

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE ELECTRIQUE
N° D'ORDRE :



FILIERE : GENIE ELECTRIQUE
OPTION : ELECTROMECHANIQUE

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : Chikh Zaki et Chikh Mohamed

Intitulé

Étude des propriétés structurales, électroniques et
optiques des nouveaux matériaux à base de ZnO

Soutenu devant le jury composé de:

BENYETTOU Loutfi	Université de M'sila	Président
DJALAB Abdelhakim	Université de M'sila	Rapporteur
KASMI Boucetta	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2022 /2023

Remerciements

Remerciements à Dieu -le tout puissant- qui nous a aidé à réaliser ce modeste travail. Nous tenons à remercier notre promoteur MR Djalab Abdelhakim d'avoir accepté de nous encadrer et de nous suivre durant toute cette période. Nous tenons aussi à remercier le personnel du Département de Génie électrique de M'sila, sous la direction de Mr CHOUNOU

Nos remerciements vont aussi au président du jury et aux membres du jury examinateurs qui nous ont fait l'honneur de participer au jury de ce travail.

Et enfin nous remercions l'ensemble des enseignants et des collègues de notre promotion, qui nous ont aidé à réaliser ce modeste travail dans lequel nous avons mis tout notre cœur et toute notre énergie dans l'espoir d'être à la hauteur des attentes du jury et d'honorer notre promoteur.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail.

A ma grand-mère

A mes parents.

A mes frères et mes sœurs.

Vous vous êtes dépensés pour moi sans compter.

En reconnaissance de tous les sacrifices consentis par tous et chacun pour me permettre d'atteindre cette étape de ma vie.

Avec toute ma tendresse.

A tout ma famille.

A mes cousins et cousines.

Vous avez de près ou de loin contribué à ma formation. Affectueuse reconnaissance.

Vous avez contribué en fonction de vos moyens à affermir ma formation.

Sincère gratitude.

A tous mes camarades du groupe « électromécanique » de la faculté des sciences et de la technologie ; à tous les étudiants de la faculté des sciences et de la technologie de UNIVERSITE DE M'SILA.

Zaki

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A ma mère avec toute mon affection.

A mon père avec toute ma reconnaissance.

A mon grand-père et ma grand-mère que

dieu les gardes. A mes frères et mes sœurs.

A ma famille.

A tous mes amis.

Mohamed

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur l'oxyde de zinc

Figure I.1 : Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c). Sa couleur varie suivant les impuretés qu'il contient : sa couleur rouge par exemple, est due à la présence de manganèse au sein du matériau. A l'état pur, il est transparent.....	4
Figure I.2 : Représentation des structures cristallines en ZnO à l'aide d'un bâtonnet et d'une boule (a) du sel de roche cubique (B1), (b) du mélange cubique de zinc (B3), et (c) de la wurtzite hexagonale (B4). Les sphères grises et noires ombrées représentent respectivement les atomes Zn et O.....	5
Figure I.3: Structure de wurtzite du ZnO représentant la coordination tétraédrique du ZnO et O...	6
Figure I.4 : Dispersion des indices de réfraction n_0 (a), n_e (b).....	8
Figure I.5 : Structure des bandes d'énergie de ZnO.....	9
Figure I.6 : Les semi-conducteurs extrinsèques type N (Exemple Silicium dopé n).	11
Figure I.7 : Les semi-conducteurs extrinsèques dopés p (Exemple silicium dope p).....	11
Figure I.8 : Structure de bandes d'un métal, d'un semi-conducteur et d'un isolant à $T=0K$	13

Chapitre II : Applications actuelles du matériau ZnO

Figure II.1 : Schéma d'une cellule solaire constituée de nanofils de ZnO semi- conducteur de type n, un colorant CdSe, et un semi-conducteur CuSCN de type p.....	17
Figure II.2 : Nanogénérateur de courant électrique à base de nanofils de ZnO.....	18
Figure II.3 : Exemples d'applications des électrodes transparentes	18
Figure II.4 : Crème solaire développée par Badger®(Badger).....	20
Figure II.5 : Un dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO.....	21
Figure II.6 : trois alliages (cuivre au béryllium, inconel, acier) et trois métaux purs (titane, aluminium, magnésium).....	22
Figure II.7 : surface galvanisée avec fleurage apparent.....	22

Chapitre IV : Résultats et discussions

Figure IV.1 : Structures Cristallines des matériaux ZnO pure (a), $Zn_{0.9375} Cu_{0.0625} O$ (b).....	42
Figure IV.2 : Schéma de diffraction de Bragg.....	43

Figure IV.3 : L'effet du dopage sur le spectre DRX de ZnO (a), $\text{Zn}_{0.9375}\text{Cu}_{0.0625}\text{O}$ (b).....	44
Figure IV.4 : Densités d'états électroniques totales de ZnO (TDOS)	45
Figure IV.5 : Densités d'états électroniques partielles (PDOS) de Zn dans ZnO (a) et de O dans ZnO (b).....	46
Figure IV.6. : Densités d'états électroniques totales $\text{Zn}_{0.9375}\text{Cu}_{0.0625}\text{O}$	47
Figure IV.7 : La structure de bande de ZnO pure	48
Figure IV.8 : La structure de bande de $\text{Zn}_{0.9375}\text{Cu}_{0.0625}\text{O}$ ($\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$)	48
Figure IV.9 : Spectres d'absorption des matériaux ZnO pure (a), $\text{Zn}_{0.9375}\text{Cu}_{0.25}\text{O}$ (b).....	50
Figure IV.10 : Spectres de conductivité optique de ZnO (a), $\text{Zn}_{0.9375}\text{Ti}_{0.0625}\text{O}$ (b).....	51

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralités sur l'oxyde de zinc

Tableau I.1 : Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO.....	3
Tableau I.2 : Quelques propriétés électriques de ZnO.....	4

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau IV.1 : Propriétés des matériaux étudiées.....	41
--	-----------

Nomenclature

LED : diode électro-luminescente (Light emitting diode)
UV : Ultraviolet index
DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité
LDA : Local Density Approximation
LSDA : Local Spin Density Approximation
GGA : Generalized Gradient Approximation
CASTAP : Cambridge Serial Total Energy Package Software
OTC : Oxydes Transparents Conducteurs
DRX : La Diffraction Des Rayons X
DOS : La densité d'états (Density of States)
TDOS : Densités d'états électroniques totales
PDOS : Densités d'états électroniques partielles
H : est l'Hamiltonien du système
Ψ : la fonction d'onde du système (fonction propre)
E : l'énergie totale du système
T_e : est l'énergie cinétique des électrons
T_n : est l'énergie cinétique des noyaux
V_{n-e} : Interaction attractive (noyaux-électron)
V_{n-n} : Interaction répulsive (noyaux- noyaux)
V_{e-e} : L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.
T_e : L'énergie cinétique du gaz d'électrons
V_{e-e} : L'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons
V_{n-e} : Le potentiel des noyaux agissant sur les électrons comme potentiel
Ψ_n : est la fonction d'onde nucléaire.
Ψ_e : est la fonction d'onde électronique.
$\epsilon_{xc}[\rho]$: représente l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons uniforme.
ϵ_x : est l'énergie d'échange
ϵ_c : est l'énergie de corrélation.
$\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]$: représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

Table des matières

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Généralités sur l'oxyde de zinc

I.1. Introduction	4
I.2. Les propriétés de ZnO.....	4
I.2.1. Définition.....	4
I.2.2 Propriétés structurales.....	4
I.2.3 Propriétés électriques	6
I.2.4 Propriétés optiques.....	7
I.2.5 Propriétés électroniques	8
I.2.6 Propriétés électromécaniques	10
I.3. Le Dopage.....	10
a) Dopage de type n.....	10
b) Dopage de type p.....	11
I.4. Les semi-conducteurs	12
a) Semi-conducteur de type n.....	13
b) Semi-conducteur de type p.....	13
I.5. Conclusion	13
Références	14

Chapitre II : Applications actuelles du matériau ZnO

II.1. Introduction	17
II.2. Applications du matériau ZnO	17
II.2.1. Les Cellules solaires.....	17
II.2.2. Les Générateurs d'électricité.....	17
II.2.3. Les électrodes transparentes.....	18
II.2.4. Les capteurs de gaz.....	19
II.2.5. Protection UV.....	19
II.2.6. Photocatalyseur	20
II.2.7. Capteur piézoélectrique	21

II.2.8. Varistances	21
II.2.9. Agent de lingots.....	22
II.2.10. Dans le processus de galvanisation	22
II.2.11. Dans les appareils électroniques.....	23
II.2.12. Dans l'industrie.....	23
II.2.13. Utilisation des poudres de ZnO	24
II.3. Conclusion.....	25
Références	26

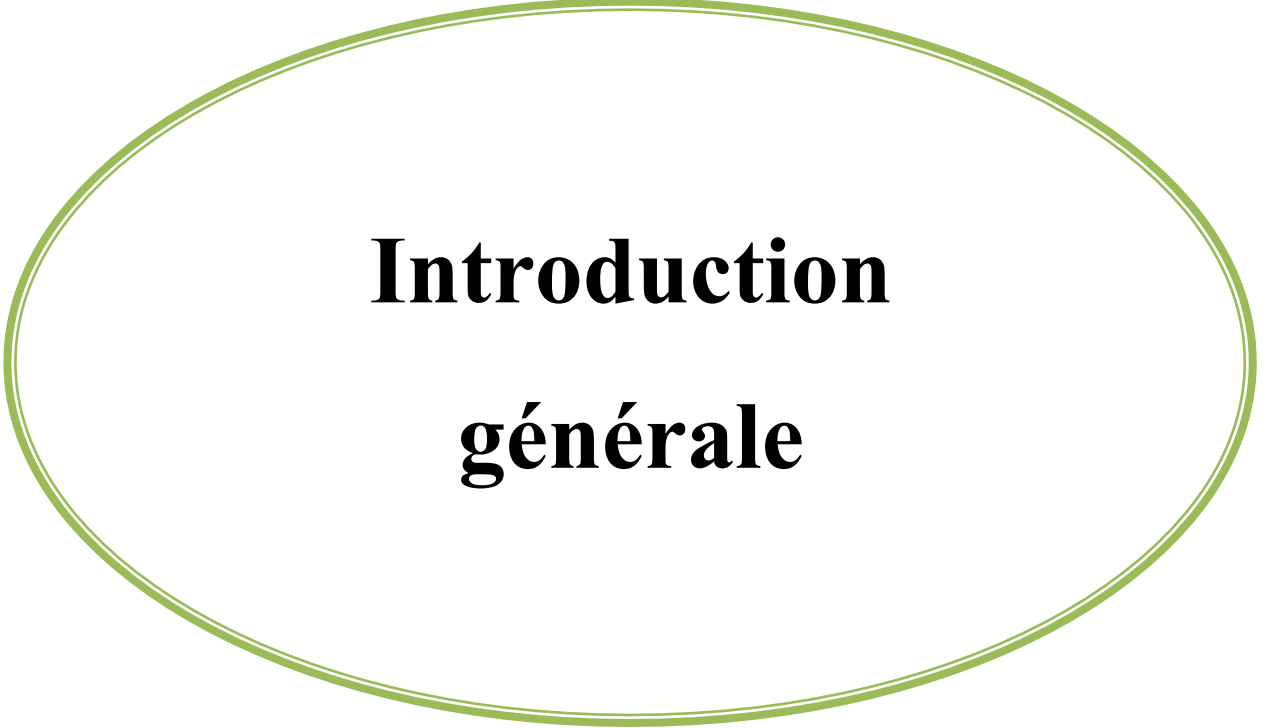
Chapitre III : Synthèse et méthodes de calcul

III.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	28
III.1.1. Introduction.....	28
III.1.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin	28
III.1.3. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	29
III.1.4. Approximation de Hartree-Fock	30
III.1.5. Principe de la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	31
III.1.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	31
III.1.5.2. Equations de Kohn-Sham.....	32
III.1.5.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation	33
III.1.5.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA).	34
III.1.5.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	35
III.1.5.3.3. Pseudo potentiels.....	36
III.2. Logiciel CASTEP Code CASTEP.....	37
III.3. Conclusion	38
Référence.....	39

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Introduction.....	41
IV.2. Résultats de calcul.....	41
IV.2.1. La maille de ZnO.....	41
IV.3. Les propriétés optiques.....	43
IV.3.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	43
IV.4. Les propriétés électroniques.....	45
IV.4.1. Densité de l'état.....	45

IV.4.2. La structure de bande	47
IV.5. les propriétés optoélectroniques	49
IV.5.1. L'absorption	49
IV.5.2. La conductivité	51
IV.6. Conclusion.....	52
Référence.....	53



Introduction

générale

Introduction générale

Depuis de nombreuses années L'oxyde de zinc est un matériau connu et utilisé à des fins très diverses. L'application la plus connue de l'oxyde de zinc est son utilisation systématique dans les toitures, ce qui a donné le même nom à un métier : zingueur. Actuellement, l'industrie de la peinture, de la cosmétique, etc., utilise encore ce matériau à partir duquel des dizaines de milliers de tonnes sont produites chaque année. Le ZnO a été étudié dans les années 1990 pour être utilisé en microélectronique, mais il a été préféré à son concurrent naturel, le nitrure de gallium, dont les propriétés étaient mieux connues. Les composants optoélectroniques émettant de la lumière bleue pouvaient ainsi voir la lumière du jour.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de type (II-VI) avec une large bande directe de 3,3eV à température ambiante et une énergie de liaison d'excitation libre de 60 MeV. Il est de plus en plus remarqué par les chercheurs en raison de sa combinaison unique de plusieurs propriétés intéressantes telles que la non-toxicité, de très bonnes propriétés électriques, optiques et piézoélectriques, la stabilité chimique et un faible coût de production.

En raison de cette diversité, le ZnO a reçu une attention considérable en raison de ses applications telles que les capteurs de gaz, les électrodes transparentes, les dispositifs piézoélectriques et les cellules solaires. Les efforts théoriques et expérimentaux sont énormes dans l'étude des propriétés fondamentales des matériaux existants et la recherche sur des nouveaux matériaux.

Ce matériau est un semi-conducteur de la famille des oxydes transparents conducteurs (Oxydes transparents conducteurs : TCO), qui sont des matériaux remarquables dans de nombreuses applications, telles que la fabrication de verres, de céramiques, la formation d'eugénate, la composition alimentaire et la protection solaire. Il est donc urgent d'explorer de nouveaux matériaux TCO à hautes performances et à faible coût, en particulier ceux de la famille ZnO, et d'optimiser leurs propriétés électroniques et optiques.

Le but de ce travail c'est étude des propriétés structurales, électroniques et optiques de nouveaux matériaux à base de ZnO.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire se divise en quatre chapitres après une introduction générale :

Dans le premier chapitre, rappel des semi-conducteurs et de leurs types, nous aborderons ensuite l'oxyde de zinc, ZnO, sa généralité et ses applications, leurs propriétés optiques et

Introduction générale

électriques générales, et les propriétés physiques (structurales, optiques) du ZnO en particulier, et l'oxydation dopage au zinc (dopage de type n et dopage de type p).

Dans le deuxième chapitre présente également ses domaines d'application dans les technologies avancées (détection de gaz, cellules solaires, LED, etc.).

Le troisième chapitre est consacré pour traite les méthodes de calcul et les différents modèles de résolution de l'équation de Schrödinger, des méthodes ab initio qui forment la base de la théorie DFT de la fonctionnelle de densité et des principes fondamentaux tels que les fonctionnelles liées à l'énergie d'échange, les approximations généralisées permettant de réaliser des calculs en pratique, Biovia Materiel Studio et le code CASTEP utilisé dans le calcul.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons et discutons en détail les résultats obtenues des propriétés structurales (les paramètres du réseau a, c), les propriétés électroniques (structure de bande, densité d'état), et les propriétés optiques des de ZnO pur et dopées en cuivre (ZnO , $\text{Zn}_{0.9375}\text{Cu}_{0.0625}\text{O}$) dans la phase wurtzite.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale regroupe tous les principaux résultats obtenus.

Chapitre I

Généralités sur l'oxyde de zinc (ZnO)

I.1. Introduction

Dans ce chapitre , nous discuterons des semi-conducteurs et de ses types , puis nous discuterons de l'oxyde de zinc , du ZnO et de sa généralité et de ses applications, de ses propriétés optiques et électrique générales, en particulier des propriétés physiques (structurales et optiques) du ZnO, et du dopage ZnO (type n et type p) .

Ce chapitre décrit également ses domaines d'application dans les technologies avancées (détection de gaz, cellules solaires, LED, etc.).

I.2. Les propriétés de ZnO

I.2.1. Définition

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire de type (II-VI) non toxique et large gap direct (3,3eV) ayant une grande énergie de liaison d'exciton (60meV). Il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications. Il peut également trouver des applications en optoélectronique, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence, comme sonde de produit chimique dans les couches minces ou encore comme matériel piézoélectrique [1]. Le matériau ZnO se trouve à l'état naturel sous forme de « Zincite » (**figure I.1a, 1b**). Il peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive (**figure I.1c**).

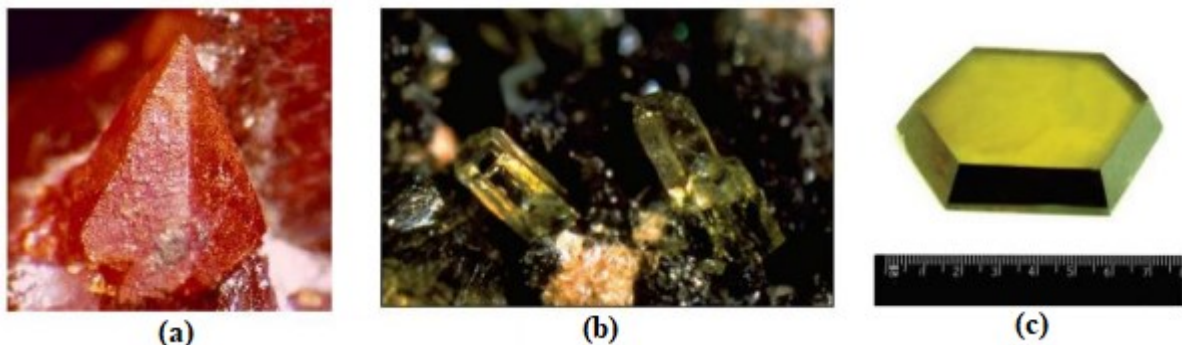


Figure I.1 : Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (**a**) et (**b**) et provenant de synthèse hydrothermal (**c**). Sa couleur varie suivant les impuretés qu'il contient : sa couleur rouge par exemple, est due à la présence de manganèse au sein du matériau. A l'état pur, il est transparent.

I.2.2 Propriétés structurales

L'oxyde de zinc (ZnO) présent dans la nature est connu sous le nom de zincite. L'oxyde de zinc peut exister sous trois formes cristallines différentes, voir **figure (I.2)** : la wurtzite hexagonale B4, la sphalérite cubique B3 ou la structure de sel gemme cubique métastable B1

(le sel gemme, qui a la même structure que les chlorures de sodium [1]) sont formés à haute pression (10–15 GPa).

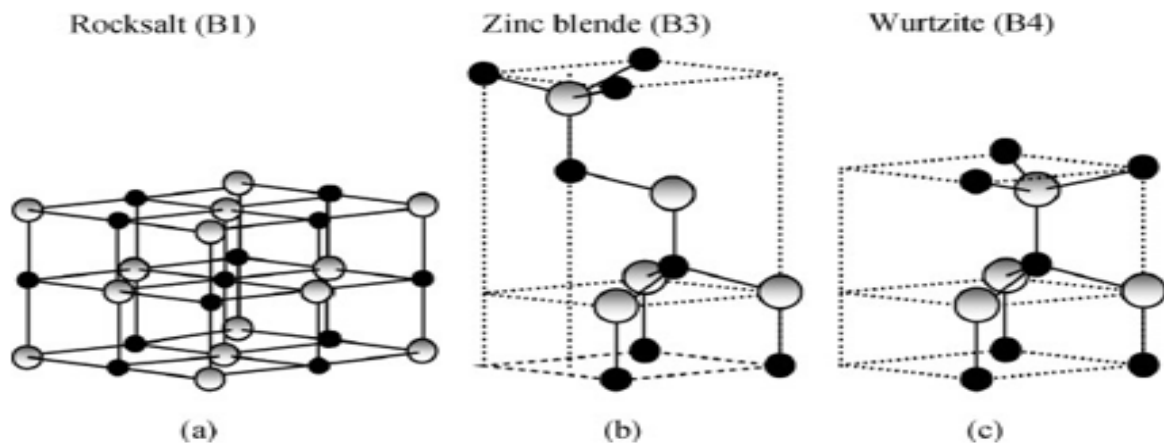


Figure I.2 : Représentation des structures cristallines en **ZnO** à l'aide d'un bâtonnet et d'une boule : (a) du sel de roche cubique (B1), (b) du mélange cubique de zinc (B3), et (c) de la wurtzite hexagonale (B4). Les sphères grises et noires ombrées représentent respectivement les atomes Zn et O [1].

A température ambiante, ZnO cristallise sous la forme d'une structure wurtzite à réseau hexagonal, suivant le groupe d'espace P6₃mc dans la notation Hermann-Mauguin [1]. Cette structure est une bicouche dense (Zn et O) empilée selon la direction [0002] (également appelée axe c). Les paramètres de la cellule unitaire de base sont $a=0,32496\text{nm}$, $c=0,52042\text{nm}$, $\beta=120^\circ$, et le rapport $c/a=1,601$ est proche de la structure hexagonale dense idéale ($c/a=1,633$) (Figure I.3) [2]. Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène et vice versa. La coordination 4 est une liaison covalente typique de type sp^3 .

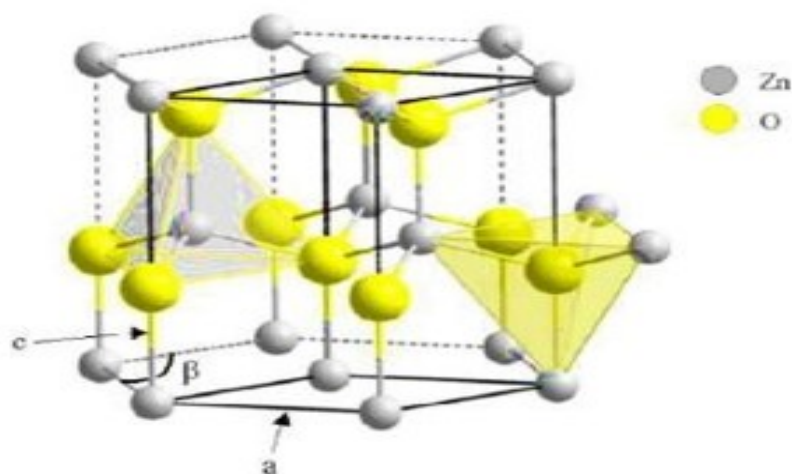


Figure I.3 : Structure de wurtzite du ZnO représentant la coordination tétraédrique du ZnO et O.

Concernant la liaison O-Zn, la forte électronégativité de l'atome d'oxygène (1,65 pour le zinc et 3,44 pour l'oxygène) la rend également fortement ionique [2]. D'autant plus que la structure de la wurtzite est non centrosymétrique. Par conséquent, ZnO cristallisé sous la forme wurtzite en fait un matériau polaire le long de son axe c. Le côté zinc (Zn) est noté par convention (0001) ou (+c), tandis que le côté oxygène (O) est noté (000-1) ou (-c). Nous avons observé une polarisation macroscopique de la structure polaire de ZnO attachée à sa structure wurtzite même en l'absence de déformation. ZnO a une polarisation non nulle le long de l'axe c, appelée polarisation spontanée, qui est de $-0,05\text{m}^{-2}$ [2].

Réseau	Hexagonal Wurtzite
Paramètres de Maille	a=3.2499 Å c=5.2060 Å c/a=1.6019 Å
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} suivant l'axe c pour les autre voisins	d=1.96 Å d=1.98 Å
Rayon ionique pour une coordination Tétraédrique	$Zn^{2+}=0.60$ Å $O^{2-}=1.38$ Å
Rayon atomique	$Zn = 1.31$ Å $O = 0.66$ Å

Tableau I.1 : Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [2].

D'après les valeurs de rayon ionique des cations et des anions données dans le tableau I.1, on peut voir que la structure de l'oxyde de zinc est relativement ouverte, car les atomes de zinc et d'oxygène ne représentent que 40% du volume du cristal avec un espace creux de rayon 0,95 Å. Typiquement, sous certaines conditions, un excès d'atomes de zinc peut se trouver dans les espaces interstitiels ou interstitiels.

Ainsi, les propriétés particulières des oxydes associées aux phénomènes semi-conducteurs, à savoir la photoconductivité, la luminescence, les propriétés catalytiques et chimiques des solides peuvent être expliquées [3].

I.2.3 Propriétés électriques

Le ZnO est un semi-conducteur de type n dégénéré et la conductivité élevée des couches d'oxyde pur est due à la forte concentration de porteurs de charge (électrons), car la mobilité dans ces couches est beaucoup plus faible que dans la masse matérielle correspondante. La concentration élevée d'électrons est attribuée à des écarts par rapport à la

stoechiométrie (ou défauts structuraux). Le ZnO de type n peut être très conducteur ($>5.10^3$ ohm-1) en raison de défauts intrinsèques, de dopants (Al, In, Ga, B, F) ou de combinaisons [4]. La mobilité des électrons dans les couches minces de ZnO est typiquement de l'ordre de 20 à 30 cm²/Vs. De plus, la mobilité maximale obtenue dans le monocristal de ZnO est d'environ 200/Vs. La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aoki et al en 2001 [5]. Le tableau (I.3) résume certaines propriétés électriques du ZnO :

Nature de la bande interdite	Direct
Largeur de la bande interdite à 300K	3.4 ±0.02 (eV)
Type de conductivité	N ou P
Masse effective des électrons	0.28m ₀
Masse effective des trous	0.6m ₀
Densité d'états dans BC	3.71 10 ¹⁸ cm ⁻³
Densité d'états dans BV	1.16 10 ¹⁹ cm ⁻³
Résistivité maximale	106Ω.cm
Résistivité minimale	10-1Ω cm

Tableau I.2 Quelques propriétés électriques de ZnO.

I.2.4 Propriétés optiques

Du fait de ses larges entrefers, l'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le visible, ce qui lui permet d'être classé comme oxyde transparent conducteur TCO (Transparent Conducting Oxide) lorsqu'il est dopé. Le matériau laisse passer jusqu'à 90 % de la lumière visible. En raison de l'anisotropie de sa structure cristalline hexagonale, la biréfringence optique se produit lorsque la lumière se propage dans les cristaux de ZnO. Dans ce cas, la propagation de la lumière se fera dans les deux sens. Ainsi, d'une part, il va propager selon la première direction, avec la direction de polarisation parallèle à l'axe optique (axe c) du cristal, l'indice de réfraction dit ordinaire noté n_o . En revanche, il se propagera dans une seconde direction de polarisation perpendiculaire à l'axe optique, dite indice de réfraction extraordinaire noté n_e .

La **figure I.4** montre la dispersion des indices de réfraction de la lumière en fonction de la longueur d'onde [6].

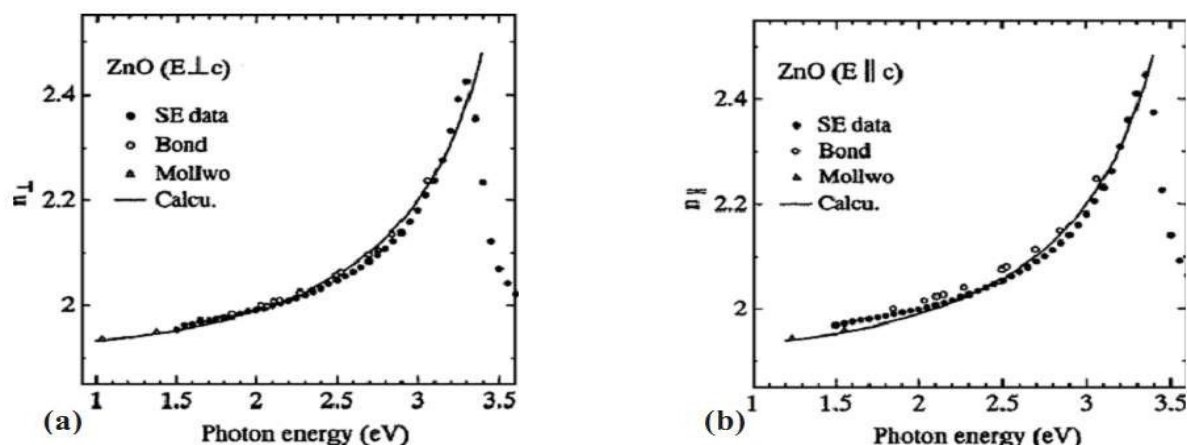


Figure I.4 Dispersion des indices de réfraction n_0 (a), n_e (b).

L'indice de réfraction du ZnO solide est de 2,0 [7]. Dans les couches minces, leur indice de réfraction et leur coefficient d'absorption varient selon les conditions de préparation de la couche. La valeur de l'indice de réfraction varie entre 1,7 et 2,2 [8, 9].

Selon les conditions de traitement et de traitement ultérieur, la luminescence du ZnO est principalement observée dans deux domaines : l'ultraviolet (et le vert). D'autres bandes dans le domaine visible sont parfois observées. Les exemples incluent le bleu (2,88 eV – 430 nm) [10], le jaune (2,2 eV – 564 nm) [11] ou le rouge (1,9 eV – 640 nm) [12].

La partie ultraviolette du spectre de luminescence (environ 3,36 eV - 369 nm) correspond aux excitons [13, 14], tandis que la luminescence visible est due à des défauts associés à une émission profonde, tels que des lacunes interstitielles pour le zinc et l'oxygène [15, 16].

I.2.5 Propriétés électroniques

Le ZnO est un semi-conducteur II-VI avec une bande interdite (la différence d'énergie entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence) d'environ 3,30 eV [17,18]. Cela permet de les classer dans la catégorie des semi-conducteurs à large bande interdite [5] Fig. I.5. Cette valeur peut varier entre 3,30 eV et 3,39 eV selon la température, la méthode de préparation et le taux de dopage [19,20]. D'autre part, ZnO a une bande d'excitons très large (60 meV), qui est la plus large parmi les groupes II-VI. Cela nous permet de remarquer des effets excitoniques même à température ambiante. La figure (I.5) illustre la forme de la structure de la bande ZnO. Dans cette structure, il y a six bandes Γ issues des états 2p de l'oxygène, et le point le plus bas de la bande de conduction a une forte contribution de l'état 4s du zinc.

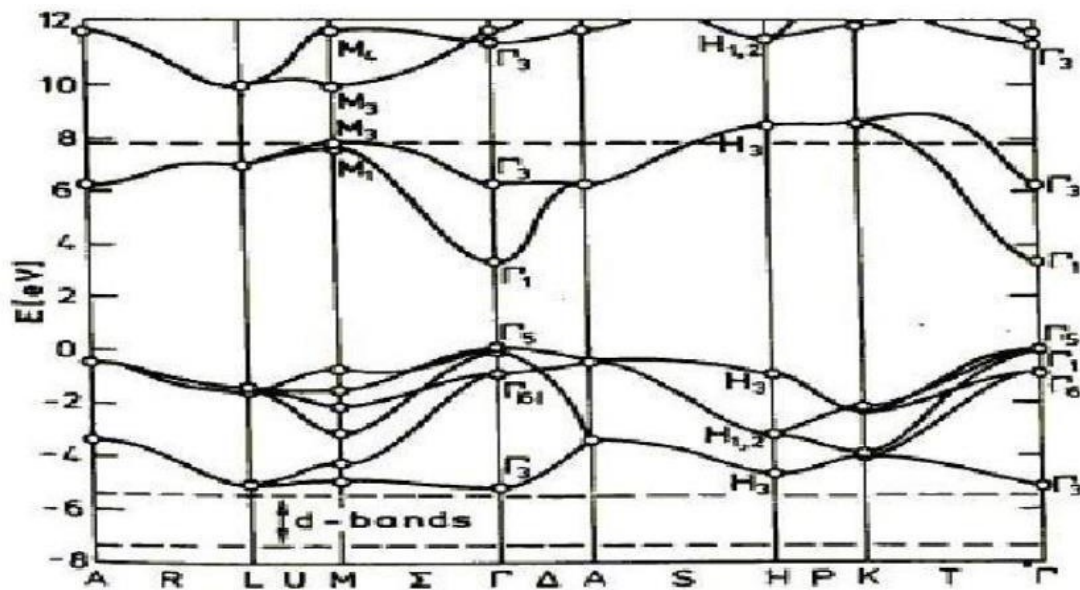
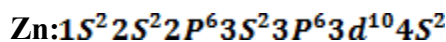
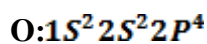


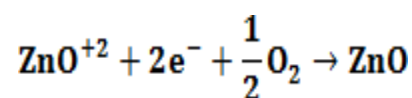
Figure I.5 : Structure des bandes d'énergie de ZnO [21].

La figure I.5 montre qu'il s'agit d'un semi-conducteur à bande interdite directe, puisque le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent au même point Γ .

Rappelons que les structures de bandes électroniques de l'oxygène et du zinc sont :



L'état 2P de l'oxygène forme la bande de valence et l'état 4s du zinc forme la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. Par conséquent, pour former une liaison ionique, l'atome de zinc doit céder deux électrons de son orbitale 4s à l'atome d'oxygène, qui aura alors une orbitale 2P complète et 6 électrons. La réaction de formation de ZnO est la suivante :



Le dopage ou les défauts intrinsèques jouent un rôle important dans les propriétés des semi-conducteurs. Ils peuvent modifier leurs propriétés de manière significative pour obtenir des matériaux avec des paramètres de réglage spécifiques à l'application :

En s'écartant de la stoechiométrie, principalement en introduisant un excès d'atomes de zinc au niveau des sites interstitiels, ou en créant des lacunes d'oxygène (les centres résultants se comportent alors comme des donneurs d'électrons). En remplaçant les atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers d'états de valence différents (éléments du groupe III, F^- , Cl^-) [22].

I.2.6 Propriétés électromécaniques

La structure cristalline de ZnO est la phase wurtzite du groupe de symétrie $C4\ 6v$ ($P63mc$). Les cristaux à base de ce matériau ont des propriétés piézoélectriques, c'est-à-dire que sous tension mécanique le cristal se polarise (effet direct), à l'inverse l'application d'un champ électrique provoque la déformation du cristal (effet inverse). Les cristaux de ZnO sont anisotropes et leur constante piézoélectrique change en fonction de leur orientation. Les coefficients piézoélectriques e_{31} et e_{33} varient respectivement autour de $-0,52\text{ C/m}^2$ et $+1,20\text{ C/m}^2$ [23].

I.3. Le Dopage

Afin d'améliorer la conductivité du matériau, le nombre de porteurs est augmenté par dopage. Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être une substitution, un dopage ou une implantation de gap. Le dopage induit une conductivité de type n ou de type p selon la valence du dopant, accepteur ou donneur [24].

Le choix du dopant dépend du type d'application recherché. Certains sont conçus pour améliorer les propriétés électriques, comme l'indium et l'aluminium, et d'autres sont conçus pour améliorer les propriétés magnétiques et optiques, comme le cobalt et le nickel. Dans notre cas, nous avons utilisé du nickel car Ni^{2+} a la même valence que Zn^{2+} et son rayon ($0,69\text{\AA}$) est proche de celui de Zn^{2+} ($0,60\text{\AA}$) [25].

a) Dopage de type n

Si l'atome dopant appartient à une colonne inférieure à l'atome qu'il remplace, il possède un électron supplémentaire par rapport à l'atome d'origine. Les liaisons covalentes d'origine sont restaurées, mais pas un seul électron n'est utilisé dans ces liaisons. Il est donc à l'état libre du système. L'atome inséré est appelé donneur (d'électron). C'est un dopant de type n [26]. Dans le cas réel du ZnO, le dopage de type n est réalisé en introduisant des éléments du groupe III : Al, Ga, In à la place des sites Zn et des éléments du groupe VII : Cl, I à la place des sites O [24, 27].

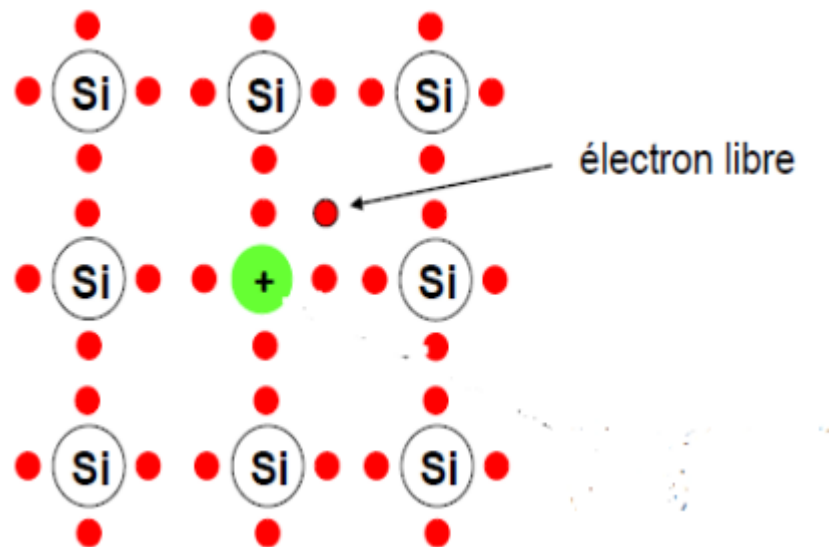


Figure I.6 Les semi-conducteurs extrinsèques type N (Exemple Cilisium dopé n). [28]

b) Dopage de type p

Si l'atome dopant appartient à la colonne précédente plutôt qu'à l'atome qu'il remplace, les électrons périphériques sont perdus pour restaurer toutes les liaisons covalentes initiales. Apparaissent alors des défauts électroniques, autrement dit des trous. L'atome intermédiaire est appelé accepteur (d'électrons) car il est capable de recevoir des électrons supplémentaires de la bande de valence de l'atome d'origine. C'est un dopant de type P [26]. Dans le cas concret de l'oxyde de zinc, le dopage de type p se fait en introduisant des éléments du groupe I : Li, Na, K, Cu, Ag et des éléments du groupe V : N, P, As. L'approche de l'azote (N) est la plus prometteuse.

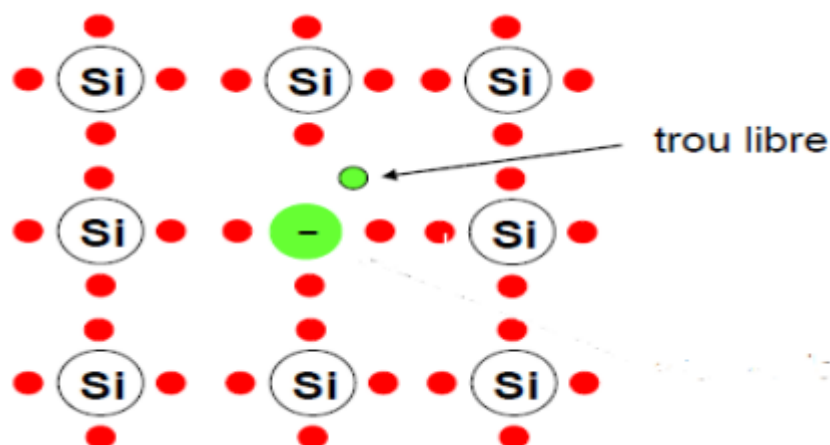


Figure I.7 Les semi-conducteurs extrinsèques dopés p (Exemple silicium dope p) [28].

I.4. Les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité se situe entre celles des métaux (conducteurs) et des isolants. Dans ce matériau, le courant électrique est favorisé par deux types de porteurs : les électrons et les trous. Lorsqu'un semi-conducteur est très pur, il est dit intrinsèque et de forte résistivité, les porteurs ne sont générés que par des défauts cristallins ou une excitation thermique. Dans ce dernier cas, le nombre d'électrons dans la bande de conduction est égal au nombre de trous dans la bande de valence.

Les semi-conducteurs sont utilisés sous forme de monocristaux constitués d'atomes très proches les uns des autres et régulièrement espacés. Le but de la théorie des bandes est de décrire le comportement du nombre total d'électrons dans un monocristal, considéré comme parfait et infini dans toutes les directions, sans qu'il soit nécessaire de savoir de quel atome proviennent les électrons. Les valeurs d'énergie que ce dernier peut prendre forment un ensemble continu de bandes autorisées qui sont séparées les unes des autres par des bandes interdites. Le diagramme de bande d'énergie est défini comme suit :

- **La bande de valence (E_v)** : Couches atomiques périphériques (électrons participant aux liaisons de valence).
- **La bande de conduction (E_c)** : Située au-dessus de la bande de valence, ce sont les électrons qui participent à la conduction.
- **La bande interdite (E_g)** :

Sépare deux bandes. Il est également connu sous le nom de bande vide (ou espace). Elle est généralement de l'ordre de quelques électronvolts.

La taille du gap détermine l'échange de porteurs entre différentes bandes d'énergie et détermine ainsi les propriétés électroniques du semi-conducteur. Pour les métaux, les lacunes n'existent pas et les électrons libres peuvent participer à la conduction.

Pour les isolateurs, l'écart est si grand qu'il est presque impossible de conduire l'électricité [29].

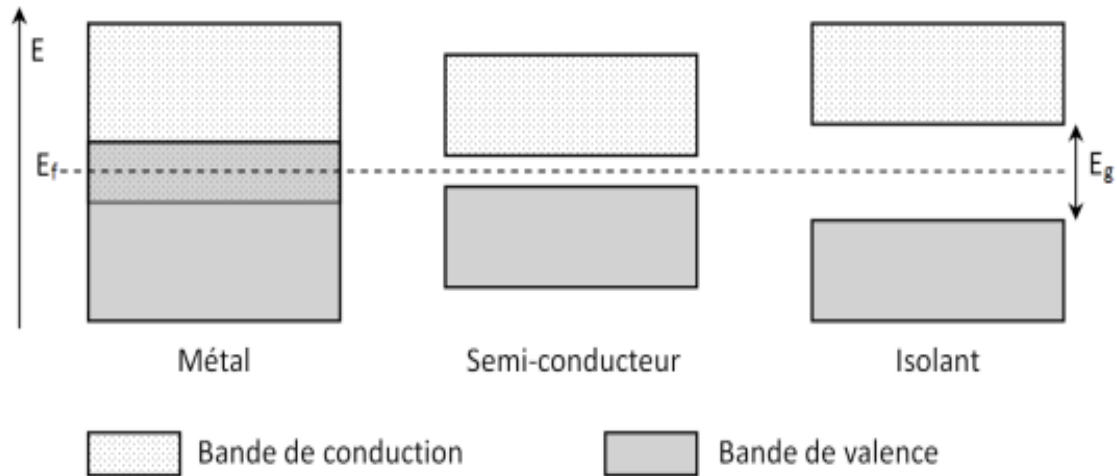


Figure I.8 Structure de bandes d'un métal, d'un semi-conducteur et d'un isolant à $T = 0$ K.

Dans les métaux (conducteurs), la bande de conduction (BC) et la bande d'énergie de valence (BV) se chevauchent. Les électrons peuvent alors se déplacer de proche en proche entre les atomes. Dans les isolants, la hauteur de la bande interdite séparant la bande de conduction (BC) de la bande de valence (BV) est importante ($E_g \approx 5$ eV). Il n'y a pas de niveau d'énergie accessible pour les électrons, la conduction est impossible. Dans les semi-conducteurs, la hauteur de la bande interdite est plus faible ($E_g \approx 1-3$ eV). La conduction reste faible et augmente significativement avec la température [30]

a) Semi-conducteur de type n

Un semi-conducteur est de type n lorsque la concentration en électrons est supérieure à celle des trous [26,30].

b) Semi-conducteur de type p

Lorsque le nombre de trous est excédentaire à celui des électrons libres dans un semi-conducteur, ce dernier est dit de type p. [26].

I.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'oxyde de zinc. Aussi nous avons exposé ses différentes propriétés. C'est un semi-conducteur piézoélectrique, bon absorbant, catalyseur, non toxique et abondant sur terre. Il possède une grande énergie de liaison de 60meV et un large gap direct (3,3 eV), c'est ce qui le qualifie pour être le premier candidat très utilisé dans différents domaines.

Références

- [1] MORKOÇ, Hadis et ÖZGÜR, Ümit. Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology. John Wiley & Sons, 2008.
- [2] Diouf, Alioune Aidara. Etude des propriétés optiques de photoluminescence et de réflectivité de couches minces de ZnO épitaxies sous jets moléculaires et détermination à l'aide du modelé d'ising des propriétés ferromagnétiques de nanomatériaux de ZnO dopés par des impuretés magnétiques. 2017. thèse de doctorat. cheikh anta diop university.
- [3] JIN, B. J., IM, S., et LEE, S. YI. Violet and UV luminescence emitted from ZnO thin films grown on sapphire by pulsed laser deposition. Thin Solid Films, 2000, vol. 366, no 1-2, p. 107-110.
- [4] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, Advanced oxidation of phenol: a comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes, Chemical Engineering Journal, 183 (2012) 1-9.
- [5] M.N. Chong, B. Jin, C.W. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review, Water research, 44 (2010) 2997-3027.
- [6] H. Morkoç, and Ü. Özgür, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2009).
- [7] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press (1975).
- [8] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films 165 (1999) 348.
- [9] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Cryst. Res. Technol, 35 (2000) 193.
- [10] Z. Fang, Y. Wang, D. Xu, Y. Tan, and X. Liu, Optical Materials 26(2004) 239.
- [11] C. Jagadish, and S. J. Pearton, Zinc Oxide Bulk, Thin films and nanostructures, Elsevier (2006).
- [12] J. Petersen, C. Brimont, M. Gallart, O. Crégut, G. Schmerber, P. Gillot, B. Hönerlage, C. Ulhaq Bouillet, J. L. Rehspringer, C. Leuvrey, S. Colis, H. Aubriet, C. Becker, D. Ruch, A.Slaoui, and A. Dinia, Journal of Applied Physics 104 (2008) 113539.
- [13] P. Zu, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Se Solid State Communications 103 (1997) 459.
- [14] G. Changxin, F. Zhuxi, and S. Chaoshu, Chinese Physics Letters 16 (1999) 146.
- [15] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voiget, Applied Physics Letters 68(1996) 403.
- [16] M. Lu, A. H. Kitai, and P. Mascher, Journal of Luminescence 54 (1992) 35.
- [17] J.M. Herrmann, C. Guillard, M. Arguello, A. Agüera, A. Tejedor, L. Piedra, A

- Fernandez-Alba, Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl: Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods, *Catalysis Today*, 54 (1999) 353-367.
- [18] S.M. Rodríguez, P.S. de Almería, Solar Photocatalytic Decomposition of Pentachlorophenol Dissolved in Water, CIEMAT, 1999.
- [19] A. SMARA, H. TISSAOUI, R. DJELLABI, S. HAZOURLI, R. DELIMI, Contribution à l'Élimination des Polluants Organiques et Minéraux des Effluents Industriels: Cas de l'enap(Souk Ahras), (2011).
- [20] N. Huang, J. Shu, Z. Wang, M. Chen, C. Ren, W. Zhang, One-step pyrolytic synthesis of ZnO nanorods with enhanced photocatalytic activity and high photostability under visible light and UV light irradiation, *Journal of Alloys and Compounds*, 648 (2015) 919-929.
- [21] M. Bizarro, High photocatalytic activity of ZnO and ZnO: Al nanostructured films deposited by spray pyrolysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 97 (2010) 198-203.
- [22] B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Degradation of textile dye by solar light using TiO₂ and ZnO photocatalysts, *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 34 (1999) 1829-1838.
- [23] LOUIZA, Arab. Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes. 2012. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar Annaba.
- [24] A. TAABOUCHE, « Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser » thèse de magister, Université Mentouri- Constantine, (2010).
- [25] Y. Caglar, « Sol-gel derived nanostructure undoped and cobalt doped ZnO: Structural, optical and electrical studies », *Journal of Alloys and Compounds*, 181-188.(2013).
- [26] S. BENAMRACHE, « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium », thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, (2012).
- [27] B. CHAVILLON, « Synthèse et caractérisation d'oxydes transparents conducteurs de type p pour application en cellules solaires à colorant », thèse de doctorat, Université de Nantes, (2011).
- [28] Wahiba Baghdadi. Structure de bandes électroniques et propriétés dérivées des quasi-binaires (InSb)_{1-x}(CdTe)_x. Mémoire master université de msila.2019.
- [29] N. SAM, « Complexes bioinorganiques de silicium poreux fonctionnalisés avec des métaux de transition », thèse de doctorat, L'USTHB, (2010).
- [30] Antoine Lonjon. Nanocomposite conducteur polymère/nanofils métalliques : élaboration et analyse des propriétés physiques. Thèse Doctorat Université de Toulouse 2010.

Chapitre II

Applications actuelles du matériau ZnO

II.1. Introduction

L'oxyde de zinc possède un éventail de propriétés physiques, optiques, et électroniques susceptibles de déboucher sur de nombreuses applications actuelles dans plusieurs domaines que nous allons présenter dans ce chapitre.

II.2. Applications du matériau ZnO

II.2.1. Les Cellules solaires

Une des solutions pour améliorer l'efficacité des cellules photovoltaïques est d'intégrer des nanofils de ZnO comme semi-conducteurs de type n afin d'augmenter la surface efficace d'interaction avec la lumière. De plus, en dopant ces nanofils avec des nanoparticules de colorant, on peut également élargir leur spectre d'absorption lumineuse, ce qui augmentera également le gain de ces cellules [1].

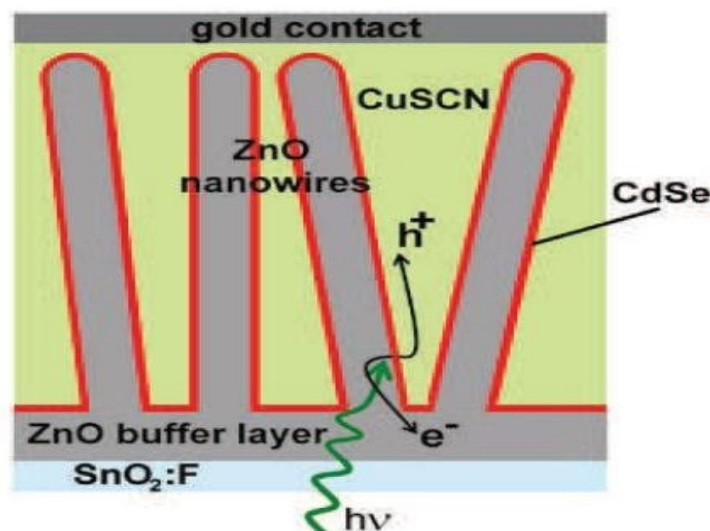


Figure II.1 Schéma d'une cellule solaire constituée de nanofils de ZnO semi-conducteur de type n, un colorant CdSe, et un semi-conducteur CuSCN de type p.

II.2.2. Les Générateurs d'électricité

Une autre application des nanofils de ZnO est d'utiliser leurs propriétés piézoélectriques pour convertir l'énergie mécanique en énergie électrique. Ce type de procédé permet de recouvrir des surfaces de fibres de Kevlar, qui peuvent être utilisées pour tisser une nouvelle génération de vêtements dans le but de restituer l'énergie des mouvements du corps [1].

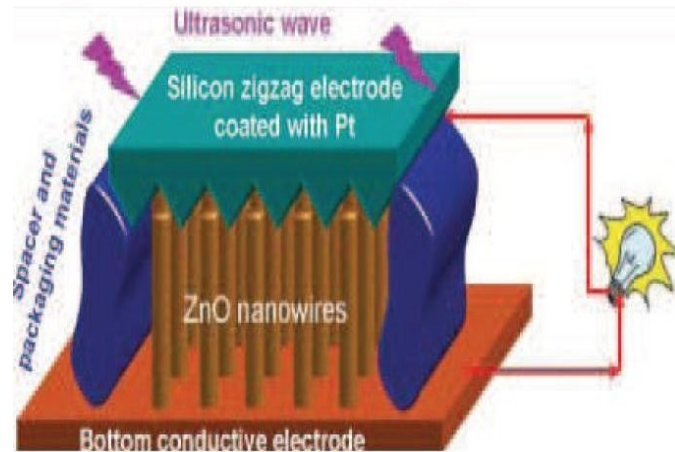


Figure II.2 : Nanogénérateur de courant électrique à base de nanofils de ZnO.

II.2.3. Les électrodes transparentes

Il existe de nombreuses applications des électrodes transparentes [2]. La croissance spectaculaire actuelle du marché des dispositifs optoélectroniques, qui nécessitent l'utilisation d'au moins une électrode transparente, a considérablement augmenté la demande de films transparents et conducteurs. Les écrans plats (cristaux liquides ou LCD, diodes électroluminescentes organiques ou OLED), les écrans tactiles, les cellules photovoltaïques ou l'éclairage sont autant d'applications futures qui nécessiteront des électrodes transparentes. Attributs concrets (**Figure II.3**).

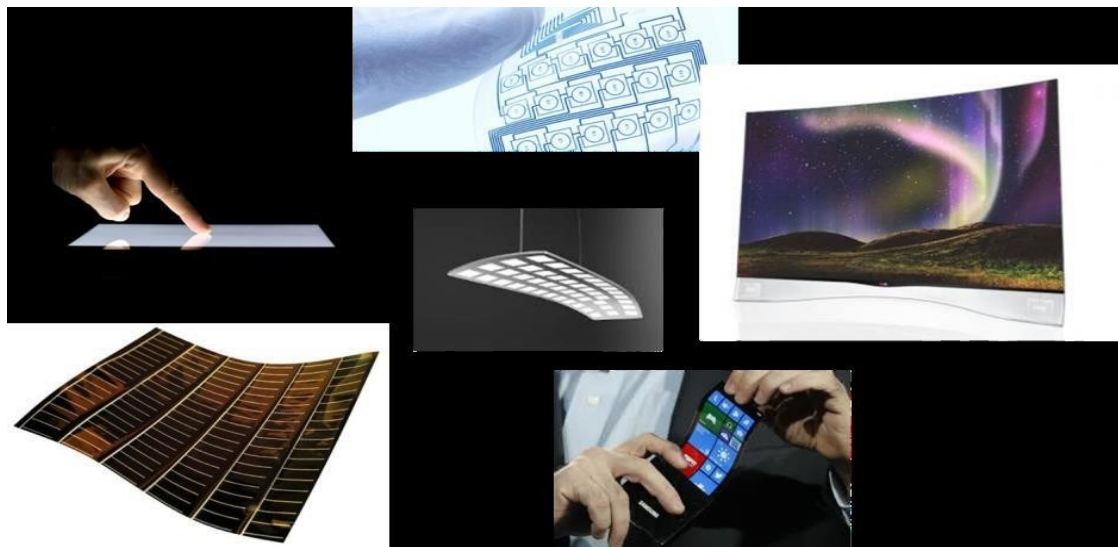


Figure II.3 Exemples d'applications des électrodes transparentes [2].

II.2.4. Les capteurs de gaz

La mesure de gaz est devenue un outil très important dans l'industrie et la vie quotidienne. L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur dont la conductivité électrique dépend largement des propriétés du gaz environnant. Ainsi, la présence de gaz réducteurs (CO, hydrocarbures, H₂, etc.) augmente la conductivité de la couche de ZnO [3], tandis que la présence de gaz oxydants conduit au comportement inverse.

Les limites de détection, de reproductibilité et de stabilité dans le temps sont étroitement liées aux matériaux utilisés, que ce soit en termes de composition, de morphologie ou d'état de surface. Des capteurs de gaz à base d'oxyde de zinc (ZnO) ont été utilisés pour détecter le dioxyde d'azote (NO₂) et le monoxyde de carbone (CO) [3].

II.2.5. Protection UV

Son aptitude à absorber la lumière UV fait de l'oxyde de zinc un candidat de choix pour les crèmes solaires. Beaucoup de matériaux de type oxyde métallique sont employés dans la formulation de produits à usage cosmétique (crème, fond de teint, vernis à ongle), curatif (produits d'hygiène et de soin) ou préventif (crème solaire). L'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de titane (TiO₂) sont utilisés dans les crèmes solaires (**Figure II.4**). Cependant, pour la majorité des applications industrielles, des contraintes de transparence sont imposées : le matériau ne doit pas absorber dans le visible [4].

Un tel matériau peut alors être transparent ou blanc selon sa morphologie et le milieu dans lequel il est dispersé. Tout dépend de son indice de réfraction et de sa granulométrie. En effet, un matériau n'absorbant pas dans le visible, peut néanmoins présenter une coloration blanche par diffusion en raison d'un indice de réfraction dans le visible trop élevé ou des particules trop larges. Il en va ainsi de la grande majorité des absorbeurs UV actuels (TiO₂ et ZnO) qui ne sont en fait, que des pigments blancs ont été détournés de leur application première [4].

Des films minces de ZnO de bonne conductivité et possédant une forte transparence dans le visible ont été utilisés comme électrode transparente pour des cellules solaires [5].

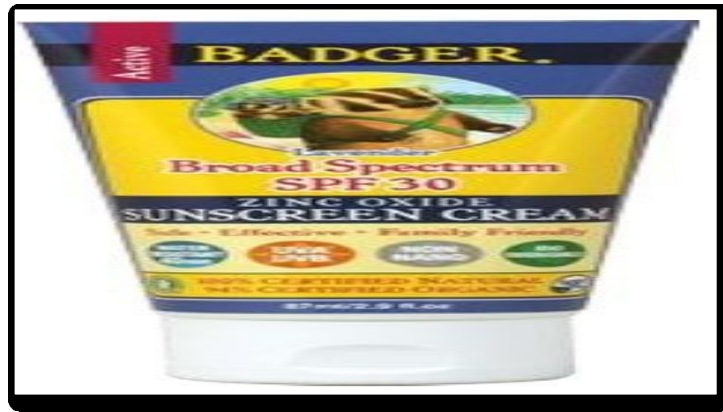


Figure II.4 : Crème solaire développée par Badger®(Badger) [5].

II.2.6. Photocatalyseur

Un catalyseur, est une substance généralement un semi-conducteur qui augmente la vitesse d'une réaction chimique.

La photocatalyse est utilisée en général pour la purification de l'air et le traitement de l'eau. Elle est aussi utilisée dans la décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles), l'élimination des odeurs et le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons) et trouve une autre application dans le domaine médical pour lutter contre les cellules infectées.

La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur. Son principe inclut trois étapes [6]:

- Production de paires-électron/lacune positive. Lorsque le photocatalyseur est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron peut passer de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction. Il y a alors la création d'un trou dans la bande de valence et la libération d'un électron dans la bande de conduction.
- Séparation des électrons et des lacunes. La durée de vie des paires électrons lacunes est courte et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut que la recombinaison soit évitée. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires pour la dépollution.

Le photocatalyseur est au cœur du processus. Plusieurs semi-conducteurs ont une largeur de la bande interdite suffisante pour permettre la photocatalyse comme par exemple TiO_2 , ZnO .

II.2.7. Capteur piézoélectrique

En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les couches minces de ZnO sont utilisées comme détecteur de pression.

La piézoélectricité est un processus physique réversible et on distingue : L'effet piézoélectrique direct où, sous l'action d'une déformation mécanique le matériau voit sa polarisation électrique variée. Ainsi, en appliquant une force sur les faces d'une lame piézoélectrique, il apparaît une d.d.p proportionnelle à la force appliquée. Ceci, permet de mesurer des grandeurs physiques telles que : l'accélération, la pression...etc. On a alors un capteur piézoélectrique. L'effet piézoélectrique inverse est obtenu lorsqu'on applique un champ électrique sur le solide celui-ci se déforme [7].

La figure II.5 : présente un dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO.

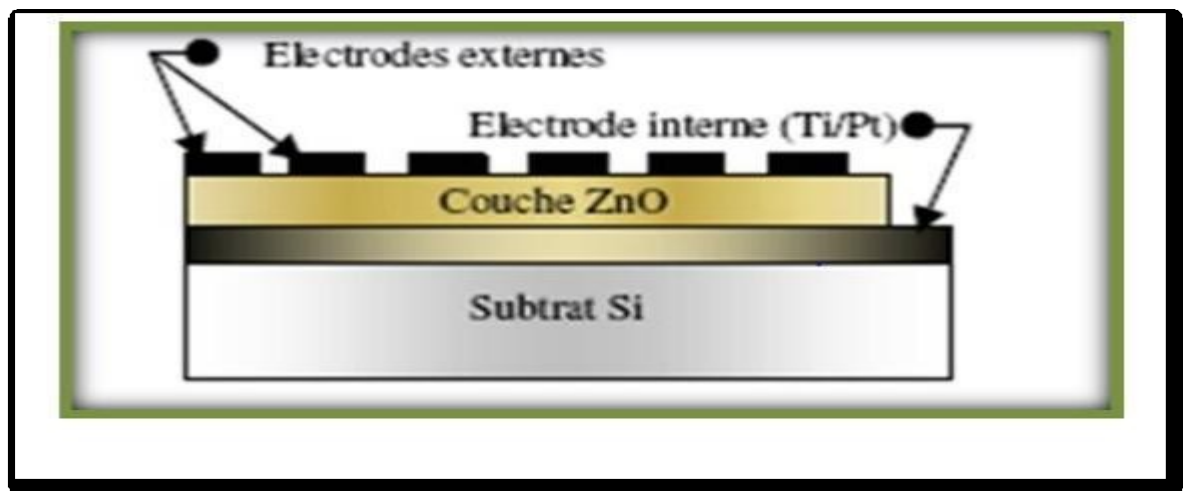


Figure II.5 : Un dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO [7].

II.2.8. Varistances

La varistance est un composant dont la résistance varie avec la tension appliquée. Elle est placée entre l'alimentation et l'installation électrique d'une maison. Elle est utilisée pour la protection contre les surtensions.

Les varistances à base d'oxyde de zinc sont des céramiques polycristallines obtenues par frittage du ZnO mélangé avec d'autres oxydes additifs de faibles quantités.

Des varistances à base d'oxyde de zinc ou des éclateurs sont commercialisées comme parafoudres. Ils permettent d'écouler les courants de foudre. Le non linéarité du parafoudre ZnO fait qu'une forte variation de courant provoque une faible variation de tension. Par exemple, lorsque le courant est multiplié par 107, la tension n'est multipliée que par 1,8 [8]. Les parafoudres à varistances ZnO sont actuellement les plus utilisés pour la protection des réseaux et des appareils électriques contre les surtensions.

II.2.9. Agent de lingots [9]

- Le zinc métallique est utilisé dans les alliages, comme pour le soudage du cuivre, du maillechort et de l'aluminium.
- Le zinc est utilisé dans la production d'oxyde de zinc, qui est utile dans la formation de l'électronique et de diverses industries.



Figure II.6 : trois alliages (cuivre au béryllium, inconel, acier) et trois métaux purs (titane, aluminium, magnésium). [9]

II.2.10. Dans le processus de galvanisation

- Le zinc est utilisé pour galvaniser d'autres métaux, en particulier le fer ou l'acier, afin d'éviter la rouille.
- Environ la moitié du zinc produit dans le monde est galvanisé pour être protégé dans les industries de la machinerie lourde.

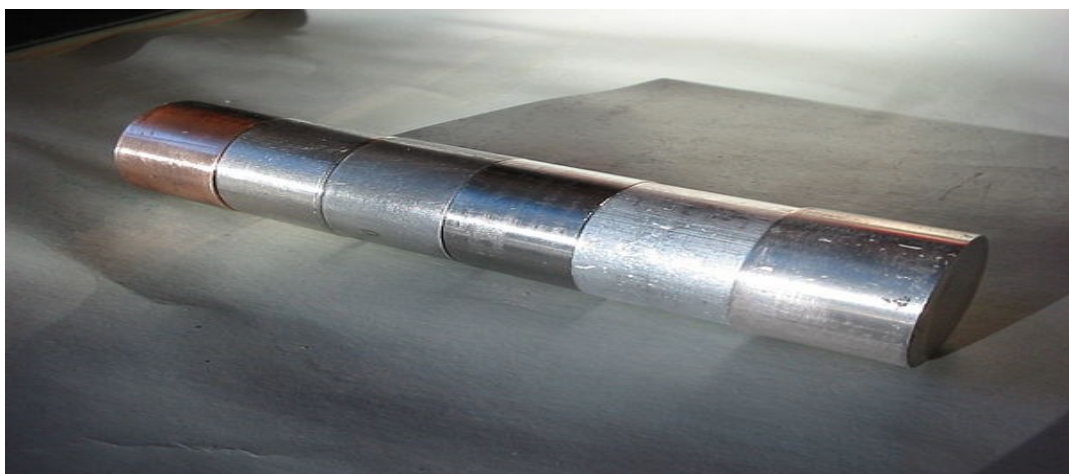


Figure II.7 : surface galvanisée avec fleurage apparent [9]

II.2.11. Dans les appareils électroniques

- Le zinc est utilisé dans la fabrication de batteries pour appareils et appareils électroniques.
- Les nouvelles batteries Zn sont modifiées car elles sont rechargeables et recyclables ce qui les rend plus utilisables.
- Le zinc a une densité d'énergie élevée et des propriétés électrochimiques qui le rendent utile dans l'industrie électronique.

II.2.12. Dans l'industrie

Voici quelques domaines d'utilisation de l'oxyde de zinc dans l'industrie [10]:

❖ Cosmétiques

L'oxyde de zinc est couramment utilisé dans la fabrication de produits cosmétiques tels que les crèmes solaires, les lotions, les poudres et les fonds de teint. Il offre une protection contre les rayons ultraviolets (UV) du soleil.

❖ Caoutchouc

L'oxyde de zinc est utilisé comme activateur et accélérateur dans la vulcanisation du caoutchouc, un processus chimique qui rend le caoutchouc plus résistant et durable.

❖ Revêtements et peintures

L'oxyde de zinc est utilisé dans les revêtements et les peintures en raison de ses propriétés anti-corrosion. Il est souvent utilisé comme pigment blanc pour donner une apparence plus lumineuse et opacifiante.

❖ Céramiques

L'oxyde de zinc est utilisé dans l'industrie céramique pour améliorer les propriétés des émaux et des glaçures. Il aide à augmenter la brillance et la résistance des surfaces céramiques.

❖ Industrie du verre

L'oxyde de zinc est utilisé dans la fabrication du verre pour améliorer les propriétés optiques, notamment la transmission de la lumière et la réflexion des rayons infrarouges.

❖ Industrie des plastiques

L'oxyde de zinc est utilisé comme additif dans les plastiques pour améliorer les propriétés mécaniques et la résistance aux UV.

❖ Batteries

L'oxyde de zinc est utilisé dans certaines batteries, notamment les piles alcalines et les piles zinc-air.

❖ Industrie des textiles

L'oxyde de zinc est utilisé dans le traitement des textiles pour leur conférer des propriétés antibactériennes et anti-odeurs.

II.2.13. Utilisation des poudres de ZnO

Le ZnO, ou oxyde de zinc, est une poudre très polyvalente qui trouve de nombreuses utilisations dans différents domaines. Voici quelques-unes des utilisations courantes des poudres de ZnO:

❖ Médecine

L'oxyde de zinc en mélange avec environ 0,5% d'oxyde de fer est appelée calamine et est utilisé dans la lotion de calamine. Deux minéraux, zincite et hémimorphite, ont été historiquement appelé calamine. En cas de mélange avec l'eugénol, un ligand, oxyde de zinc eugénol est formé, qui a des applications en tant que restauratrice et prothétique en dentisterie.

Reflétant les propriétés de base de ZnO, de fines particules d'oxyde ont des propriétés antibactériennes et désodorisantes et pour cette raison sont ajoutés en matériaux, y compris le tissu de coton, le caoutchouc, les produits d'hygiène buccale, et l'emballage alimentaire. Action antibactérienne accrue de particules fines par rapport à la matière en vrac n'est pas exclusive et de ZnO est observée pour d'autres matériaux, tels que l'argent. Cette propriété est due à l'augmentation de la surface des fines particules [11].

L'oxyde de zinc est largement utilisé pour traiter une variété d'autres affections de la peau, dans des produits tels que la poudre de bébé et des crèmes protectrices pour traiter érythème fessier, crème de calamine, shampooings anti- pelliculaires, et pommades antiseptiques. L'oxyde de zinc peut être utilisé dans des pommades, des crèmes, des lotions et pour se protéger contre les coups de soleil et d'autres lésions cutanées provoquées par la lumière ultraviolette. Lorsqu'il est utilisé comme ingrédient dans la crème solaire.

L'oxyde de zinc et l'autre écran solaire physique la plus courante, le dioxyde de titane, sont considérés comme non irritante, non allergène et non comédogènes. Le zinc à partir d'oxyde de zinc est toutefois légèrement absorbé par la peau.

❖ Pigment

L'oxyde de zinc entre dans la composition des formulations aqueuses ou à base de solvant. Il peut être utilisé comme pigment.

Blanc de zinc est utilisé en tant que pigment dans les peintures et est plus opaque que le lithopone, mais moins opaque que le dioxyde de titane. Il est également utilisé dans les

revêtements pour papier. Blanc chinois est une qualité spéciale de blanc de zinc utilisé dans les pigments d'artistes. C'est aussi un ingrédient principal de maquillage minéral.

❖ Coatings

Peinture contenant de la poudre d'oxyde de zinc ont longtemps été utilisés comme revêtements anticorrosion pour les métaux. Ils sont particulièrement efficaces pour le fer galvanisé. Le fer est difficile à protéger, car sa réactivité avec les revêtements organiques conduit à la fragilité. Les peintures d'oxyde de zinc conservent leur flexibilité et l'adhérence sur ces surfaces pendant de nombreuses années.

ZnO de type n fortement dopé avec Al, Ga ou In est transparent et conducteur. ZnO: Al revêtements est utilisé pour les économies d'énergie ou de chaleur en protégeant les fenêtres. Le revêtement permet la partie visible du spectre, mais soit reflète le rayonnement infrarouge dans la pièce ou ne laissez pas le rayonnement IR dans la pièce, selon le côté de la fenêtre au revêtement [11].

❖ Reformage du méthane

L'oxyde de zinc est utilisé en tant qu'étape de prétraitement pour éliminer le sulfure d'hydrogène à partir de gaz naturel suivant l'hydrogénation de tout composé avant un reformeur de méthane de soufre, qui peuvent empoisonner le catalyseur. A des températures comprises entre environ 230 à 430°C, H₂S est converti en eau par la réaction suivante [11]:
Le sulfure de zinc est remplacé par l'oxyde de zinc frais lorsque l'oxyde de zinc a été consommé.

❖ Filtres de cigarettes

L'oxyde de zinc est un constituant des filtres de cigarettes. Un filtre constitué par le charbon imprégné d'oxyde de zinc et l'oxyde de fer enlève des quantités significatives de H₂S HCN et de la fumée de tabac, sans affecter le goût.

II.3. Conclusion

Les propriétés structurales, optiques et électriques de ZnO, citées précédemment, permettent d'envisager son emploi dans de nombreuses applications. Dans ce chapitre, nous avons présenté les principales applications de ce matériau.

Références

- [1] **T. BROURI**, «Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO », thèse de doctorat, Université Paris-Est, (2011).
- [2] **LAURANS, Gildas**. Electrode transparente en nanofils d'argent: intégration dans les cellules et modules photovoltaïques organiques sur substrat souple. 2016. Thèse de doctorat. Université de Bordeaux.
- [3] **BEDIA, ASMA**. Synthèse et caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc (zno) pour des dispositifs a applications biomédicales. 2015. Thèse de doctorat
- [4] **V.KHENOV, M.KLAPPER, M.KOCH, K.MULLEN**, Macromolecular Chemistry Physics, 95, 206, (2005).
- [5] **K. WESTERMARK, H. RENSMO, A.C. LEES, J.G.VOS, H. STIEGBAHN, J.** Phys. Chem. B, 10, 106-108, (2002).
- [6] **A. LAPLANCHE**, « La photocatalyse, une technique prometteuse en emergence », La revue trimestrielle du réseau Ecrin, N°60 pp. 20-26, (2005).
- [7] **Gérald. FERBLANTIER, Alain. FOUCARAN**, «Elaboration de couches d'oxyde de zinc pour des applications à des capteurs piézoélectriques», CEM2-CNRS, (2007).
- [8] [http://web.ujfgrenoble.fr/PHY/intra/Formations/M2/EEATS/CSEE/PGEL53A2/](http://web.ujfgrenoble.fr/PHY/intra/Formations/M2/EEATS/CSEE/PGEL53A2/Guide_Conception_reseaux/05_surtensions_coordination_de_1_isolement/Conce05f.PDF)
[/Guide_Conception_reseaux/05_surtensions_coordination_de_1_isolement/Conce05f.PDF](http://web.ujfgrenoble.fr/PHY/intra/Formations/M2/EEATS/CSEE/PGEL53A2/Guide_Conception_reseaux/05_surtensions_coordination_de_1_isolement/Conce05f.PDF).
- [9] <https://ar.lambdageeks.com/zinc-uses/>.
- [10] **Y. JIANG**, « Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur », Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud, (1992).
- [11] **S. BENSMAINE** « Dépôt De Couches Minces D'oxyde De Zinc Avec Axe C Incliné Par La Pulvérisation Magnétron Et La Réalisation Des Dispositifs A Ondes Acoustiques De Surface SAW », Thèse de Doctorat, Université Tlemcen, (2008).

Chapitre III

Synthèse et méthodes de calcul

III.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

III.1.1. Introduction

Les codes de calcul dans tous les domaines et spécialement l'état de la matière, solide liquide ou gaz ont été mis en service ces dernières décennies. Devenus de plus en plus sophistiqués pour décrire plus précisément l'interaction des phases. Ces codes utilisent les méthodes ab-initio ou le premier principe, pour résoudre l'équation de Schrödinger. La DFT (densité fonctionnelle théorie) implantée dans ces codes c'est imposée comme meilleure méthode, pour le calcul quantique de la structure électronique de la matière. L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique (étude de la structure de la matière par les méthodes traditionnelles), par la densité électronique de charges [1].

III.1.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin

Un système cristallin est constitué d'une collection de particules : les noyaux et les électrons, en principe, il peut être déterminé à partir des lois de la mécanique quantique à l'aide de la résolution de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme [2] :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{III-1})$$

Où : **H** : est l'Hamiltonien du système

Ψ : la fonction d'onde du système (fonction propre)

E : l'énergie totale du système

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) est donnée par la relation suivante [3]:

$$H_{total} = T_n + T_e + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{III.2})$$

Avec :

T_e : est l'énergie cinétique des électrons

T_n : est l'énergie cinétique des noyaux

V_{n-e} : Interaction attractive (noyaux-électron)

V_{n-n} : Interaction répulsive (noyaux- noyaux)

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

La résolution de l'équation de Schrödinger conduit à la solution d'un problème avec N corps. Il est impossible de résoudre exactement ce problème. Pour déterminer des états propres approximatifs acceptables, il est nécessaire de faire des approximations [1].

III.1.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born et Oppenheimer [4] permet de faciliter la résolution de l'équation de Schrödinger en supposant que le mouvement des électrons peut être séparé du mouvement des noyaux. La masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron (le proton (1H), pèse environ 1800 fois plus que l'électron, et pour un noyau typique tel que le carbone, le rapport de masse dépasse 2.104). Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés, on néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle (V_{n-n}), due à la répulsion entre noyaux, devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_T = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{III-3})$$

Où :

T_e : L'énergie cinétique du gaz d'électrons

V_{e-e} : L'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons

V_{n-e} : Le potentiel des noyaux agissant sur les électrons comme potentiel

Cette approche considère que les électrons se déplacent dans le champ de noyaux fixes et ceci ne suffit pas pour résoudre l'équation de Schrödinger à cause de la dépendance des mouvements des électrons et la présence des interactions.

Cette approximation est appelée également approximation adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau.

La fonction d'onde du système solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\psi(R, r) = \psi_n(R) \cdot \psi_e(r) \quad (\text{III-4})$$

Où : ψ_n est la fonction d'onde nucléaire.

ψ_e est la fonction d'onde électronique.

III.1.4. Approximation de Hartree-Fock

L'une des premières tentatives de résoudre l'équation de Schrödinger a été proposée par Hartree [5]. Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi = \psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \psi_2(\mathbf{r}_2) \cdot \psi_3(\mathbf{r}_3) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (\text{III-5})$$

L'approximation Hartree est basée sur l'hypothèse d'électrons libres, ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- ❖ La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- ❖ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour corriger ce défaut, Fock [6] a proposé le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spinorbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde:

$$\Psi^{\text{HF}}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{x}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{III-6})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme les petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques. Par conséquent, pour le traitement des systèmes étendus comme les solides, cela reste difficile à appliquer. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

III.1.5. Principe de la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie fonctionnelle de la densité est une méthode de résolution des problèmes électronique multi-corps basée sur le fait que la distribution de la densité électronique est suffisante pour définir exactement l'état fondamental d'un système atomique. Le principe fondamental de cette théorie est que toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(r)$. Du point de vue historique, la DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas (1927) et Fermi (1927, 1928), mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn [7] d'une part et de Kohn et Sham [9] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT que l'on utilise aujourd'hui.

III.1.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn [7] ont formulé et démontré deux théorèmes qui ont donné les bases mathématiques pour le développement des méthodes DFT modernes. Cette approche (DFT) s'applique à plusieurs particules en interaction et évoluant dans un potentiel externe.

Premièrement, Hohenberg-Kohn ont prouvé que l'énergie électronique de l'état fondamental E_0 et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental sont uniquement déterminées par la connaissance de la densité électronique $\rho(r)$ en chaque point r . L'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, telle que :

$$E = E [\rho(r)] \quad (\text{III-7})$$

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont montré que : pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{III-8})$$

Où ρ_0 représente la densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \int V_{ext}(r) \rho(r) d^3r \quad (\text{III-9})$$

Où V_{ext} représente le potentiel externe agissant sur les particules et $F(\rho)$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn avec:

$$F[\rho(r)] = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle \quad (\text{III-10})$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho]$.

III.1.5.2. Equations de Kohn-Sham

Kohn et **Sham** [8] ont développé une approche (basée sur la DFT) dans laquelle ils ont noté que la densité électronique comme étant la somme des densités des particules indépendantes. Ils ont montré que la densité exacte est donnée par la solution self consist des équations de Schrödinger d'une seule particule. Ces équations de Kohn et Sham (KS) sont données comme suit :

$$\{ T + V_{ei}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \} \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{III-11})$$

Où Ψ_i sont les orbitales de la particule, ε_i sont les valeurs propres correspondantes, T est l'opérateur de l'énergie cinétique, V_{ei} est le potentiel de Coulomb dû au noyau atomique, V_H est le potentiel de Hartree, et V_{xc} est le potentiel d'échange et de corrélation.

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}), i=1, \dots, N \quad (\text{III-12})$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc} \quad (\text{III-13})$$

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{III-14})$$

Et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{III-15})$$

III.1.5.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham (KS) est le terme d'échange-corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile. Néanmoins, cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité. Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories :

L'effet d'échange, appelé aussi corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Il est directement relié au principe de Pauli. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde Φ .

La corrélation de coulomb désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\frac{1}{|r-r'|}$. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "**self-interaction**" qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

L'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique est différente pour les deux systèmes, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

III.1.5.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$ [9]; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{III-16})$$

Où: $\epsilon_{xc}[\rho]$ représente l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons uniforme.

La LDA suppose que la fonctionnelle ϵ_{xc} est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_c(\rho) + \epsilon_x(\rho) \quad (\text{III-17})$$

Où : ϵ_x est l'énergie d'échange et ϵ_c est l'énergie de corrélation.

L'approximation LDA, présente quelques défauts : certaines grandeurs sont surestimées, telles que les énergies de liaisons, d'autres sont sous-estimées, telles que les longueurs de liaisons [10]. La plus grande partie des erreurs de l'approximation locale LDA provient de la partie de l'énergie d'échange.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où La LSDA est l'introduction de la notion de spin dans l'approximation de la LDA. La densité électronique se divise en deux populations $\rho\uparrow$ spin haut et $\rho\downarrow$ spin bas, et l'énergie sera alors :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho\uparrow, \rho\downarrow] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho\uparrow(r), \rho\downarrow(r)] d^3r \quad (\text{III-18})$$

L'avantage de cette approximation est qu'elle permet de décrire les systèmes placés dans un champ magnétique externe et d'accéder à la susceptibilité. La LSDA convient à l'étude des systèmes dont la variation de la densité électronique est lente ou rapide ce qui la rend d'un usage plus fréquent que la LDA [11]. Cependant, tout comme la LDA, la LSDA surévalue les énergies de liaisons et donne des gaps trop faibles pour les semi-conducteurs et les composés isolants.

❖ L'approche LDA+U

La L(S) DA traite correctement les effets de la corrélation pour les systèmes avec une densité électronique presque homogène comme les métaux alcalins.

Cependant, il se trouve que la LDA échoue dans la description de certains oxydes des métaux de transition et de terre rares, autrement dit, la LDA ne tient pas compte des fortes corrélations qui existent à l'intérieur des couches *d* et *f* de ce type de systèmes. Pour cette raison, nous utilisons une méthode qui décrit correctement les systèmes fortement corrélés dans le cadre de la modification de la DFT. Par sa construction, cette méthode utilise les résultats de l'étude du modèle Hamiltonien type Hubbard que nous allons essayer d'incorporer dans la fonctionnelle de la densité, le résultat est ce qui est appelé la méthode (LDA+U).

III.1.5.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximations) est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange et corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais aussi de son gradient $|\nabla\rho(r)|$.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, |\nabla\rho|] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{III} - 19)$$

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

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA [12] permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par

La LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

En revanche, il existe plusieurs paramétrisations pour la GGA dont celles de Perdew et Wang(1991) et Perdew *et al* (1996). Les versions les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang et Perdew *et al*.

Néanmoins, plusieurs travaux théoriques ont montré que dans le cas de plusieurs matériaux, la structure de bandes de KS reste une prédiction plausible des spectres d'énergies expérimentaux. Cependant, l'échec survient quant à l'utilisation des fonctionnelles comme la LDA ou GGA, qui tendent à sous-estimer la valeur du gap entre les bandes occupées et non occupées (cas des semi-conducteurs).

III.1.5.3.3. Pseudo potentiels

Les pseudos potentiels (PPs) ont été créés en partant du constat que les fonctions d'onde ont des comportements très différents en fonction de la région dans laquelle on les considère, elles présentent des variations très rapides près du noyau, plus loin de celui-ci, par exemple, les fonctions d'ondes atomiques 3s, ont une partie radiale qui présente deux nœuds. Elles oscillent donc beaucoup près du cœur. Pour bien décrire ces fonctions d'onde un grand nombre d'ondes planes est nécessaire.

Les pseudos potentiels sont utilisés pour contourner ce problème, on sépare les électrons de l'atome en électrons de cœur et en électrons de valence. Les électrons de valence sont les électrons des couches les plus externes qui interviennent dans la liaison chimique, les électrons de cœur sont les électrons des couches internes, plus proche du noyau et donc peu sensibles à l'environnement chimique de l'atome; ils peuvent être donc considérés comme gelés. On a alors un ion rigide formé du noyau et des électrons de cœur, en interaction avec les électrons de valence.

En plus de cette séparation entre électrons de cœur et de valence l'idée des pseudos potentiels est de construire des potentiels pour les électrons de valence de telle sorte que les pseudo-fonctions d'onde associées varient le moins possible dans la région de cœur. La fonction d'onde non pseudo est appelée fonction d'onde « all-électron », pour la distinguer de la pseudo-fonction d'onde.

Les pseudo potentiels ont les caractéristiques suivantes :

- 1) Les valeurs propres de l'Hamiltonien construit à partir des pseudos potentiels doivent être les mêmes que les valeurs propres de l'Hamiltonien « all-électron » (pour les énergies des états de valence).
- 2) A l'extérieur de la région de cœur, les pseudo-fonctions d'onde coïncident.

Ces pseudo-fonctions (des fonctions propres aussi régulières que possible en accord avec les fonctions d'ondes atomiques au-delà d'un certain rayon choisi appelé rayon de coupure r_c) possèdent les mêmes propriétés de diffusion (les mêmes dérivées logarithmique) que les fonctions d'ondes réelles. On leur demande d'avoir la plus grande transférabilité possible c'est-à-dire qu'ils soient utilisables dans le plus grand nombre possible de systèmes c'est-à-dire dans des environnements thermodynamique différents.

Il existe trois grands types de pseudo potentiels, qui ont chacun leurs avantages et leurs

avantages et leurs inconvénients.

- Les pseudo-potentiels à norme conservée introduits par Haman et al. [13]
- Les pseudo-potentiels ultra-lisses introduits par Vanderbilt et al. [14]
- Les pseudo-potentiels « dual –spaceb Gaussien » introduit par Geodecker et al. [15,16].

Nous avons choisi utiliser les pseudos potentiels à norme conservée pour leur simplicité conceptuelle d'utilisation et de mise en œuvre numérique.

III.2. Logiciel CASTEP Code CASTEP

CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package Software) [17] est un logiciel utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité, ce code peut donner des informations sur les énergies totales, les forces et contraintes exercées sur un système atomique, ainsi que le calcul de la géométrie optimal, les structures de bandes, les spectres optiques et beaucoup plus, il peut également effectuer des simulations de la dynamique moléculaire (MD). Ce logiciel a été initialement développé par le professeur M. C. Payne [18], il a été réécrit en Fortran 90 par les membres du groupe de développement du CASTEP et commercialisé par Accélères.

CASTEP est un programme basé sur la mécanique quantique de situation actuelle, il a été conçu spécifiquement pour calculer l'énergie de l'état fondamental et pour la densité de charge d'un système périodique.

Les calculs sont effectués par l'utilisation de la technique pseudo-potentielle et d'ondes planes (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) qui nous permet d'exécuter les calculs de premiers principes de la mécanique quantique qui explorent les propriétés des solides, interfaces et les surfaces pour une large gamme de classes de matériaux tels que les céramiques, semi-conducteurs et métaux.

Les pseudo-potentiels et ondes planes (PP-PW) est la technique utilisée par CASTEP pour la résolution de l'équation Kohn-Sham, en utilisant l'approximation de densité locale (LDA; Local Density Approximation) [12] et l'approximation généralisée de gradient (GGA; Generalized Gradient Approximation) [19,20] pour la description de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation.

Ce code sert à simuler l'énergie totale par l'utilisation de l'intégration spéciale des kpoints dans la première zone de Brillouin avec une base d'ondes planes pour l'expansion des fonctions d'ondes. La tâche d'optimisation de la géométrie avec CASTEP nous permet de raffiner la géométrie d'une structure pour obtenir une structure ou un

polymorphe stable. Ceci est fait en exécutant un processus itératif dans lequel les coordonnées des atomes et les paramètres de cellules sont ajustées de sorte que toute l'énergie de la structure soit réduite au minimum.

CASTEP est donc bien adapté aux problématiques de recherche à l'état solide physique, science des matériaux, chimie et génie chimique en l'absence de modèles empiriques et de données expérimentales peut être clairsemé. Dans ces domaines, les chercheurs peuvent employer des simulations sur ordinateur pour réaliser des expériences virtuelles, conduisant à d'énormes économies dans des expériences coûteuses et des expériences plus courtes.

III.3. Conclusion

Il existe plusieurs méthodes de calculs les propriétés structurales, électroniques et optiques des solides. Parmi eux est une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**). En dernier lieu, nous avons décrit brièvement le logiciel de simulation et de modélisation « material studio » qui comporte le code « CASTEP », lequel a été utilisé pour exécuter nos calculs.

Référence

- [1] Chihi Tayeb, «Contribution à l'étude des nitrures à base de métaux de transition des Groupes IV et V: phases stables et métastables», Thèse de doctorat en physique, université ferhat Abbas–Setif,(Algérie).
- [2] Kouriche Athmane, «Étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des Semi-Conducteurs CdX (X=S, Se et Te) dans la phase Zinc-blende et wurtzite», Mémoire de magister en physique, Université de M'sila, (Algérie), (2009).
- [3] Ouled Ali Mohammed, «Propriétés optoélectroniques du semi-conducteur Cu (In,Ga) Se₂ Appliquée aux cellules photovoltaïques», Mémoire de Magister en physique, école Normale supérieure de l'enseignement technologique d'Oran,(Algérie),(2010/2011).
- [4] M. Born et R. Oppenheimer, Annalender Physik. 389, (1927) 457-484.
- [5] D. R. Hartree, Proc. Camb. Philos. Soc. 24 (1928) 89
- [6] V. Fock, Z. Phys .61 (1930) 126
- [7] A.D. Becke Physical Review A, 38, (1988), 3098-3100.
- [8] W. Kohn and L.J.Sham, Phys. Rev. 140, A 1133 (1965)
- [9] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh,Phys. Rev. B 46 (1992) 6671.
- [10] J. P. Perdew. Y. Wang. Phys. Rev. B, (1992), 45, 244.
- [11] J. P. Perdew, Phys. 55 (1985)1665.
- [12] D. M. Ceperley, B. J. Alder, "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method",Phys. Rev. Lett., **45**, 566-569 (1980).
- [13] D. R. Hamman, M. Shülter and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1979).
- [14] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
- [15] S. Goedecker, M. Teter and J. Hutter, Phys. Rev. B 58, 1703 (1996).
- [16] C. Hartwigsen, S. Goedecker and J. Hutter, Phys. Rev. B 58, 3641 (1998).
- [17] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, , C. J. Pickard; P. J. Hasnip, S. J. Clark, M.C. Payne, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code", J. Phys.: Condens. Matter, 14, 2717-2743 (2002).
- [18] M. C. Payne, M. C. Teter, M. P. Allan, D. C. Arias, T. A. Joannopoulos, J. D. "Iterative Minimization Techniques for Ab Initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients", Rev. Mod. Phys, 64, 1045-1097 (1992).
- [19] I.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. , 77:3865, (1996).
- [20] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generaliz.

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV .1. Introduction

Les oxydes transparents conducteurs (OTC) sont des matériaux qui présentent une double propriété intéressante une conductivité électrique et une transparence dans le visible, par conséquence, font constamment des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque, médicale ou encore des fenêtres électro-chromiques. [1]

Dans ce dernier chapitre traite de la présentation et de la discussion des résultats obtenus, la première partie traite des calculs théoriques et des simulations des propriétés optiques et électroniques de l'oxyde de zinc pur ZnO et de l'oxyde de zinc dopé $\text{Zn}_{0.9375}\text{Cu}_{0.0625}\text{O}$, tandis que la deuxième partie rassemble les résultats de simulation à l'aide du code de calcul CASTEP.

IV.2. Résultats de calcul

IV.2.1. La maille de ZnO

Dans cette étude, nous avons calculé les propriétés optoélectroniques et la structure à partir d'un matériau ZnO avec une structure cristalline hexagonal.

Dans le cas du dopage, les atomes de zinc Zn sont remplacés par le pourcentage spécifiés d'atomes de cuivre Cu, et la nouvelle géométrie de la maille est optimisée pour le nouveau matériau ($\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$) $\text{Zn}_{0.9375}\text{Cu}_{0.0625}\text{O}$. La figure IV.1 représenté les nouvelles structures cristallines obtenues après dopage et le Tableau (IV.1) regroupe les nouveaux paramètres de maille et espace de groupe.

Les matériaux étudiés	ZnO	$\text{Zn}_{0.9375}\text{Cu}_{0.0625}\text{O}$
Système Cristalline	Hexagonal	Hexagonal
Paramètres de maille (Å)	a=b=3.24927 c=5.20544	a=b=3.326 c=5.417
Les angles	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$

Tableau IV.1 Propriétés des matériaux étudiés.

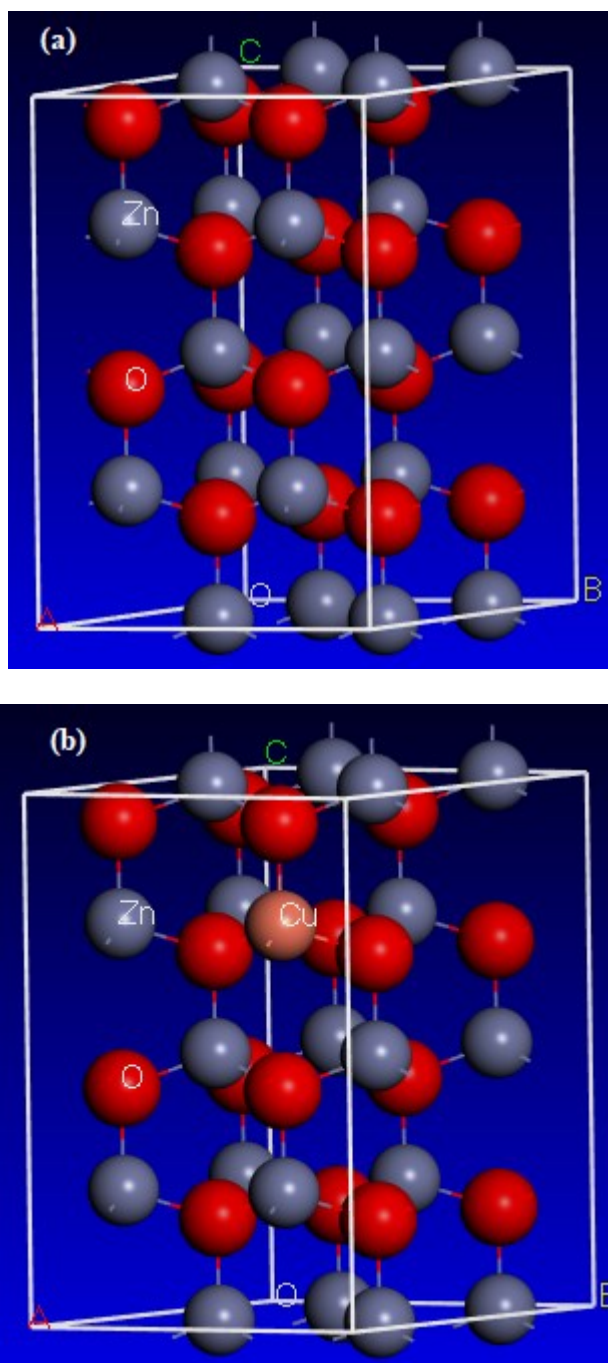


Figure IV. 1 Structures Cristallines des matériaux ZnO pure (a), Zn_{0.9375} Cu_{0.0625} O (b)

IV.3. Les propriétés optiques

IV.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle s'applique à des milieux cristallins possédant un arrangement périodique ordonné. Aussi elle permet de déterminer plusieurs paramètres structuraux tels que les paramètres de maille, les positions cristallographiques des atomes, la taille et l'orientation des cristallites constituant le matériau. [2]

Principe de l'analyse

Le principe de l'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure IV.2). La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2d_{(hkl)} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (\text{IV. 1})$$

Avec :

$d_{(hkl)}$: Distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : Ordre de la réflexion.

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

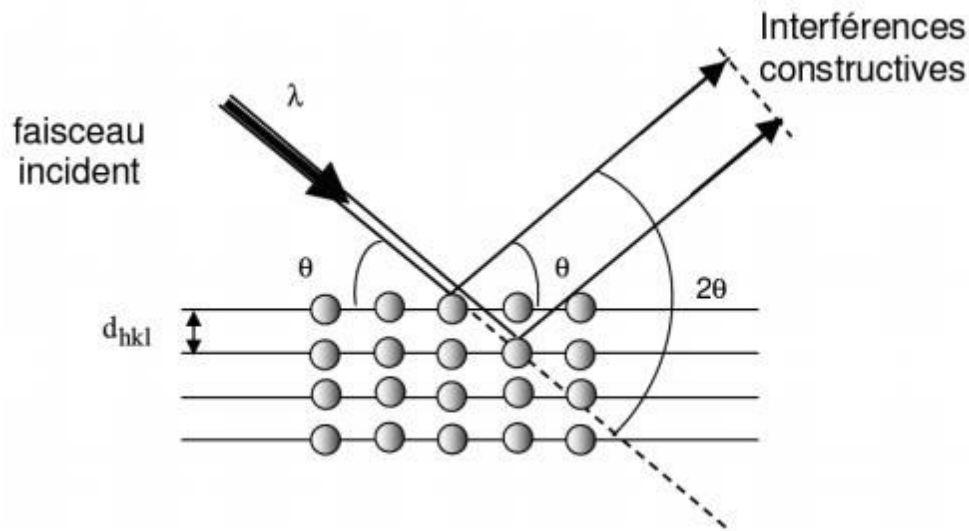


Figure IV.2 Schéma de diffraction de Bragg.

La figure IV.3 représente les spectres de diffraction des rayons X de l'oxyde de zinc ZnO et de l'oxyde de zinc dopée par le cuivre $\text{Zn}_{0.9375}\text{Cu}_{0.0625}\text{O}$, obtenus via le module (Reflex Tools (powder diffraction)) du logiciel (biovia material studio). Ces spectres présentent clairement qu'une augmentation du pourcentage de cuivre dans la maille primitive de ZnO conduit à l'apparition de nouveaux pics de diffraction, ce qui indique une modification de la structure cristalline et des paramètres de maille. Comme le montrent dans la figure IV.1 et le tableau IV.1 ci-dessus.

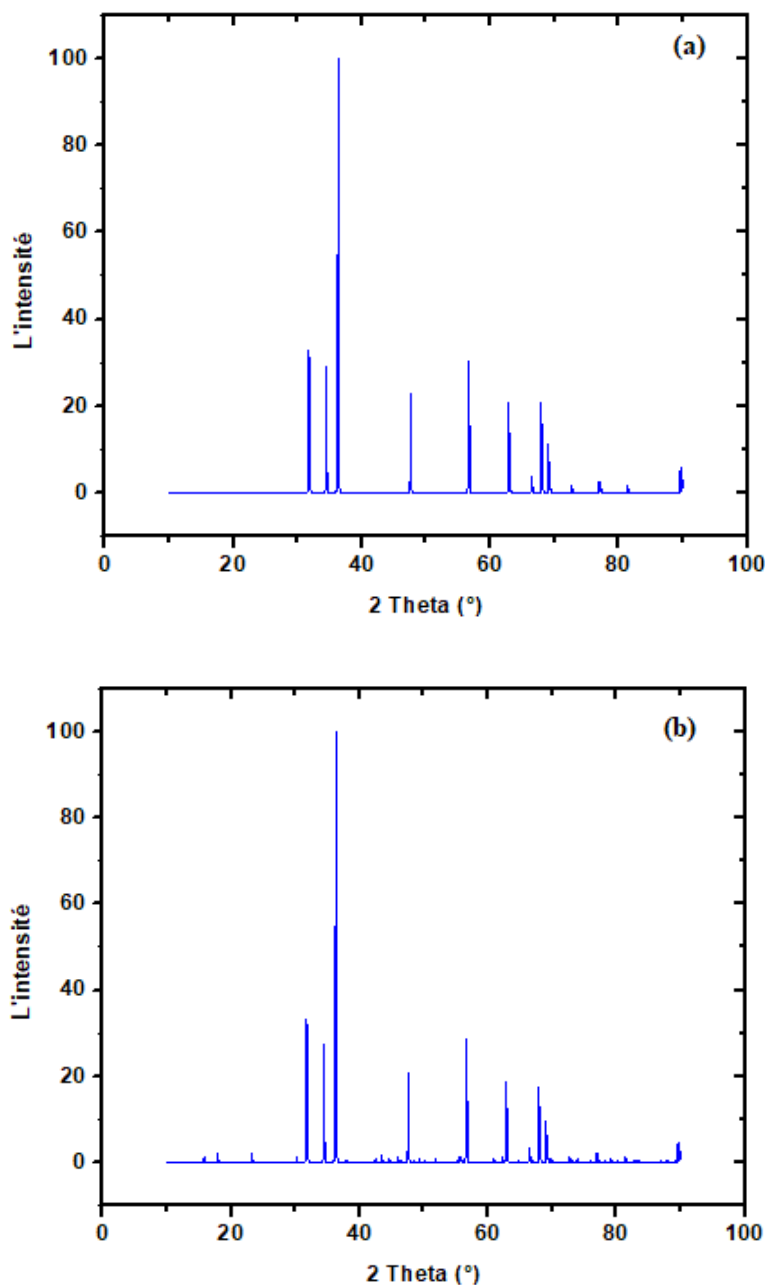


Figure IV.3. L'effet du dopage sur le spectre DRX de ZnO (a), $\text{Zn}_{0.9375}\text{Cu}_{0.0625}\text{O}$ (b)

IV.4. Les propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques des matériaux est qu'elles permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons formées entre les différents éléments du matériau. Ces propriétés incluent la structure de bande et la densité d'états.

IV.4.1. Densité de l'état

La densité d'états électroniques est une grandeur essentielle pour calculer la distribution d'énergie d'électrons dans les bandes de valence et de conduction [3].

Le DOS (Density of States) est utilisé pour l'analyse visuelle rapide de la structure des bandes d'énergie et peut également aider à comprendre les changements de la structure électronique, lorsque la maille primitive est sous une contrainte externe.

Il est souvent utile de savoir si les crêtes principales dans le DOS sont de caractère de s de p, ou de d. Les analyses de PDOS peuvent résoudre ce problème et permettant de calculer la contribution de chaque orbitale atomique à une bande d'énergie donnée.

Pour comprendre l'origine des bandes d'énergie, nous avons calculé la densité d'état (DOS) totale et partielle de l'oxyde de zinc ZnO (Fig. IV.4-5). Sur cette figure, nous pouvons observer des pics très forts dans la région de la bande de valence de ZnO est dominé par l'orbitale d de l'atome de Zn avec les orbitales s et p de l'atome d'oxygène, tandis que la bande de conduction est dominée par l'orbitale p de l'atome de zinc. Étant donné que le zinc domine la bande de conduction donc on peut constater que c'est mieux de doper l'atome de Zn pour améliorer ses propriétés optoélectroniques.

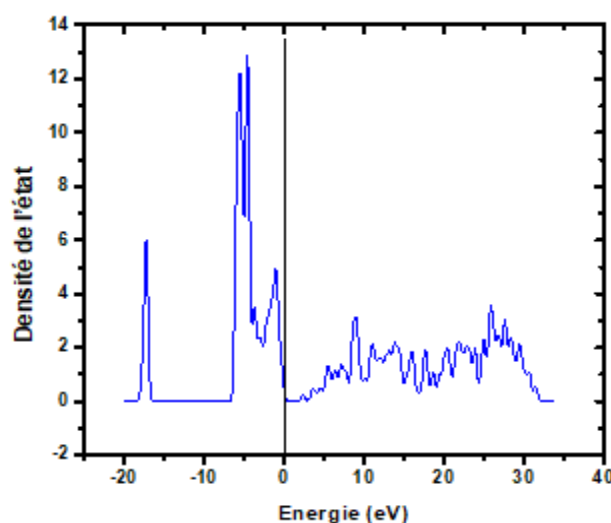


Figure IV.4. Densités d'états électroniques totales de ZnO (TDOS)

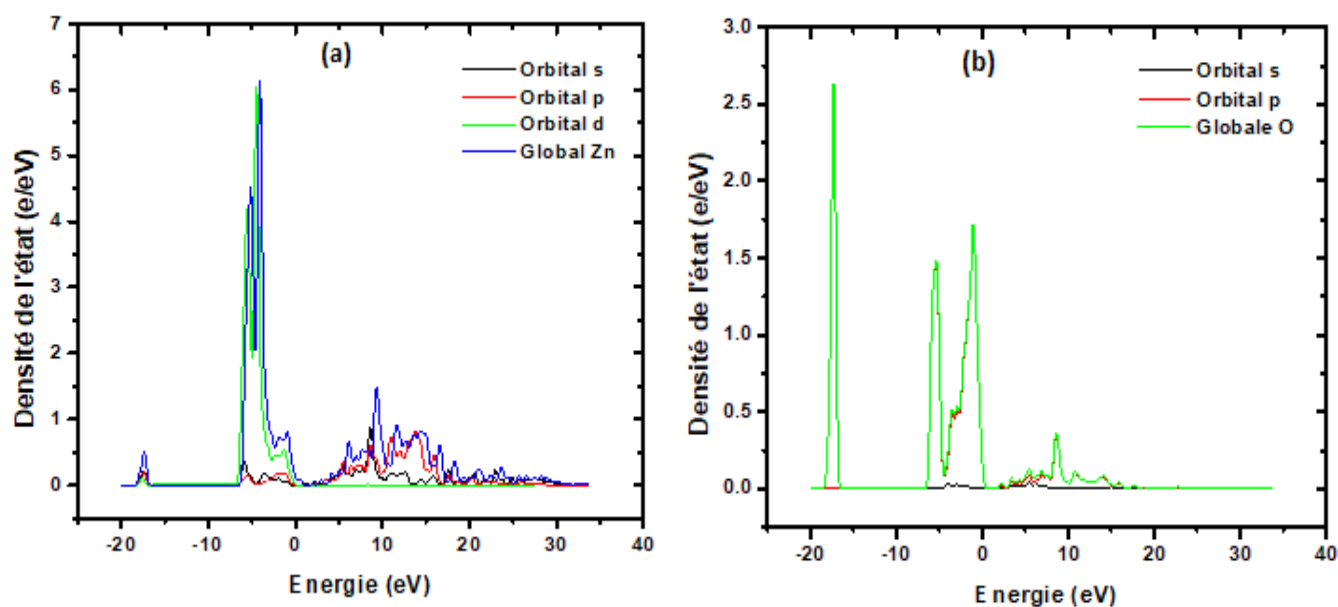


Figure IV.5. Densités d'états électroniques partielles (PDOS) de Zn dans ZnO (a) et de O dans ZnO (b)

Et la figure IV.6 représente la densité d'état totale (TDOS) de ZnO après dopage par de cuivre selon le pourcentage $\text{Zn}_{0.9375}\text{Cu}_{0.0625}\text{O}$. Comme le montrent les encarts de figure IV.6, le DOS de ZnO dopé effectue des changements significatifs près de la région d'énergie du niveau de Fermi en considérant la distribution de DOS obtenu à partir du calcul. On pense que le changement du niveau de Fermi d'un semi-conducteur affectera définitivement ses propriétés photocatalytiques. Par conséquent, il est nécessaire de clarifier davantage les changements de DOS près de la région d'énergie de Fermi causés par l'état de dopage, dans le but d'étudier plus avant les propriétés photocatalytiques de ZnO.

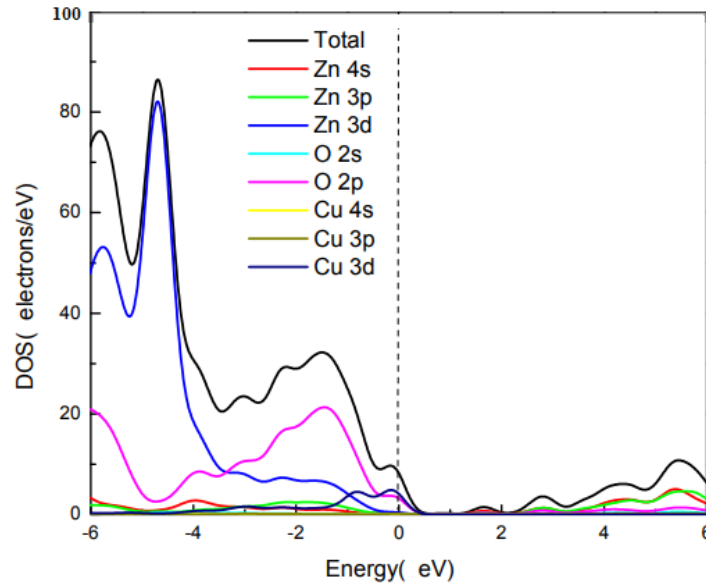


Figure IV.6. Densités d'états électroniques totales $\text{Zn}_{0.9375}\text{Cu}_{0.0625}\text{O}$ [4]

IV.4.2. La structure de bande

La bande d'énergie donne l'énergie possible de l'électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs, le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de conduction, dont la plus haute et la plus basse sont séparées respectivement par une bande interdite ou gap. Le gap d'énergie est défini comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

La distribution de la bande d'énergie et la distribution de la densité d'états du système ZnO pur sont représentées respectivement sur les figures IV.7 et IV.4. On peut voir sur la figure IV.7 que le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont au point de symétrie élevée (point G), et le haut de la bande de valence (VB) est au point zéro d'énergie (c'est-à-dire, le niveau de Fermi), indiquant du ZnO pur. Le semi-conducteur est un semi-conducteur à bande interdite directe. La bande interdite est la distance entre le point le plus haut de la bande de valence et le point le plus bas de la bande de conduction. Sur la figure IV.7, la bande interdite de l'oxyde de zinc est de 3,333 eV, ce qui est très proche de la valeur théorique.

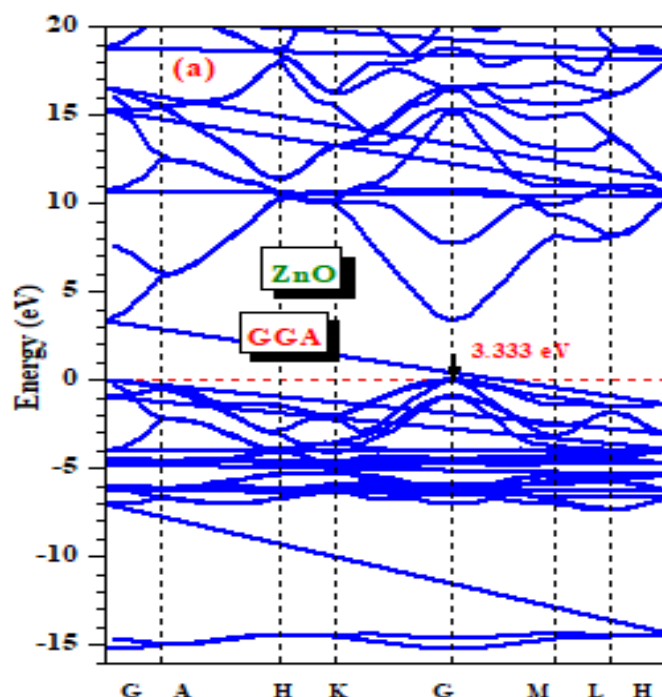


Figure IV.7 La structure de bande de ZnO pure

La bande d'énergie après dopage est représentée sur la figure IV.8. La bande interdite de l'oxyde de zinc pur est de 3,333 eV. Après le dopage au Cu, la bande interdite devient plus petite. Lorsque la quantité de dopage Cu augmente, la bande interdite continue de diminuer. Cela offre de grandes possibilités pour obtenir une absorption élevée des photoanodes de cellules solaires dans le domaine visible. [4]

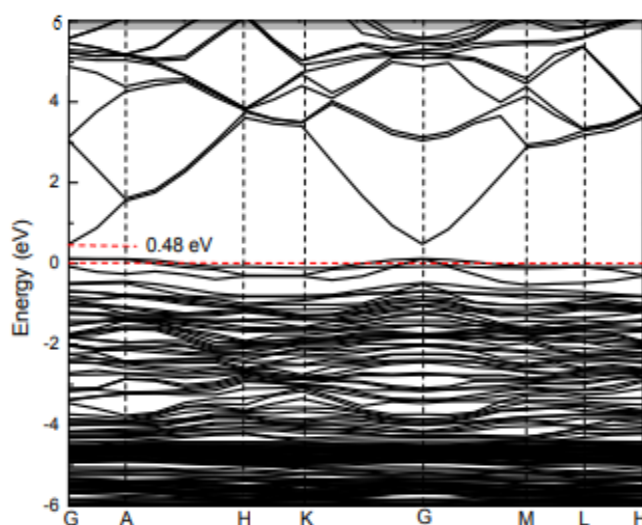


Figure IV.8 La structure de bande de $\text{Zn}_{0.9375}\text{Cu}_{0.0625}\text{O}$ ($\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$) [4]

IV.5. les propriétés optoélectroniques

IV.5.1. L'absorption

$$\alpha = \frac{2k\omega}{c} \quad (IV - 2)$$

Le coefficient d'absorption indique la fraction d'énergie perdue par l'onde lorsqu'elle traverse le matériau, de sorte que l'intensité à la distance X de la surface est :

$$I_x = I_0 e^{(-2\pi\alpha x)} \quad (IV - 3)$$

Où I_0 est l'intensité de la lumière incidente

La figure IV.9 représente les spectres d'absorption de l'oxyde de zinc ZnO et de l'oxyde de zinc après dopage par cuivre selon le pourcentage suivant $Zn_{0.9375}Cu_{0.0625}O$. Le coefficient d'absorption de l'oxyde de zinc pur (Figure IV.9 (a)) est inférieur à 410 nm, ce qui indique que l'oxyde de zinc est transparent dans cette plage et que le coefficient d'absorption est faible dans la région de la lumière visible (400–790 nm). L'énergie photonique du bord d'absorption de la lumière de l'oxyde de zinc est de 410 nm et l'énergie correspondante est de 3 eV, qui est l'énergie minimale que les électrons doivent absorber du haut de la bande de valence au bas de la bande de conduction. À mesure que la longueur d'onde augmente, le coefficient d'absorption augmente encore et il existe plusieurs pics d'absorption évidents dans la plage de 0 à 500 nm. Lorsque la longueur d'onde est de 72 nm, le coefficient d'absorption atteint la valeur maximale. Le coefficient d'absorption diminue progressivement après que la longueur d'onde est supérieure à 72 nm.

La comparaison du coefficient d'absorption de la lumière de l'oxyde de zinc pur et du système dopé au cuivre (Figure IV.9 (b)) montre que pour l'oxyde de zinc pur dans la région visible, le coefficient d'absorption est très faible, et avec dopage en cuivre, le bord d'absorption de la lumière du zinc de substitution du cuivre est décalé vers la direction de basse énergie, et le phénomène de décalage vers le rouge se produit.

Dans le même temps, on peut voir que le taux d'absorption du système dans la région ultraviolet-visible est significativement augmenté après l'incorporation de cuivre. À mesure que la concentration de dopage augmente, [5] le taux d'absorption devient plus important, ce qui joue un certain rôle dans le développement de matériaux de cellules solaires transparents.

Cela indique que le dopage au cuivre augmente l'absorption de la lumière de la photoanode d'oxyde de zinc dans la plage visible, augmentant ainsi le rendement de photoluminescence et l'efficacité photocatalytique de l'oxyde de zinc, étendant la plage de réponse spectrale de l'oxyde de zinc et améliorant l'utilisation de l'énergie solaire.

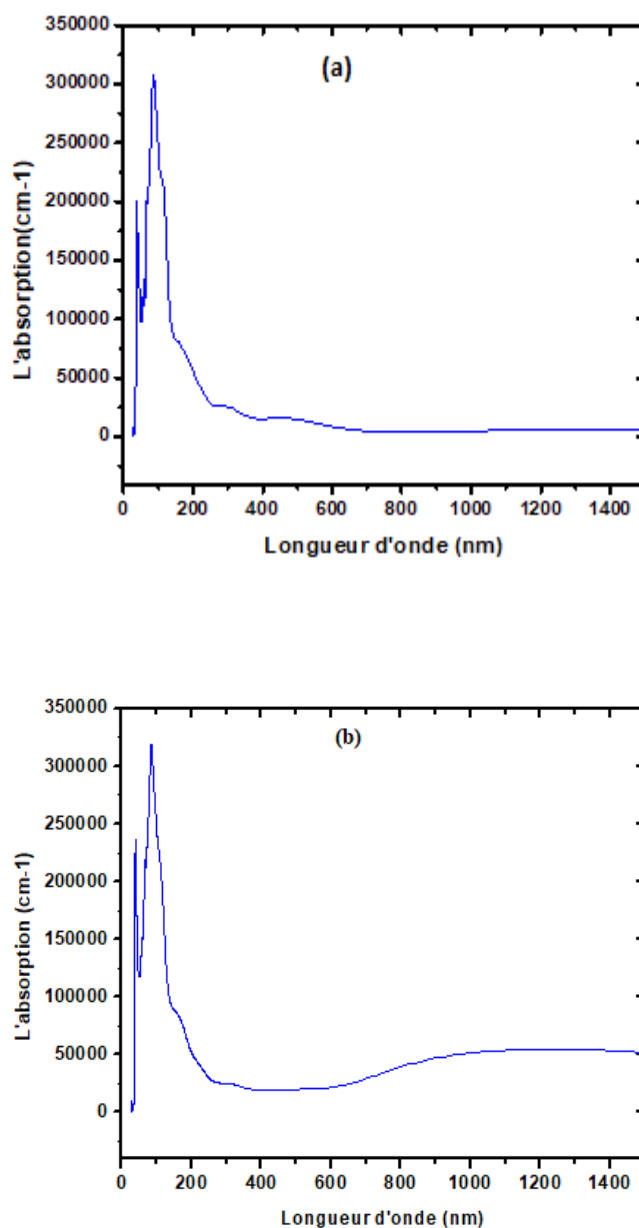


Figure IV.9. Spectres d'absorption des matériaux ZnO pure (a), Zn_{0.9375}Cu_{0.25}O (b)

IV.5.2. La conductivité

Une autre grandeur souvent utilisée pour exprimer les propriétés optiques est la conductivité optique $\sigma(\omega)$. Cette grandeur est souvent utilisée pour caractériser les métaux, mais le CASTEP à l'avantage de calculer cette grandeur pour les isolants et les semi-conducteurs. La principale différence entre les deux est que les transitions dans la bande jouent un rôle important dans la partie infrarouge du spectre optique des métaux et leurs transitions ne sont pas du tout prises en compte dans CASTEP. Nous avons calculé le spectre de la conductivité pour l'ensemble de nos composés ZnO pure et $\text{Zn}_{0.9375}\text{Cu}_{0.0625}\text{O}$, représentent dans la figure (IV.10) suivante:

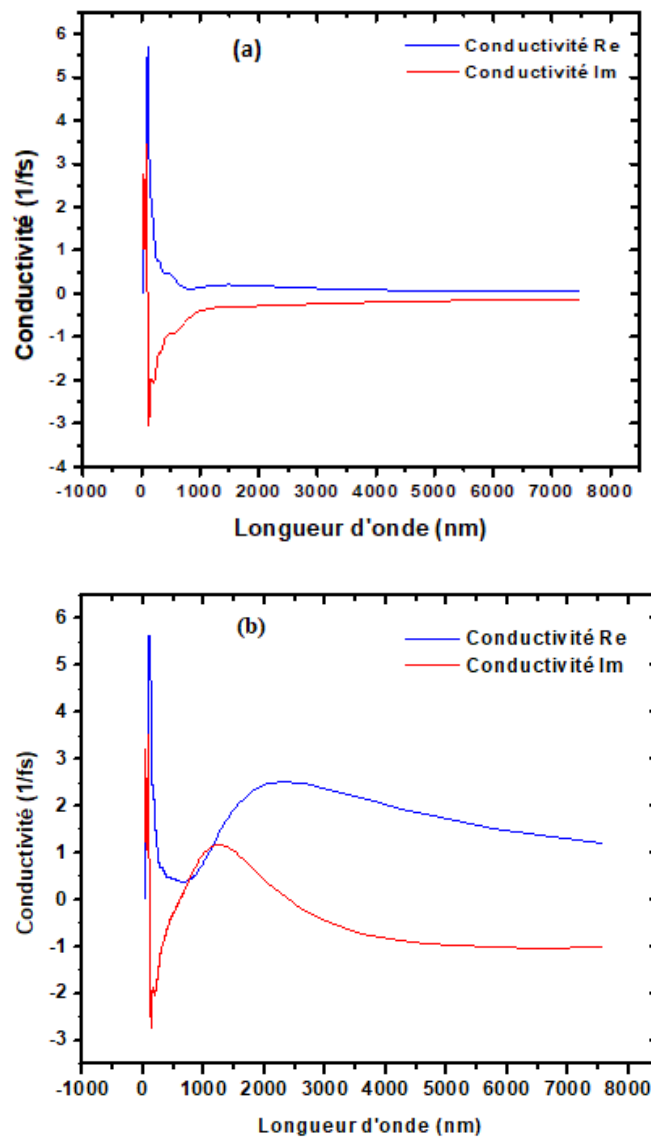


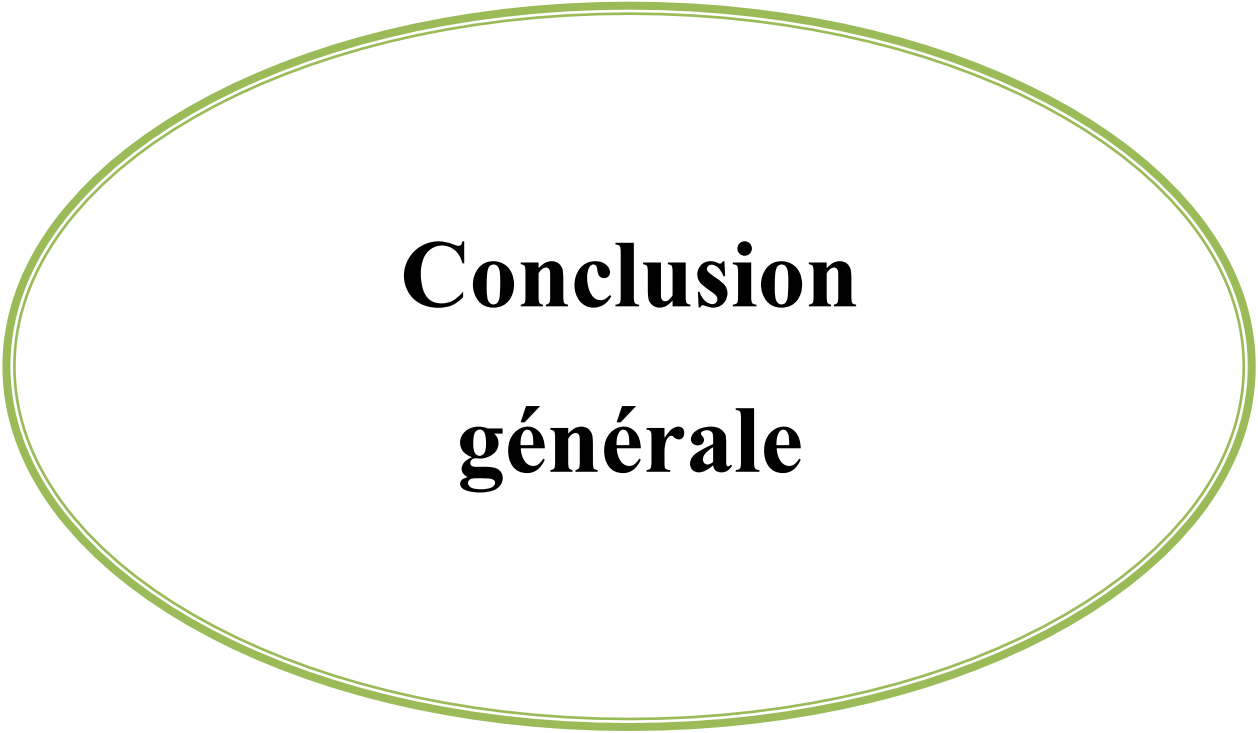
Figure IV.10. Spectres de conductivité optique de ZnO (a), $\text{Zn}_{0.9375}\text{Cu}_{0.0625}\text{O}$ (b)

IV.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous étudions deux propriétés fondamentales du l'oxide de zinc pur et après dopage par le cuivre dans la phase "wurtzite", à savoir les propriétés optiques et électroniques. À cette fin, nous avons effectué des simulations à l'aide du code de calcul CASTEP basé sur la théorie DFT, en utilisant la fonction d'approximation généralisée du gradient (GGA).

Références

- [1] Beloufa et al, First principles study of structural and electronic, properties of pure and fluorine-doped zno, J. Appl. Sci. Envir. Stud. 2018, 3 (3), pp. 172-182
- [2] Angelico Andriamasinady et al, Deposit of zno (zinc oxide) on glass substrate for photovoltaic, Am. J innov. res. appl. sci, 2019, 9(1) pp. 64-79.
- [3] R. Ahuja, L. Fast, O. Eriksson, J. M. Wills, and B. Johansson, Elastic and high pressure properties of ZnO, J. Appl. Phys. 83, 8065 (1998)
- [4] Chang Feng et Al, First-principle calculation of the electronic structures and optical properties of the metallic and nonmetallic elements-doped ZnO on the basis of photocatalysis, Physica B: Physics of Condensed Matter, 2019, 552. pp 1-20 (PHYSB 311178).
- [5] Zhanhong Ma et al, Cu-Doped ZnO Electronic Structure and Optical Properties Studied by First-Principles Calculations and Experiment, Materials 2019, 12, 196; doi:10.3390/ma1201019.



Conclusion générale

Conclusion générale

ZnO est un matériau largement produit et utilisé dans diverses industries. Il est employé dans la vulcanisation du caoutchouc, les peintures, l'alimentation du bétail, la pharmaceutique (propriétés antibactériennes, crèmes bébés et produits cosmétiques), Aussi en électronique comme les transistors, filtres acoustiques de surface dans le photovoltaïque, il est utilisé comme contacts électriques transparents.

L'étude et l'optimisation des propriétés structurales électroniques et optiques de l'oxyde de zinc dopé au cuivre est un domaine de recherche intéressant. Les chercheurs dans ce domaine visent à comprendre et à améliorer les propriétés de ces matériaux pour des applications potentielles dans des domaines tels que l'électronique et les énergies renouvelables

Dans cette étude, le programme CASTEP (Castep Electronic Structure Package) a été utilisé, ce qui est un outil puissant pour analyser les propriétés électroniques et cristallines des matériaux. Une expérience a été réalisée en simulant la structure cristalline de l'oxyde de zinc activé à l'atome de cuivre à l'aide de ce programme, où les réactions électroniques et les effets optiques sur ce composé ont été simulés.

Les résultats expérimentaux ont été analysés à l'aide de CASTEP pour comprendre les propriétés structurales et électroniques de l'oxyde de zinc activé à l'atome de cuivre. Une des propriétés importantes qui a été étudiée est la bande interdite, qui est l'écart d'énergie entre l'état le plus énergétique occupé par les électrons et l'état d'énergie le plus bas des électrons vides. L'effet de l'atome de cuivre sur cette bande interdite a été étudié et amélioré.

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc activé à l'atome de cuivre ont également été analysées. L'absorption de la lumière et la façon dont les particules activées par l'atome de cuivre réagissent au rayonnement lumineux ont été étudiées. CASTEP a été utilisé pour analyser ces propriétés et les améliorer également.

L'incorporation du cuivre rend la bande d'impureté et la bande de valence du système ZnO dégénéré, et le bas de la bande de conduction se déplace vers la direction à faible énergie. Après le dopage, la largeur de la bande interdite devient plus petite, de sorte que l'énergie requise pour

Conclusion générale

que les électrons font la transition de la bande de valence à la bande de conduction devient plus petite et que l'absorption de la lumière subit un phénomène de décalage rouge;

Les résultats du calcul sont cohérents avec les résultats expérimentaux pertinents. Ces résultats complets montrent que l'oxyde de zinc dopé au cuivre a de meilleures propriétés optiques et que la contrainte interne du film est petite, qui peut être utilisée comme matériau de photoanode à cellules solaires à haute performance.

En conclusion, cette étude a permis de comprendre et d'améliorer les propriétés structurelles électroniques et optiques de l'atome de cuivre activé à l'oxyde de zinc. L'utilisation du programme CASTEP a permis d'analyser les résultats expérimentaux et de proposer des améliorations dans ces propriétés.

Résumé

Sur la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité, la structure de bande, la densité d'états et les propriétés d'absorption de la lumière du ZnO dopé au Cu ont été étudiées en utilisant la méthode du pseudopotentiel à onde plane d'approximation généralisée du gradient. Pour la structure originale de $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ ($x = 0,0625$), une optimisation de la géométrie et des calculs d'énergie ont été effectués et comparés aux résultats expérimentaux. Après dopage au Cu, la bande interdite de $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ diminue en raison du décalage de la bande de conduction. En raison de l'introduction de niveaux d'impuretés après le dopage au Cu, la bande de conduction se décale vers le bas. De plus, l'insertion d'atomes de Cu conduit à un décalage vers le rouge du bord d'absorption de la lumière, ce qui est cohérent avec les résultats expérimentaux.

Mots clés : Matériau ZnO, DFT, GGA, dopage de ZnO, CASTEP, Propriétés optoélectroniques.

Abstract

Based on the density functional theory, the band structure, density of states and light absorption properties of Cu-doped ZnO were investigated using the d-plane wave pseudopotential method. generalized gradient approximation. For the original structure of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ ($x = 0.0625$), geometry optimization and energy calculations were performed and compared with experimental results. After Cu doping, the band gap of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ decreases due to conduction band shift. Due to the introduction of impurity levels after Cu doping, the conduction band shifts down. Moreover, the insertion of Cu atoms leads to a red shift of the light absorption edge, which is consistent with the experimental results.

Keywords: ZnO material, DFT, GGA, ZnO doping, CASTEP, optoelectronic properties.

ملخص

بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية، تم دراسة بنية النطاق، وكثافة الحالات، وخصائص امتصاص الضوء لـ ZnO المشوب بالنحاس باستخدام طريقة الجهد الكاذب لموجة المستوى بتقريب التدرج المعمم. بالنسبة للهيكل الأصلي لـ $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ ($x = 0.0625$)، تم إجراء تحسين الهندسة وحسابات الطاقة ومقارنتها بالنتائج التجريبية. بعد تعاطي المنشطات بالنحاس، تقل فجوة النطاق في $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ بسبب تحول نطاق التوصيل. بسبب إدخال مستويات الشوائب بعد تعاطي المنشطات بالنحاس، ينحرف نطاق التوصيل إلى أسفل. علاوة على ذلك، يؤدي إدخال ذرات النحاس إلى حدوث انزياح أحمر في حافة امتصاص الضوء، وهو ما يتوافق مع النتائج التجريبية.

الكلمات المفتاحية: مادة ZnO، DFT، GGA، منشطات ZnO، CASTEP، الخصائص الكهروضوئية.