l'interface électrolyte/semi-conducteur dépendent de la densité des porteurs de charge à la surface du matériau semi-conducteur, et de la zone de charge d'espace. Le potentiel de bande plate ainsi que la densité des porteurs de charges sont des paramètres importants que l'on peut déterminer, en configuration d'appauvrissement interfaciale, par la relation de Mott-Schottky [6]:

$$\frac{1}{(C_{cs}^2)} = \frac{2}{(\epsilon\epsilon_0 eN)} \left(E - E_{fb} - \frac{KT}{e} \right) \quad (\text{III.2})$$

Où C_{cs} : est la capacité de charge d'espace, N : la densité de porteurs de charge, ϵ : la constante diélectrique du semi-conducteur (ici CuO), ϵ_0 : la permittivité électrique du vide, e : la charge élémentaire, k : la constante de Boltzman, T : la température absolue, E_{fb} : le potentiel de bande plate et E le potentiel appliqué.

Le tracé de $\frac{1}{(C_{cs}^2)}$ en fonction de E permet donc de déterminer, à partir de la pente de la droite et de son abscisse à l'origine, le type du matériau semi-conducteur N (si la pente est positive) ou p (si la pente est négative) et le potentiel de bandes plates E_{fb} (assimilable au minimum de la BC quand le charge d'espace absente).

Références bibliographiques

- [1] A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Chemical Reviews*, 95(1995) 49.
- [2] B.D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction", Addison-Wesley, Reading, MA (1972) p. 102.
- [3] P. Echlin "Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis" Springer, (2009).
- [4] S. Amelinckx, D. van Dyck, "Electron Microscopy" VCH Weinheim (1997).
- [5] D. J. Gardiner, "Introduction to Raman Scattering," in *Practical Raman Spectroscopy* (D. D. J. Gardiner and D. P. R. Graves, eds.), pp. 1–12, Springer Berlin Heidelberg, 1989.
- [6] K. Darowicki, S. Krakowiak, P. Slepiski, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 2204–2208

Chapitre IV



Résultats et discussion

IV.1. Introduction

Ce dernier chapitre est relatif à la présentation et discussion des résultats obtenues, la première partie concerne les calculs théoriques et simulations des propriétés optoélectroniques et structurales de cuprite Cu_2O et de cuprite dopée $\text{Cu}_{1.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}$, CuAgO , $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{O}$, tandis que la deuxième partie regroupe les résultats expérimentaux des mêmes matériaux.

IV.2. calculs théoriques

Dans notre étude on a fait des calculs des propriétés optoélectroniques partant et structurale des matériaux de Cu_2O qui possède une structure cristalline cubique avec le paramètre de maille $a = 4.2696 \text{ \AA}$, groupe de symétrie PN-3M .

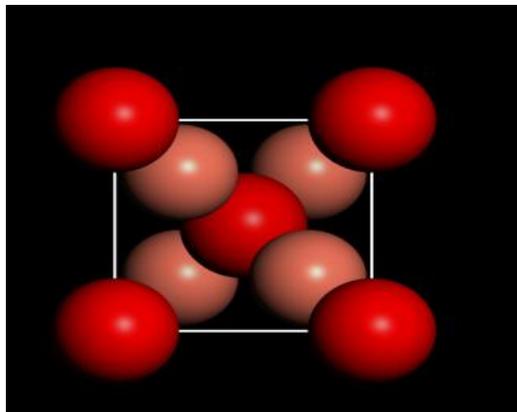
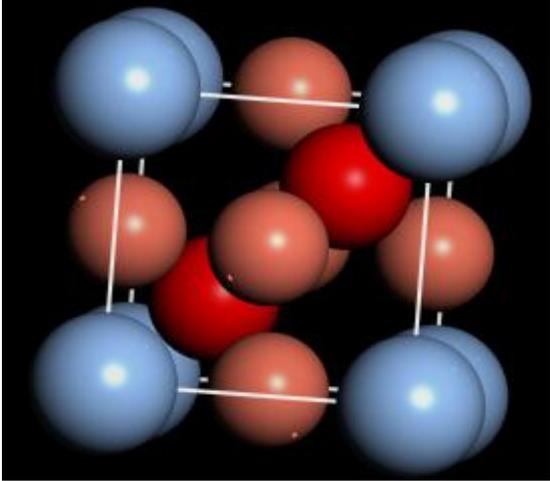
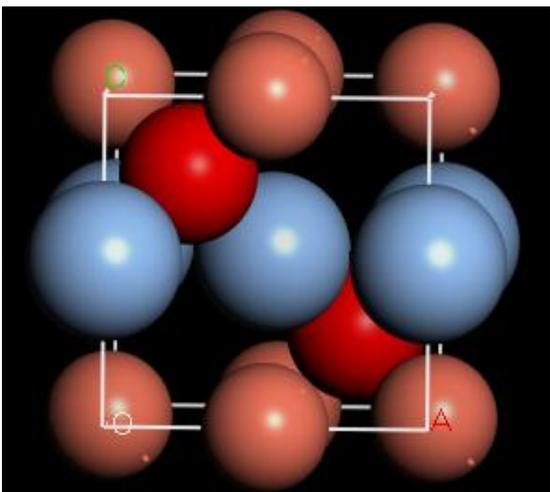
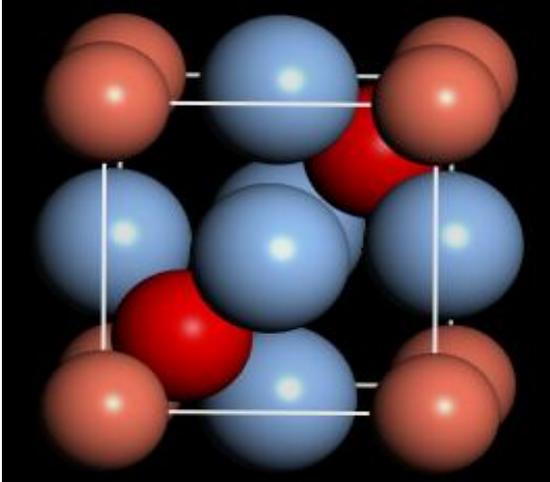


Figure IV.1. Structure cristalline de Cu_2O .

Dans le cas du dopage on remplace l'atome de cuivre Cu par l'atome de l'argent Ag avec un pourcentage défini et on optimise la nouvelle géométrie de la maille pour les matériaux $\text{Cu}_{1.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}$, CuAgO et $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{O}$. Le (Tableau IV.1) regroupe les nouvelles structures cristallines obtenues après dopage avec les nouveaux paramètres de maille et les espaces de groupe.

Tableau IV.1. Structures cristallines avec les paramètres de maille et les espaces de groupe après dopage.

Matériau	Structure cristalline	Paramètres de maille	L'espace de groupe
$\text{Cu}_{1.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}$	 <p>Hexagonal</p>	$a=6.0381$ $b=6.0381$ $c=7.3952$	r-3m
CuAgO	 <p>orthorhombique</p>	$a=6.0381$ $b=6.0381$ $c=4.2696$	cmma (D2H-21)
$\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{O}$	 <p>Hexagonal</p>	$a=6.0381$ $b=6.0381$ $c=7.3952$	r-3m (D3D-5)

IV.2.1. Densité de l'état

La meilleure méthode pour étudier les propriétés physique d'un matériau semi-conducteur est de constituer des courbes de densité d'états électroniques totale (TDOS, Total Density of States) et de densité d'états électroniques partielle (PDOS, Partial density of states).

Parmi d'avoir une idée sur l'origine des bandes énergétiques nous avons calculé la densité d'états totale et partielle de la cuprite Cu_2O (Figure IV.2). Dans cette figure, on peut observer des pics très intenses dans la zone de la bande de valence. Cette dernière est clairement dominée par les orbitales s et p de l'atome d'oxygène avec l'orbitale d de l'atome de cuivre, tandis que la bande de conduction est dominée par l'orbitale p de l'atome de cuivre. Ce résultat nous permet de savoir une idée concernant le dopage de la cuprite Cu_2O . Tant que le cuivre seul domine sur la bande de conduction, on peut dire que c'est mieux de doper le cuivre pour avoir une influence notable sur les propriétés optoélectronique de cuprite Cu_2O .

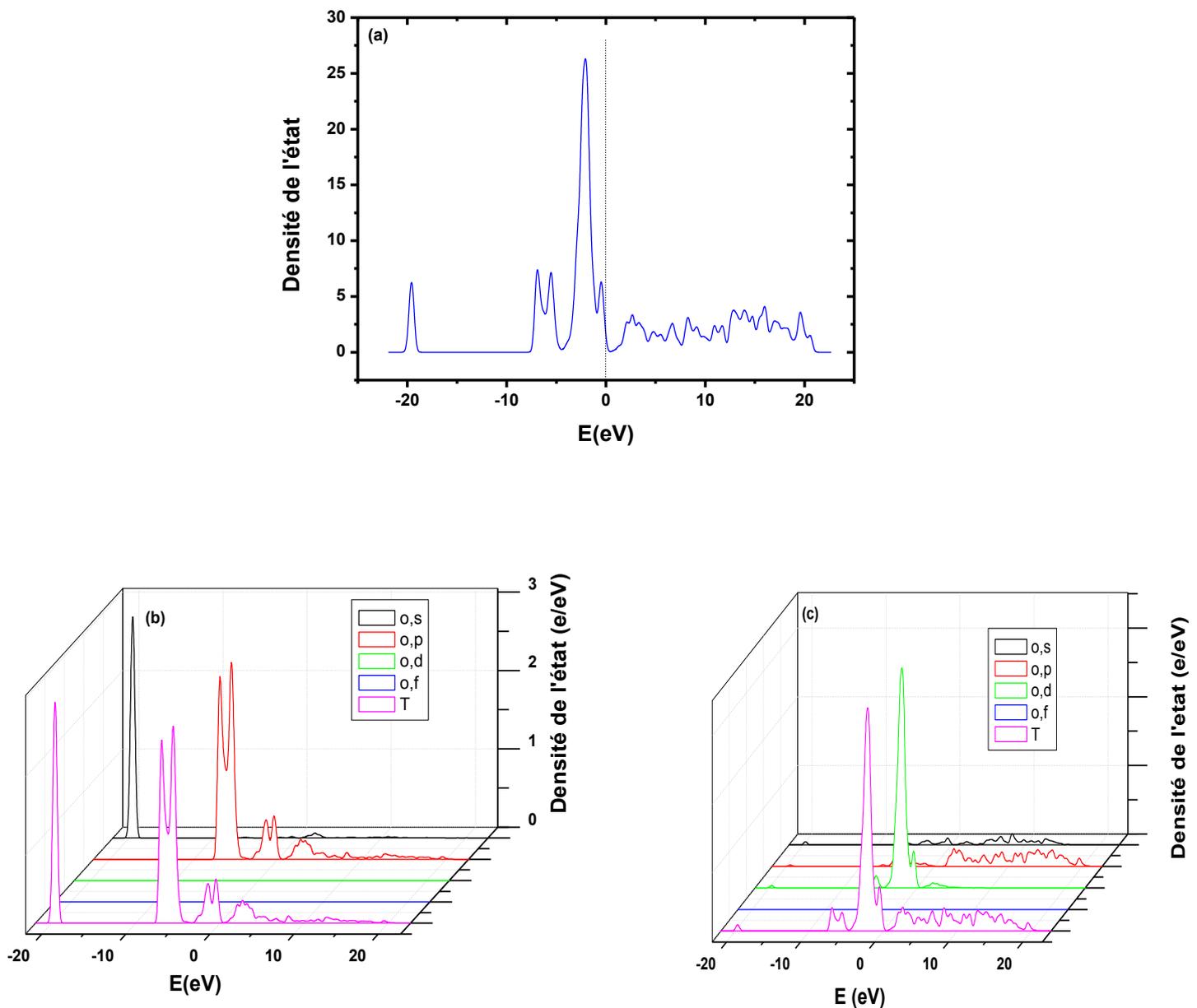


Figure IV.2. Densités d'états électroniques totales (TDOS) de Cu₂O (a) et partielles: (b) l'oxygène, (c) le cuivre.

La Figure IV.3 présente les densités d'états totales (TDOS) de cuprite dopée par l'argent Ag avec différents pourcentages 25, 50 et 75 % (Cu_{1.5}Ag_{0.5}O, CuAgO, Cu_{0.5}Ag_{1.5}O). À travers la comparaison de ces trois spectres avec le spectre du Cu₂O pure, on peut enregistrer plusieurs effets électroniques majeurs. Premièrement, on peut noter l'apparition des nouveaux pics dans les bandes (valence et conduction) relatif à d'autres orbitales d'un autre atome (Ag).

On constate aussi une augmentation significative de la longueur et de la largeur des différents groupes de bandes (pics); ce qui montre clairement qu'il y a une modification notable

dans la structure de bande et la longueur de la bande interdite sous l'effet de l'addition de l'argent à la cuprite Cu_2O comme nous le verrons ci-dessous.

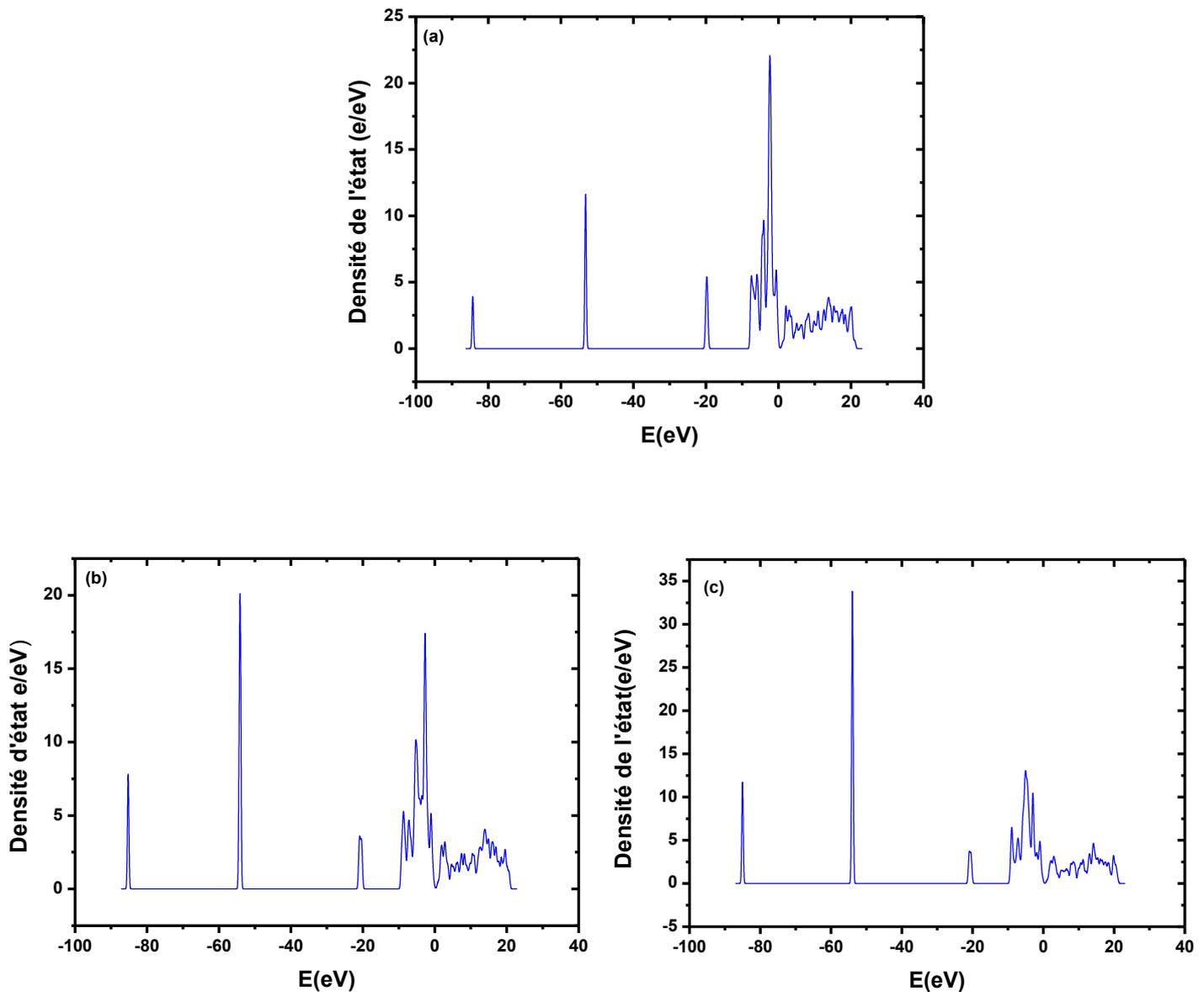


Figure IV.3. Densités d'états électroniques totales des composés $\text{Cu}_{1.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}$ (a), CuAgO (b) et $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{O}$ (c).

IV.2.2. les propriétés optoélectroniques

a. L'absorption

La Figure IV.4 Montre les spectres d'absorption de la cuprite Cu_2O et la cuprite dopée par l'argent $\text{Cu}_{1.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}$, CuAgO , et $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{O}$. D'après cette figure, il est clair que tous ces matériaux sont photoactifs dans le domaine UV-Visible selon les larges bandes d'absorption

observées de 100 à 600 nm. Les spectres obtenus montrent également qu'avec l'augmentation du pourcentage en Ag dans le matériau, la largeur de bande d'absorption et l'intensité des pics augmentent également, ce qui montre l'augmentation de l'efficacité d'absorption et la photoactivité de notre matériau avec l'augmentation du pourcentage en Ag dans le matériau.

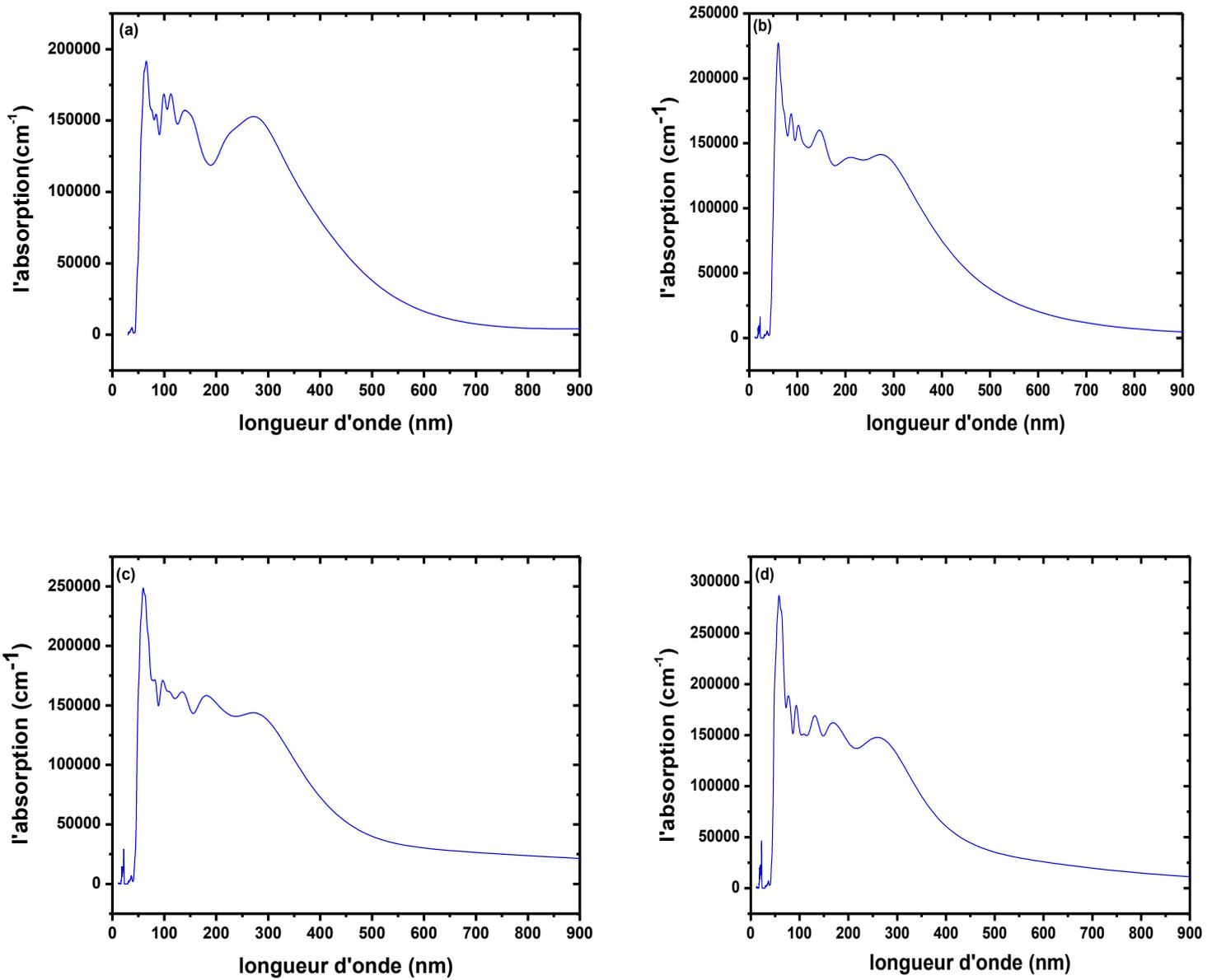


Figure IV.4. Spectres d'absorption des matériaux Cu_2O (a), $\text{Cu}_{1.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}$, CuAgO (c), et $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{O}$.

b. La conductivité

Une autre grandeur est fréquemment utilisée pour exprimer les propriétés optiques est la conductivité optique. Cette grandeur est généralement utilisée pour caractériser les métaux,

mais CASTEP donne l'avantage de calculer cette grandeur pour les isolants et les semi-conducteurs. La principale différence entre les deux est que les transitions intra bandes jouent un rôle important dans la partie infrarouge du spectre optique des métaux et ces transitions ne sont pas du tout considérées dans CASTEP. La Figure IV.5 présente les spectres de la conductivité pour l'ensemble de nos composés.

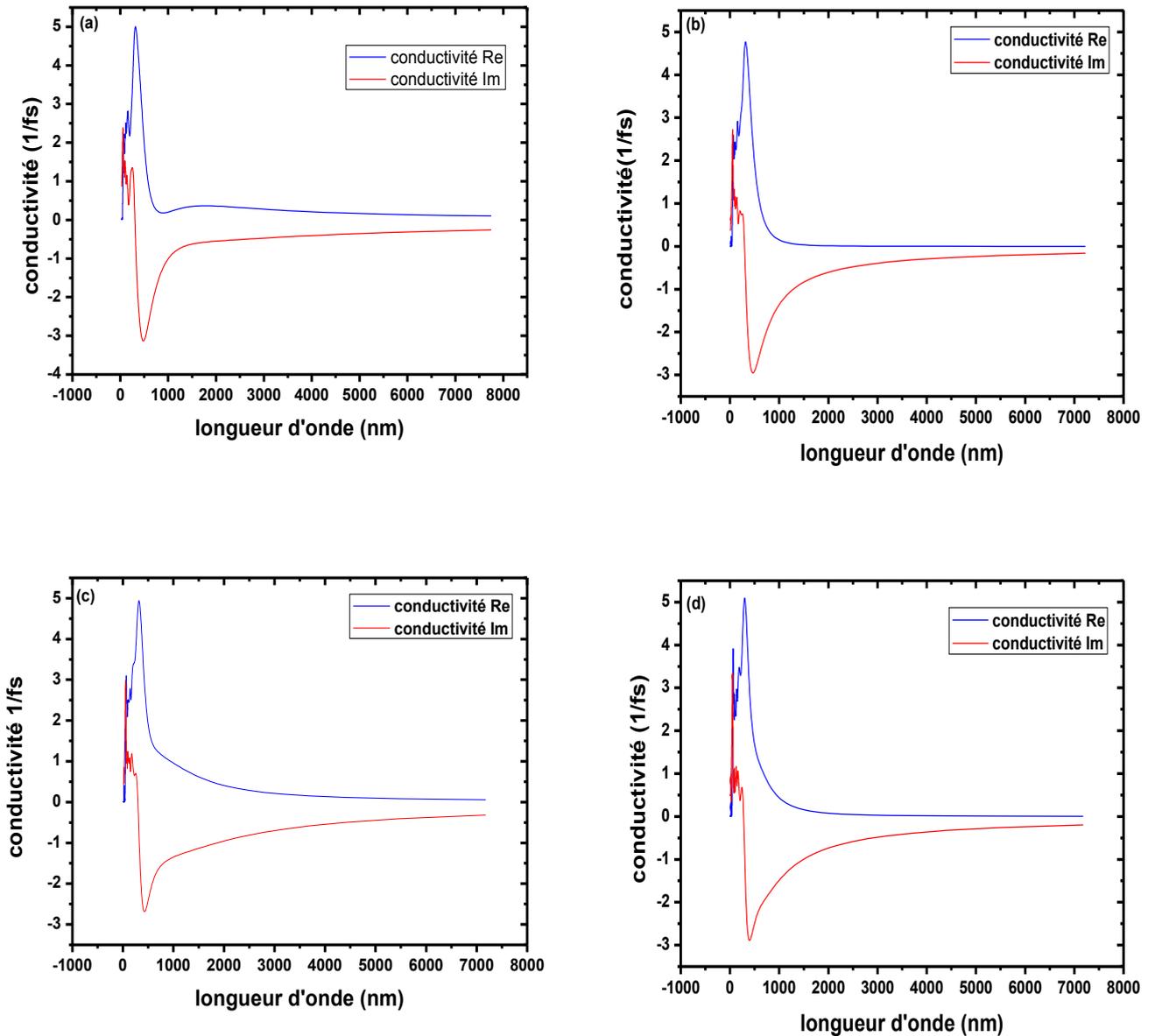
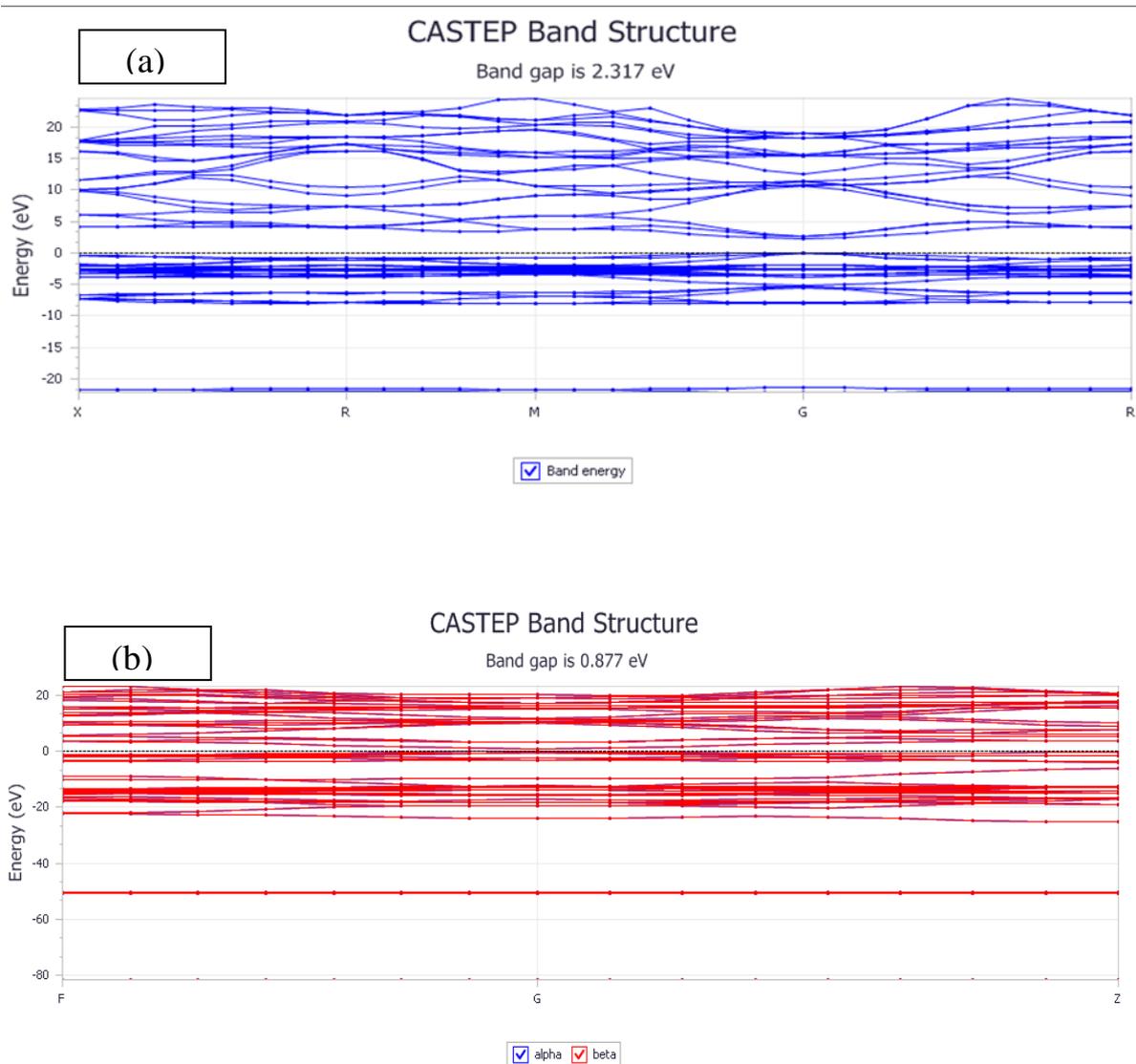


Figure IV.5. Spectres de conductivité optique de cuprite Cu_2O (a) et cuprite substituée en Ag: $\text{Cu}_{1.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}$ (b), CuAgO (c), et $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{O}$ (d).

c. La structure de bande

La Figure IV.6 présente la structure de bande de la cuprite Cu_2O accompagnée avec les structures de bandes de la cuprite dopée à différents pourcentages par l'argent Ag $\text{Cu}_{1.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}$, CuAgO , et $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{O}$. De la structure de bande de Cu_2O on peut enregistrer que ce dernier possède un gap direct avec une énergie de gap de 2.3 eV, Cette valeur est très cohérente avec les valeurs expérimentales dans mentionnées dans la littérature [1,2]. Pour les autres spectres on peut remarquer que la substitution de certain pourcentage du cuivre Cu par l'argent Ag provoque une diminution de l'énergie de gap pour atteindre la valeur de 0.87 eV pour un pourcentage de 25% d'Ag et 0.84 eV pour le pourcentage de 50%. Dans le cas de 75% d'argent l'énergie de gap commence à augmenter à nouveau (1eV). Dans cette figure on peut remarquer également que la bande reste toujours direct quel que soit le pourcentage de substitution.



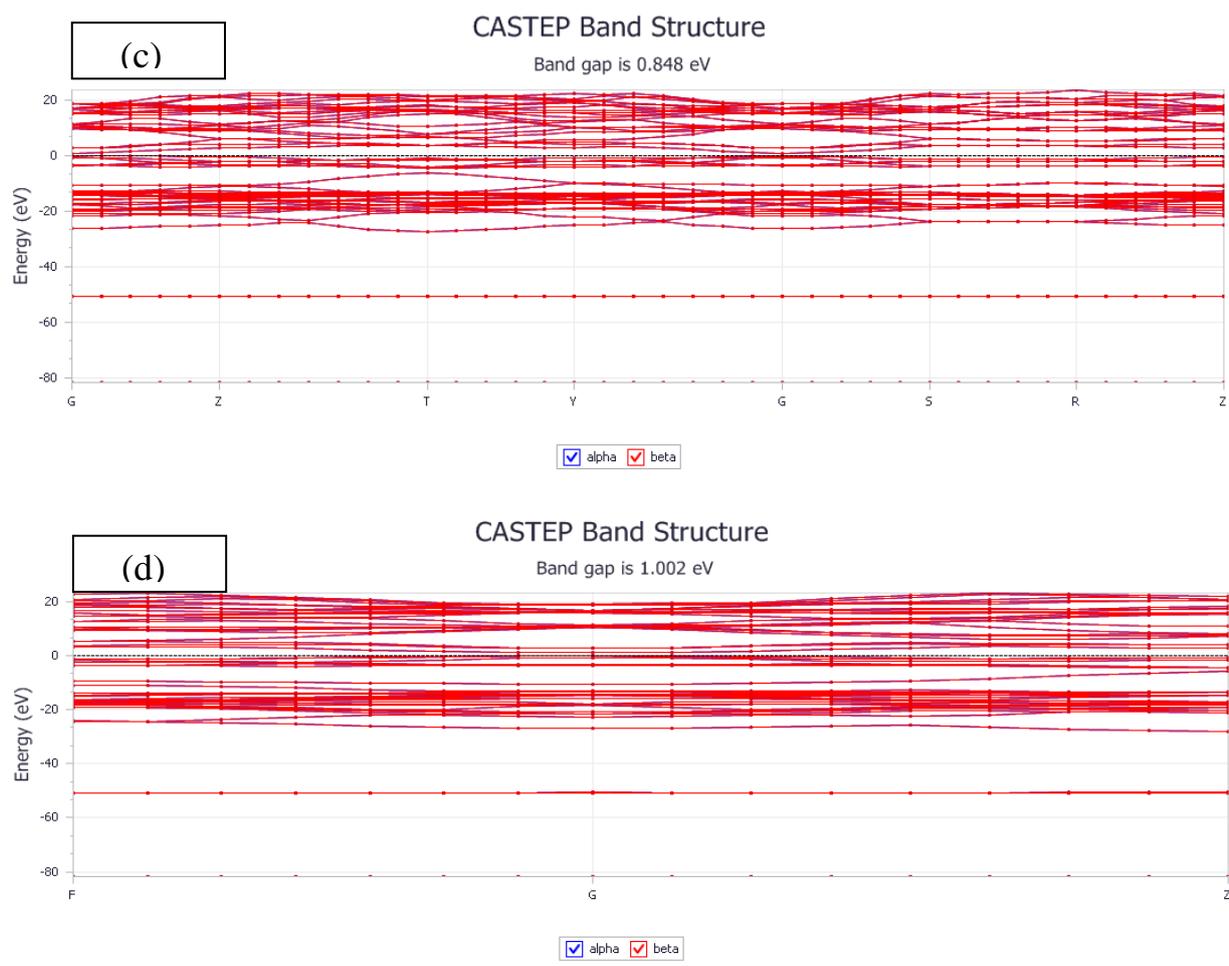


Figure IV.6. L'effet du dopage (substitution) sur la structure de bande de cuprite: Cu₂O (a), Cu_{1.5}Ag_{0.5}O (b), CuAgO (c), et Cu_{0.5}Ag_{1.5}O (d).

IV.2.3. les propriétés structurales

La Figure IV.7 présente les spectres de diffraction des rayons x DRX de cuprite Cu₂O et cuprite substituée en argent Cu_{1.5}Ag_{0.5}O, CuAgO, et Cu_{0.5}Ag_{1.5}O obtenus par le module (Reflex Tools) dans le logiciel (biovia material studio). Ces spectres montrent clairement que l'augmentation du pourcentage en argent dans la maille élémentaire de cuprite conduit à l'apparition de nouveau pics de diffraction, ce qui traduit par la modification de la structure cristalline et les paramètres de maille. Ce résultat est en bon accord avec les résultats de l'optimisation de la géométrie (Tableau IV.1).

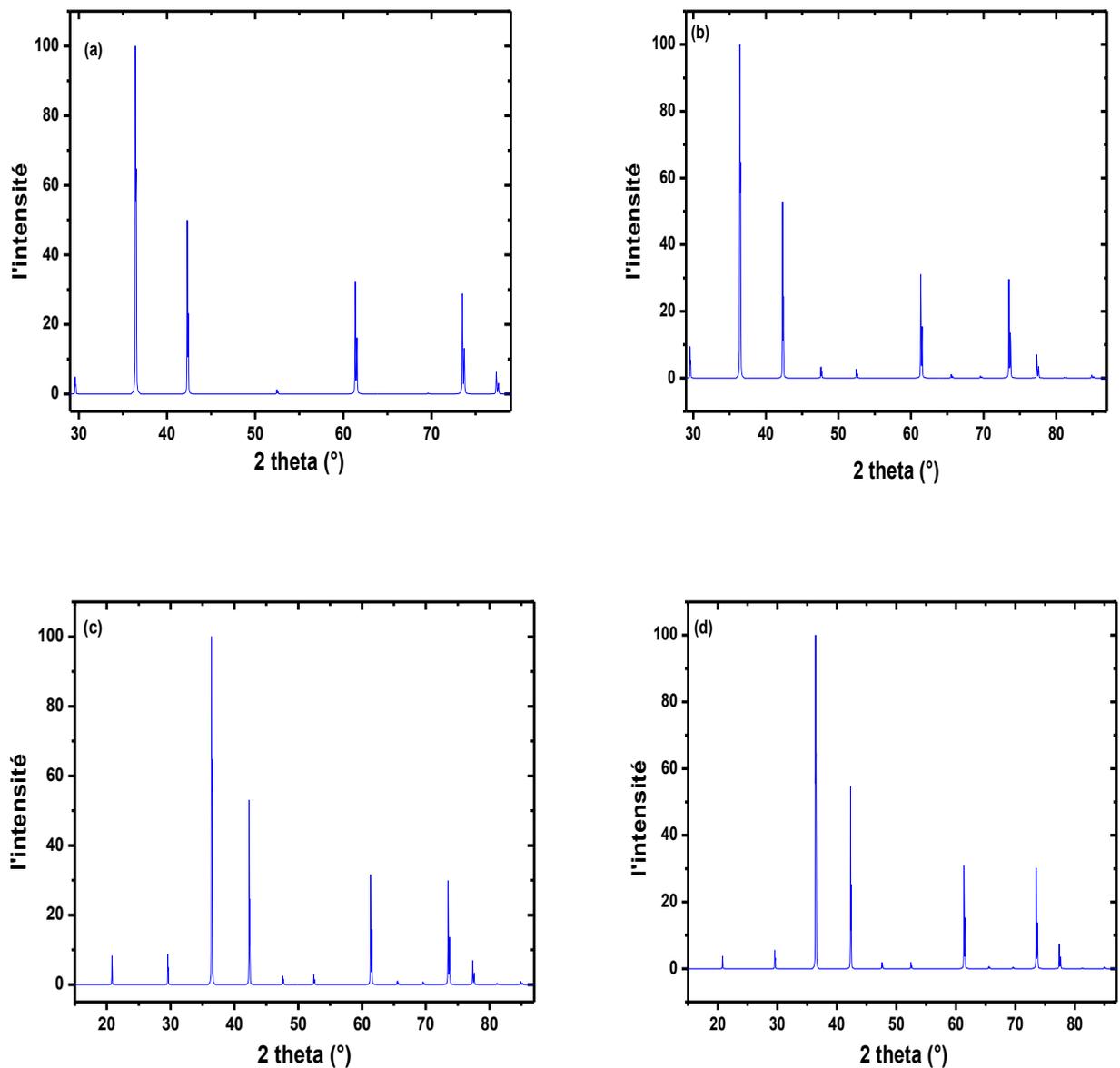


Figure IV.7. L'effet du dopage (substitution) sur le spectre DRX de cuprite: Cu_2O (a), $\text{Cu}_{1.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}$ (b), CuAgO (c), et $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{O}$ (d).

IV.3. Etudes expérimentale (DRX)

Cette partie concerne l'élaboration expérimentale de cuprite Cu_2O par la méthode de co-précipitation et la caractérisation du matériau obtenu par la diffraction des rayons x et la spectrophotométrie UV-Visible pour le but de l'investigation de ses propriétés optiques et structurales d'un côté et pour comparer les résultats expérimentaux avec les résultats de calculs théoriques obtenus par CASTEP d'un autre côté.

IV.3.1. Caractérisation structurale

La Figure IV.8 présente des spectres de diffraction des rayons x de cuprite élaborée par voie de co-précipitation à différentes concentrations de l'agent précipitant NH_4OH 0.2, 0.5 et 1 M. dans cette figure, il est très clair que les trois spectres possèdent les mêmes pics avec une légère différence en intensité. Par comparaison des pics obtenus dans ces spectres avec la base de données (pdf2) en utilisant le logiciel Match, on peut dire que la cuprite Cu_2O obtenus est accompagnée avec de la ténorite CuO (les pics noté par * concerne la cuprite et celles noté par x relatifs à la ténorite) [3,4], d'après la base de données la phase cristalline de cuprite synthétisée est cubique (CP6) avec un paramètre de maille $a=4.2696 \text{ \AA}$, groupe d'espace (pn3m). Avec la comparaison des trois spectres entre eux, on peut dire la concentration du NH_4OH donne le bon rendement est à 0.2 M.

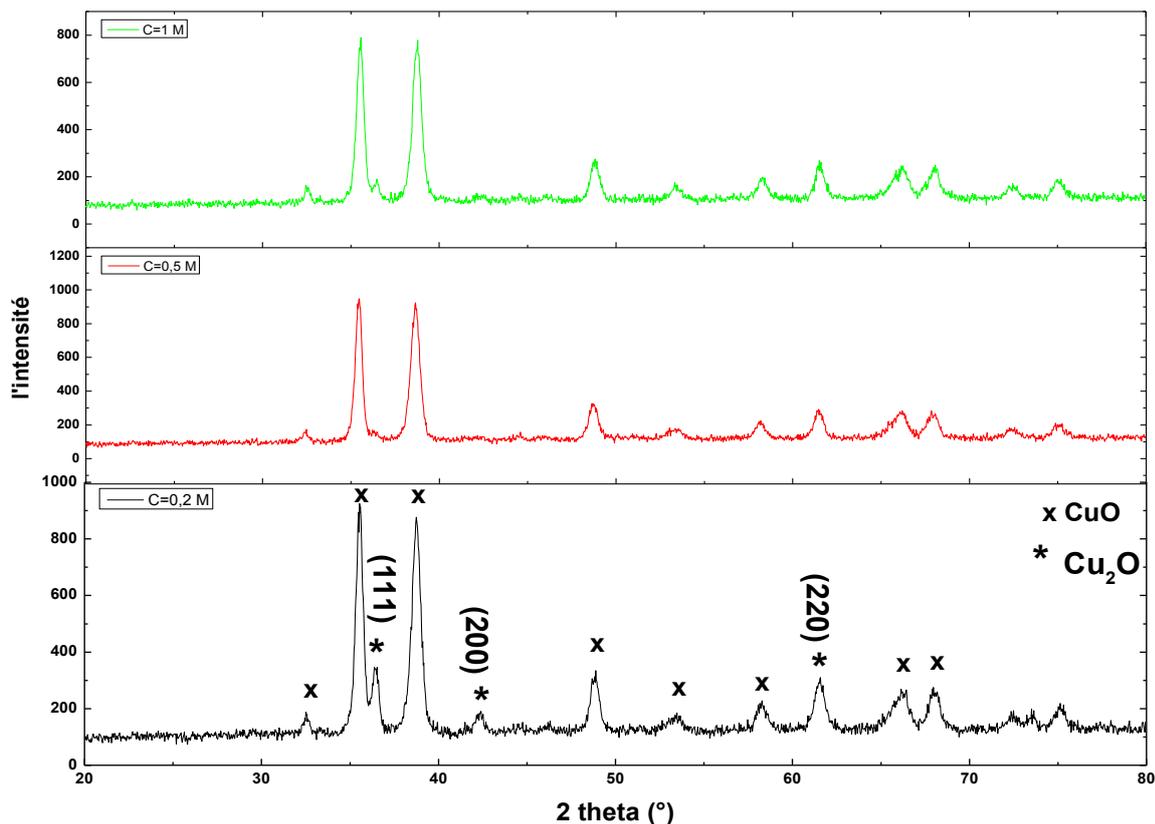


Figure IV.8. Spectres DRX de cuprite Cu_2O obtenu par co-précipitation pour différentes concentrations de l'agent précipitant (NH_4OH) et traité à $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

La Figure IV.9 Présente également des spectres de diffraction des rayons x de cuprite élaborée par co-précipitation à une concentration de l'agent précipitant fixé à 0.5 M et traitée à différentes températures 200, 400 et 600 °C. Les pics observés dans ces spectres montrent que la cuprite synthétisée est toujours accompagnée avec la formation de ténorite et que la cuprite se forme dans les températures de recuit 200 et 400 °C et ne forme pas à la température 600 °C. La même phase cristalline précédente est obtenu dans ce cas [3, 4].

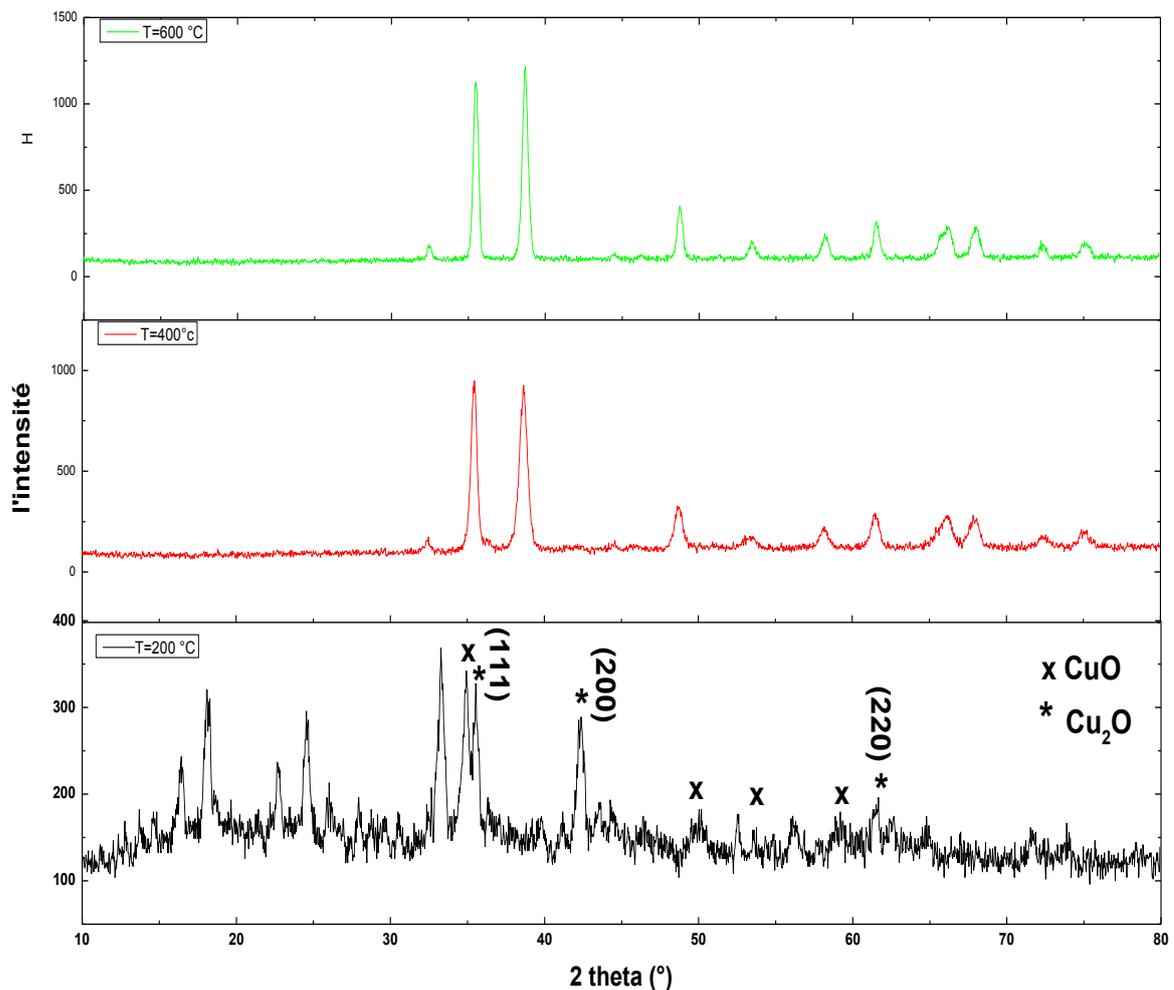


Figure IV.9. Spectres DRX de cuprite Cu_2O obtenu par co-précipitation pour une concentration de l'agent précipitant (NH_4OH) 0.5 M et traité thermiquement à différents températures.

IV.3.2. Caractérisation optique

Pour un matériau semi-conducteur, la détermination du type de transition direct ou indirect ainsi que l'évaluation de la largeur de la bande interdite peuvent être effectuée par la spectrophotométrie UV-Visible.

Un semi-conducteur absorbe la lumière en deçà d'une certaine longueur d'onde λ_g que l'on peut relier au gap par l'équation [5]:

$$\lambda_g(nm) = \frac{1240}{E_g} (eV) \quad (IV.1)$$

L'extinction de lumière correspondante suit une loi exponentielle:

$$I = I_0 \exp(-\alpha l) \quad (IV.2)$$

Où l est la longueur de pénétration de la lumière et α l'inverse de la longueur d'absorption (le coefficient d'absorption optique) qui est une fonction de l'épaisseur d , de la transmittance T et du coefficient de réflexion R du semi-conducteur, il est donné par la formule suivante [6-9].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{2T} + \left(\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right)^{1/2} \right] \quad (IV.3)$$

Le coefficient de réflexion est donné par l'équation suivante:

$$R = \frac{(n_R - 1)^2}{(n_R + 1)^2} \quad (IV.4)$$

Avec n_R l'indice de réfraction.

D'autre part le coefficient d'absorption est une fonction de l'énergie des photons incidents ($h\nu$) et de la largeur de la bande interdite (l'énergie de gap) E_g , il est donné par la formule suivante [10]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (IV.5)$$

A est une constante qui dépend également de l'indice de réfraction du matériau, de la masse réduite et de la vitesse de la lumière dans le vide, l'exposant n dépend du type de transition:

Pour un gap direct, $n=0,5$ et pour un gap indirect $n=2$. Il est donc possible, pour chaque type de particules, de tracer la courbe:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = f(h\nu) \quad (\text{IV.6})$$

Près du seuil d'absorption, on retrouve une fonction affine. L'intersection de la partie affine de la courbe et de l'axe des abscisses correspond au gap E_g .

Le spectre de transmittance UV-Visible de Cu_2O élaboré avec le tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ sont portés sur la (Figure IV.10). Cette figure montre que l'échantillon obtenu est photoactive dans le domaine UV-Visible qui est traduit par la bande de transmission observée, le tracé $(\alpha h\nu)^2=f(h\nu)$ est valable pour estimer la valeur de la bande d'énergie suivant l'équation (IV.6) ($n=0.5$ pour la cuprite Cu_2O [1,2]). De cette équation, quand $\alpha h\nu$ tend vers zéro, $h\nu$ tend vers E_g , ce qui montre que l'extrapolation sur l'axe ($h\nu$) nous donne directement l'énergie de gap. Pour notre courbe l'extrapolation donne une valeur d'énergie de gap de cuprite $E_g=3.8$ eV. Cette valeur ne correspond pas l'énergie de gap de cuprite mentionné dans la littérature (2-2.5 eV). Cette différence peut s'expliquer par l'existence de fort pourcentage des impuretés dans le matériau synthétisé.

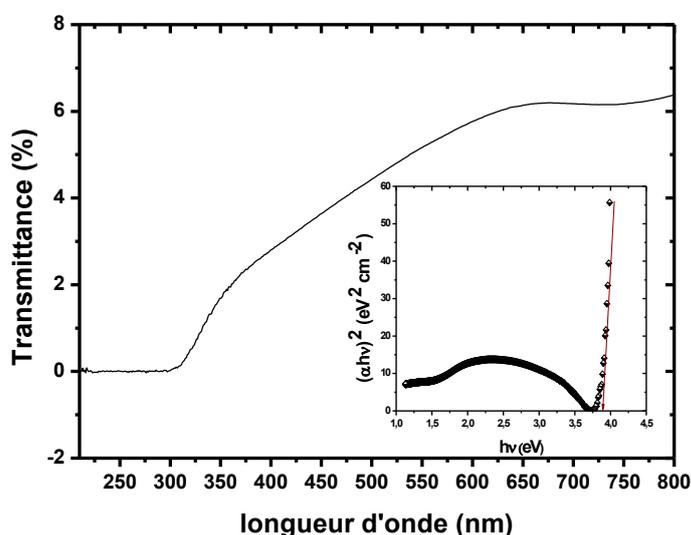


Figure IV.10. Spectre de transmittance UV-Visible de cuprite élaborée, avec le tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$.

Références bibliographiques

- [1] Rahal, H., Kihal, R., Affoune, A. M., & Rahal, S. (2018). Electrodeposition and characterization of Cu₂O thin films using sodium thiosulfate as an additive for photovoltaic solar cells. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26(2), 421–427. doi:10.1016/j.cjche.2017.06.023
- [2] Ravichandiran, C., Sakthivelu, A., Davidprabu, R., Deva Arun Kumar, K., Valanarasu, S., Kathalingam, A., ... AlFaify, S. (2019). An effect of rare earth Nd³⁺doping on physical characteristics of Cu₂O thin films derived by electrodeposition technique. *Thin Solid Films*. doi:10.1016/j.tsf.2019.05.008
- [3] Sawanson, tatge, natl. Bur. Stand. (U.S.). Circ . 539 I. 49 (1953)
- [4] Sawanson, Fuyat, natl. Bur. Stand. (U.S.). Circ . 539 II. 23 (1953)
- [5] A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Chemical Reviews*, 95(1995) 49.
- [6] Gonzalez-Hernandez, J., Gorley, P.M., Holrley, P. P., Vartsabyuk, O.M., Vorobiev, Yu .V., *Thin Solid Films*, 403-404 (2002) 471.
- [7] Yamaguchi, T., Yamamoto, Y., Tanaka, T., Tanashi, N., Yoshida, A., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 50 (1998) 1.
- [8] C.J. Huang, T.H. Meen, M.Y. Lai, W.R. Chen, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 82 (2004) 553.
- [9] M.S. Sadigov, M. Ozkan, E. Bacaksiz, M. Altunbas, A.I. Kopya, *J. Mater. Sci.*, 34 (1999) 4579.
- [10] R.P. Singh, S.L. Singh, S. Chandra, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, , vol. 19 (1986) 1299.

Conclusion générale



Conclusion générale

L'énergie solaire étant considérée comme l'énergie du futur car elle est renouvelable et respectueuse des l'environnement, elle a attiré beaucoup d'attention durant ces dernières années. Le développement de dispositifs de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique est un enjeu majeur pour répondre à la demande croissante en énergie à travers le monde, c'est le sujet de beaucoup de recherches actuel dans tout le monde et toutes les études s'efforcent maintenant pour créer des matériaux peu coûteux avec des technologies peu coûteuses et rentables. Parmi ceux-ci, L'oxyde de cuivre (Cu_2O) est un composé aux propriétés remarquables, et très bien placé pour répondre à ces exigences.

Les semi-conducteur de Cu_2O peuvent être obtenus par différentes techniques telles que l'évaporation sous vide, Sol-gel, électrodéposition, hydrothermale, co-précipitation. Cette dernière est intéressante en raison de sa simplicité, de son faible coût, de son procédé à basse température, et surtout de la possibilité de travailler avec un appareillage très simple.

Le présent travail a été consacré essentiellement au calcul théorique des propriétés optoélectroniques et structurales de l'oxyde de cuivre (Cu_2O) et l'investigation de l'effet du dopage de ce matériau par l'argent sur ses propriétés avec du logiciel Biovia Material Studio, ainsi que la synthèse expérimentale par voie de co-précipitation et caractérisation du matériau étudié afin de comparer les résultats expérimentales et calculés

D'après cette étude on peut conclure que

- ❖ pour le dopage de la cuprite Cu_2O , la substitution de l'atome de cuivre a une très grande influence sur ses propriétés que la substitution de l'oxygène.
- ❖ Les propriétés optiques calculées de cuprite Cu_2O sont très proches de celles mentionnées dans la littérature ($E_g=2.3$ eV).
- ❖ La substitution de certain pourcentage du cuivre par l'argent dans la cuprite Cu_2O conduit à l'amélioration de ses propriétés optiques et la modification de son structure cristalline, son paramètre de maille et son groupe de symétrie ($E_g=1$ eV).
- ❖ L'élaboration de cuprite par co-précipitation est accompagnée toujours avec la formation de ténorite CuO .
- ❖ La concentration de l'agent précipitant a un léger effet sur la synthèse de cuprite par co-précipitation.

- ❖ Cu_2O se produit dans le cas où la température de traitement thermique est entre 200 et 400 °C.
- ❖ La cuprite synthétisée par la méthode de co-précipitation dans nos expériences contient des impuretés qui ont affecté son énergie de gap.

ملخص

في هذا العمل قمنا بالحساب النظري للخواص الضوئية والبنية للكوبريت Cu_2O كما درسنا تأثير استبدال نسبة من النحاس بالفضة على هذه الخواص باستعمال برنامج Biovia Material Studio وبالخصوص CASTEP الذي يستخدم طريقة شبه الكمون والتي تركز على نظرية الكثافة الدالية، وهذا بهدف تحسين الخواص الضوئية والإلكترونية للكوبريت قصد استعماله في الخلايا الشمسية، وقمنا كذلك بالتحضير التجريبي للكوبريت بطريقة شبه الترسيب وتشخيصه ضوئياً باستعمال مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والضوئية UV-Visible وبنويوياً باستخدام انعراج الأشعة السينية (DRX)، ومقارنة النتائج التجريبية بنتائج الحساب. النتائج المتحصل عليها أثبتت أن الحسابات النظرية للخواص الضوئية والبنية مقارنة إلى حد كبير مع النتائج التجريبية (طاقة الفجوة، البنية البلورية...الخ). كما أثبتت كذلك أن الاستبدال الجزئي للنحاس بالفضة في الكوبريت يؤدي إلى تحسين خواصه الكهروضوئية بنسبة كبيرة حيث أصبحت طاقة الفجوة تقارب 1eV .

الكلمات المفتاحية: Cu_2O ، الخلايا الشمسية، نظرية الكثافة الدالية، الخواص الكهروضوئية ، أشباه النواقل، شبه الترسيب.

Abstract

In this work, we performed the theoretical calculation of the optical and structural properties of cuprite Cu_2O . We have also studied the effect of replacing a percentage of copper with silver on these properties using the Biovia Material Studio program, and particularly the CASTEP code, which uses the pseudopotential method, which is based on the Functional Density Theory (DFT), with the aim of improving the optoelectronic properties of cuprite for use in solar cells, we have also prepared the cuprite experimentally using the co-precipitation method and characterized it optically by UV-Visible spectrophotometry and structurally by X-ray diffraction (XRD), with the comparison of the experimental and the calculation results. The obtained results proved that the theoretical calculations of the optical and structural properties are very close to the experimental results (energy gap, crystal structure...etc.), and also showed that the partial replacement of copper by silver in the cuprite leads to a significant improvement in its optoelectronic properties where the energy gap becomes close to 1eV .

Keywords: Cu_2O , solar cells, DFT, optoelectronic properties, semiconductors, co-precipitation.

Résumé

Dans ce travail, nous avons effectué le calcul théorique des propriétés optiques et structurales de la cuprite Cu_2O . Nous avons également étudié l'effet du remplacement d'un pourcentage de cuivre par de l'argent sur ces propriétés en utilisant le programme de Biovia Material Studio, et particulièrement le code CASTEP, qui utilise la méthode de pseudopotentiel, qui est basée sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), dans le but d'améliorer les propriétés optoélectroniques de la cuprite afin de l'utiliser dans les cellules solaires, nous avons également préparé la cuprite expérimentalement en utilisant la méthode de coprécipitation et l'avons caractérisée optiquement par spectrophotométrie UV-Visible et structurellement par la diffraction des rayons X (DRX), avec la comparaison des résultats expérimentaux et les résultats de calcul. Les résultats obtenus ont prouvé que les calculs théoriques des propriétés optiques et structurales sont très proches des résultats expérimentaux (énergie de gap, structure cristalline...etc), et montré également que le remplacement partiel du cuivre par de l'argent dans la cuprite conduit à une amélioration significative de ses propriétés optoélectronique où l'énergie de l'espace devient proche de 1eV .

Mots clés : Cu_2O , cellules solaires, DFT, propriétés optoélectroniques, semi-conducteurs, coprécipitation.