

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA**

**RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA DE BOUMERDES**

**FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR**

**DEPARTEMENT DE GENIE DES MATERIAUX**



## **MEMOIRE DE MAGISTER**

**EN GENIE DES MATERIAUX**

**Option : Physique et mécanique des matériaux**

**Présenté par : Mr MOKEDDEM Mohamed Yazid**

## **THEME**

*Etude et modélisation des couches minces  $Cu-Al_2O_3$  et  $Cu-SiO_2$   
par la méthode du premier principe*

Devant le jury d'examen composé de :

Mr. DERDOUR M.	Directeur de recherche	COMENA	Président
Mr. MEFTAH B.	Directeur de recherche	CRND/COMENA	Examineur
Mr. AMGHAR A. H.	Professeur	UMBB	Examineur
Mr. ABAIDIA S. H.	Maître de conférences	UMBB	Rapporteur

**LMMC – Boumerdes 2006**

## ملخص

من خلال هذا العمل ، قمنا بدراسة التركيبية الهندسية و الخصائص الالكترونية لكل من كتلة (bulk) معدن النحاس (Cu) و كذا الاسطح النقية (Cu(001), Cu(111) و ذلك اعتمادا على طريقة المبدأ الأول (ab initio) و نظرية الكثافة التابعة (density functional theory). كما درسنا عملية أكسدة الأسطح السابقة الذكر (التصاق طبقة واحدة من ذرات الأكسجين بالأسطح المدروسة )، و تم ذلك باستعمال نموذج الخلية الذرية الكبرى (supercell). حيث تمكنا من حساب طاقات الارتباط لذرات الأكسجين مع ذرات النحاس عبر كل الأمكنة المحتملة و تم تعيين أيا من هذه المواقع الأكثر استقرارا. كما ناقشنا نوع الرابطة بين (Cu-O) من خلال تحليل كثافة الحالة (DOS) و كثافة الشحنة (charge density).

في نهاية هذا العمل، تمت دراسة نوعية إلتصاق كل من طبقات الألومين ( $Al_2O_3$ ) و السيليكا ( $SiO_2$ ) مع ذرات Cu(001), Cu(111) على التوالي.

## RESUME

Le travail présenté dans ce mémoire consiste en une étude à partir du premier principe « ab initio » du substrat du cuivre, des surfaces propres Cu(111) et Cu(001), ainsi que l'adsorption de l'oxygène sur ces structures. Les propriétés structurales et électroniques ont été calculées à l'aide de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Les surfaces sont modélisées par la superposition de couches d'atomes séparées par un vide (modèle de supercell). Les énergies des liaisons de l'oxygène sur différents sites de la structure ont été déterminées et le site le plus stable a été défini. La nature de la liaison entre les atomes Cu et O est discutée à partir de l'analyse de la densité de charges, son transfert, ainsi que la densité d'états électroniques de la structure.

Nous avons également étudié l'interface entre l'alumine ( $\alpha-Al_2O_3$ ) et la silice ( $\alpha-SiO_2$ ) sur les surfaces propres Cu(111) et Cu(001) respectivement. Les structures de bandes ont été calculées pour les deux systèmes et le transfert de charges au niveau de l'interface a été étudié.

## Abstract

Structural as well as electronic properties of bulk and Cu(111), Cu(100) surfaces of copper were investigated in the Density Functional Theory framework. We have investigated the adsorption of oxygen on both Cu(111), Cu(100) surfaces using first principles calculations (ab initio).

The surface structure was modelled by the “supercell” approach. In this way a vacuum slab was introduced in one direction. This breaking in the crystal periodicity leads to a structure with atomic layers (slab) in between vacuum regions. The adsorption binding energies of oxygen atoms in various available sites on copper surfaces was also calculated, and the most stable site was determined.

The interaction between the adsorbate electronic states and the metal ones as well as the nature of the Cu-O bonding, was discussed by analysing the charge transfer density and density of state variation.

The alumina-copper (Cu:  $\alpha-Al_2O_3$ ) as well as silica-copper (Cu:  $\alpha-SiO_2$ ) interfaces was also studied. The band structures and the charge transfer at the structures interfaces was calculated for the two systems.

*A ma chère grand-mère*

*A mes chers parents*

*A ma très chère épouse*

*A mes très chers enfants*

*“ Abd Errahmane, Mérième et Mohamed ”*

*A mes frères et sœurs*

*A ma famille*

*A tous ceux qui me sont chers...*

## **Remerciements**

Je tiens tout d'abord à exprimer ma plus vive reconnaissance à Monsieur Saddik Elhak ABAIDIA, maître de conférences au Laboratoire LMMC à l'université de Boumerdes, qui a dirigé ce mémoire avec enthousiasme, pour la confiance qu'il m'a accordée en me proposant ce sujet de mémoire, pour les conseils qu'il a su me prodiguer en permanence, y compris lors de la rédaction de manuscrit. Ses directivités m'ont été précieuses.

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire des Matériaux Minéraux et Composites (LMMC) de l'université de Boumerdes. J'exprime ma profonde gratitude au Professeur M. T. ABADLIA, chef du LMMC, de m'avoir accueilli dans son Laboratoire et ainsi, de m'avoir permis de rencontrer une équipe dynamique.

Je remercie vivement Monsieur M. DERDOUR, Commissaire à l'énergie atomique au COMENA, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

J'exprime ma vive gratitude à Monsieur B. MEFTAH, directeur de recherche au centre de recherche nucléaire de Draria, d'avoir consacré une partie de son temps précieux pour examiner ce travail.

Je remercie également Monsieur A.H. AMGHAR, professeur à la faculté des sciences à l'université de Boumerdes, qui a bien voulu me faire l'honneur de participer au jury de ce travail.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à Messieurs T. ZERGOUG et A. NEDJAR, chercheurs CRND/COMENA, pour leur aides et suggestions lors de la modélisation des surfaces.

Monsieur L. GUERBOUS, chercheur au CRNA/COMENA pour ses précieux conseils, je le prie de trouver ici, l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

# SOMMAIRE

Introduction Générale		
Chapitre I	<b>Théorie de la Fonctionnelle de Densité</b>	<b>1</b>
I.1 Théorie de la Fonctionnelle de Densité.....		2
I.1.1 Bases théoriques.....		2
I.1.2 Potentiel d'échange et de corrélation.....		6
I.1.2.1 Approximation de la densité locale.....		6
I.1.2.2 Approximations du gradient généralisé.....		7
I.2 Solution de l'équation de Kohn Sham pour un corps.....		8
I.2.1 La procédure de self-consistance dans la DFT.....		9
Chapitre II	<b>Résolution des équations de Kohn-Sham</b>	<b>11</b>
Introduction.....		12
II. Résolution des équations de Kohn-Sham.....		13
II.1 Le principe variationnel .....		13
II.2 Le choix de la base pour la projection des fonctions d'onde.....		14
II.3 Historique de la méthode des Ondes Planes Augmentées (APW).....		14
II.3.1 La méthode linéaire des Ondes Planes Augmentées (LAPW).....		16
II.3.2 La méthode LAPW associée aux orbitales locales (LAPW+LO).....		17
II.3.3 La méthode APW associées aux orbitales locales (LO).....		18
II.4 Représentation de la densité de charges .....		19
II.5 La structure du programme WIEN2K.....		19
Chapitre III	<b>Etude en volume du cuivre</b>	<b>22</b>
III. Détails de calcul .....		23
III.1. Propriétés structurales en volume du cuivre .....		23
III.1.1 La linéarisation des énergies.....		25
III.1.2 Optimisation des paramètres $RK_{\max}$ et k-mesh.....		25
III.1.2.1 Cas de l'approximation du gradient généralisé GGA.....		25
III.1.2.2 Cas de l'approximation de la densité locale LDA.....		27
III.1.3 Optimisation des paramètres de maille.....		28

III.2 Propriétés électroniques en volume du cuivre.....	32
III.2.1 Structures de bandes.....	32
III.2.2 La densité d'états (DOS).....	34
III.2.3 La densité de charges électroniques.....	36
III.2.3.1 Analyse de la charge partielle du cuivre en volume.....	37
<b>Chapitre IV</b>	<b>Etude de surfaces du cuivre</b>
	<b>39</b>
IV.1 Propriétés structurales des surfaces propres (111) et (001) du cuivre.....	40
IV.1.1 Energie de surface.....	41
IV.1.2 Relaxation des surfaces.....	42
IV.1.3 Fonction de travail.....	44
IV.2 Propriétés électroniques des surfaces propres (111) et (001) du cuivre.....	45
IV.2.1 Propriétés électroniques du Cu(111).....	45
IV.2.1.1 Potentiel au voisinage du plan Cu(111).....	45
IV.2.1.2 Structure de bandes Cu(111).....	46
IV.2.1.3 Les densités d'états (DOS) sur la surface propre (111).....	49
IV.2.1.4 Analyse de la charge partielle de la surface propre (111) du cuivre.....	50
IV.2.1.4.1 Densité de charges totale et différentielle au voisinage la surface (111).....	50
IV.2.1.4.2 Analyse des charges partielles à la surface propre Cu (111).....	52
IV.2.1.4.3 Transfert de charges à la surface Cu(111).....	53
IV.2.2 Propriétés électroniques du Cu(001).....	54
IV.2.2.1 Potentiel au voisinage du plan Cu(001).....	54
IV.2.2.2 Structure de bandes Cu(001).....	55
IV.2.2.3 Les densités d'états (DOS) sur la surface Cu(001).....	58
IV.2.2.4 Analyse de la charge totale et partielle de la surface propre (001) du cuivre.....	58
IV.2.2.4.1 Densité de charges totale et différentielle au voisinage la surface Cu(001).....	58
IV.2.2.4.2 Analyse des charges partielles à la surface propre Cu (001).....	60
IV.2.2.4.3 Transfert de charges à la surface Cu(001).....	61
IV.3 Propriétés structurales et électroniques de l'adsorption de l'oxygène sur	



V.1.1.2.1	Structure de bandes de $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	95
V.1.1.2.2	Densité d'états de $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	96
V.1.2	Etude de l'interface $\text{Cu}(111)\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ .....	99
V.1.2.1	Structure à l'interface.....	99
V.1.2.2	Propriétés électroniques .....	100
V.1.2.2.1	Structure de bandes à l'interface $\text{Cu}(111)\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ .....	100
V.1.2.2.2	Densité d'états à l'interface $\text{Cu}(111)\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ .....	100
V.1.2.2.3	Densité de charges à l'interfaces $\text{Cu}(111)\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ .....	104
V.2	Etude du système cuivre-silice.....	105
V.2.1	Etude en volume de la silice $\alpha$ -cristoballite ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ).....	105
V.2.1.1	Structure de la silice $\alpha$ -cristoballite ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ).....	105
V.2.1.2	Propriétés électroniques de la silice.....	106
V.2.1.2.1	Structure de bandes de $\text{SiO}_2$ .....	106
V.2.1.2.2	Densité d'états de $\text{SiO}_2$ .....	106
V.2.2	Etude de l'interface $\text{Cu}(001)\text{-SiO}_2(001)$ .....	109
V.2.2.1	Structure à l'interface.....	109
V.2.2.2	Propriétés électroniques .....	109
V.2.2.2.1	Structure de bandes à l'interface $\text{Cu}(001)\text{-SiO}_2(001)$ .....	109
V.2.2.2.2	Densité d'états à l'interface $\text{Cu}(001)\text{-SiO}_2(001)$ .....	110
V.2.2.2.3	Densité de charges à l'interfaces $\text{Cu}(001)\text{-SiO}_2(001)$ .....	113

Conclusion générale

Références

# Introduction Générale

L'intérêt porté à la connaissance des surfaces et interfaces tient autant au désir de comprendre des problèmes fondamentaux qu'à l'importance pratique de leurs structures.

En effet, le développement et l'étude des couches minces, des surfaces et des interfaces est un axe très important tant du point de vue fondamental, dans les sciences des matériaux, que technologique pour divers secteurs de l'industrie.

Tout solide est limité par des surfaces qui sont en contact avec le vide ou avec un autre matériau. L'existence de ces surfaces modifie les propriétés du cristal de volume. Ainsi beaucoup d'applications pratiques des métaux dépendent de l'état de leurs surfaces et des propriétés de celles-ci (catalyse, semi-conducteurs, dépôts anti-corrosion, dépôts anti-usures,...).

Les avancées technologiques récentes permettent aussi bien de réaliser et de maintenir des surfaces propres à l'échelle atomique que de développer et de contrôler la croissance des interfaces.

Le cuivre est un des matériaux de transition le plus utilisé dans diverses applications tels que l'électronique, la catalyse, la décoration,... D'importantes études théoriques et expérimentales ont été entreprises par de nombreuses équipes de recherche à travers le monde, couvrant des thèmes variés tels que : l'étude des propriétés de surface propre [1,2], l'étude de la relaxation de la surface (111) du cuivre [3], l'étude des propriétés de l'interface cuivre-alumine [4,5,6,7], l'étude des propriétés de l'interface cuivre-silice [8,9,10] et l'étude de l'adsorption de l'oxygène sur les surfaces propres (111) et (001) du cuivre [11,12,13].

L'objet de cette thèse est le calcul « ab initio », en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (pour l'anglais : Density Functional Theory), des propriétés structurales et électroniques des surfaces (111) et (001) du cuivre.

Après la validation de la méthode de calcul pour le volume du cuivre et la comparaison des résultats obtenus avec ceux de la littérature aussi bien théoriques qu'expérimentaux, l'étude des sites d'adsorption de l'oxygène pour différents taux de recouvrement ainsi que la détermination du site le plus favorable ont été effectuées.

L'influence de l'adsorption de l'oxygène sur les énergies de liaison, la nature des liaisons, ainsi que le transfert de charge a été étudiée.

Nous avons également étudié l'interface entre l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et la silice ( $\text{SiO}_2$ ) sur les surfaces propres Cu(111) et Cu(001) respectivement. Les structures de bandes sont calculées pour les deux systèmes et le transfert de charges au niveau de l'interface est discuté.

Le manuscrit est structuré autour de cinq chapitres, une introduction générale et une conclusion générale.

Dans le premier chapitre, on donne un bref aperçu sur les bases théoriques de la fonctionnelle de la densité. Dans une présentation générale, nous exprimons la paramétrisation de l'Hamiltonien d'un système composé de  $N_n$  noyaux et  $N_e$  électrons. Puis nous dérivons les équations de Kohn-Sham qui représentent une nouvelle forme de l'équation de Schrödinger où nous faisons intervenir le concept de fonctionnelle de densité électronique. Nous introduisons par la suite les potentiels d'échange et de corrélation et leurs approximations : la densité locale (LDA) et le gradient généralisé (GGA).

Enfin nous discutons la procédure d'auto cohérence utilisée dans la résolution des équations de Kohn-Sham.

Dans le deuxième chapitre, nous nous sommes intéressés à la résolution de l'équation de Kohn-Sham, en passant en revue les différentes méthodes développées pour celle-ci. Une attention particulière est donnée pour la méthode des ondes planes linéairement augmentées (pour l'anglais, Linearized Augmented Plane Wave, LAPW). Les détails techniques des calculs sont donnés pour cette méthode.

Le chapitre trois est consacré à l'étude de la structure et des propriétés électroniques en volume du cuivre. Nous avons calculé les paramètres de maille d'équilibre du cuivre, le module de compressibilité et l'énergie de cohésion. Les densités d'états, les densités de charge et les structures de bandes sont déterminées et les résultats obtenus sont comparés avec ceux des autres auteurs. Cette étape constitue une validation de notre approche.

Dans le chapitre quatre nous avons présenté l'étude de la relaxation des surfaces propres (111) et (001) du cuivre, l'évolution des potentiels coulombien au voisinage de la surface, la fonction de travail de ces surfaces. L'influence de la présence de la surface sur les densités d'états, les structures de bandes transfert, ainsi que sur le transfert de charge au voisinage de surface sont analysées.

L'étude de l'effet de l'adsorption de l'oxygène sur les densités d'états, les structures de bandes sont analysées et le transfert de charge à l'interface Cu-O est étudié à l'aide de la densité de charge. Nous comparons nos résultats avec les données expérimentales et les calculs ab-initio existants.

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude de l'interface entre ( $\text{Cu-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et ( $\text{Cu-}\beta\text{SiO}_2$ ) avec pour les surfaces Cu(111) et Cu(001). Les structures de bandes sont calculées pour les deux systèmes et le transfert de charges au niveau de l'interface est étudié.

Une conclusion générale fait la synthèse des différents résultats obtenus et la position de cette étude par rapport aux différentes approches entrepris par d'autres auteurs.

Les densités d'états et les structures de bandes sont analysées et le transfert de charge à l'interface.

# **Chapitre I**

## **Théorie de la Fonctionnelle de Densité**

## I.1 Théorie de la Fonctionnelle de Densité

### I.1.1 Bases théoriques

Le calcul à partir du premier principe, « ab-initio », des structures atomiques ou cristallines consiste à faire une étude fondamentale à travers une approche atomistique quantique sans introduction de paramètres externes pendant le calcul. Les résultats obtenus à travers ces études peuvent être comparés à ceux obtenus pour des systèmes réels correspondants.

Ces calculs peuvent servir soit pour comprendre, interpréter et vérifier les résultats expérimentaux ; soit pour donner d'autres approches théoriques qui peuvent être confirmées par l'expérience.

La première approche du calcul fondamental est la détermination des interactions des particules élémentaires que constitue la structure étudiée.

Ainsi, pour l'étude des systèmes macroscopiques de la matière condensée, il faut considérer l'approche multi-corps d'approximativement  $10^{23}$  atomes ainsi que des différentes interactions qui les régissent.

L'énergie totale d'un système, multi-corps, d'électrons et de noyaux en interaction peut être obtenue par la résolution de l'équation de Schrödinger [14].

Donc, tout le système peut être décrit par des fonctions d'ondes multi-corps solutions de l'équation stationnaire de Schrödinger [15] :

$$H\Psi(\vec{R}_i, \vec{r}_i) = E\Psi(\vec{R}_i, \vec{r}_i) \quad (1.1)$$

La fonction d'onde  $\Psi(\vec{R}_i, \vec{r}_i)$  contient l'ensemble des variables décrivant les noyaux  $\vec{R}_i$  de masse  $M_i$  et l'ensemble des variables relatives aux électrons  $\vec{r}_i$  de masse  $m_e$ , dans un système composé de  $N_n$  noyaux et  $N_e$  électrons.

avec :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{N_n} \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_n} \frac{e^2 Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N_n} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (1.2)$$

$$\text{et : } \left\{ H = T_{\text{noy}} + T_e + V_{e-\text{noy}} + V_{e-e} + V_{\text{noy}-\text{noy}} \right\}$$

- Dans l'équation (1.2), les deux premiers termes représentent les énergies cinétiques des noyaux et des électrons respectivement ; alors que, les trois derniers termes décrivent

l'interaction coulombienne entre électrons-noyaux, électron-électron et noyaux-noyaux respectivement

Résoudre cette équation, à plusieurs particules et multi-variables analytiquement, demeure une tâche très difficile et n'est possible que pour quelques systèmes très simples comprenant un nombre extrêmement réduit d'atomes et de molécules. Cependant, de nombreuses approches visant l'obtention des informations utiles sur tous les systèmes (systèmes complexes comprenant un grand nombre d'atomes et de molécules) sont en continuel développement [16].

Parmi les approximations faites pour la résolution de l'équation (1.1), **l'approximation de Born-Oppenheimer** consiste à séparer la contribution des noyaux à celle des électrons dans la fonction d'onde totale qui décrit le système [17]. En effet, en tenant compte de la masse des noyaux qui est beaucoup plus grande par rapport à celle des électrons, on peut découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons. Par conséquent, le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction d'onde  $\Psi$  est réduit d'une manière significative (les termes de l'hamiltonien concernant les noyaux peuvent être éliminés).

Puisque cette approximation ne suffit pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, elle est généralement couplée à **l'approximation de Hartree-Fock** [18], qui considère les électrons comme indépendants et que chacun d'eux évolue dans le champ créé par les autres électrons.

Selon l'approximation de Hartree-Fock, on associe à chaque électron un état et la fonction d'onde totale s'écrit comme le produit de fonctions d'ondes anti-symétriques à une particule séparée :

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2)\dots\Psi_{N_e}(r_{N_e}) \quad (1.3)$$

La fonction d'onde du système est donnée par le déterminant de Slater.

L'objectif des calculs est d'aboutir à une solution numérique exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, le nombre de configurations de la fonction d'onde du système  $\Psi$  augmente très rapidement avec le nombre d'électrons présents dans le système en question, ce qui limite l'efficacité de ces méthodes à de tous petits systèmes.

Plusieurs autres approches pour le développement de cette fonction d'onde dans une base de fonctions ont été développées. Parmi celle-ci, la méthode « d'interaction de configurations (CI, Configuration Interaction) » exprime la fonction d'onde  $\Psi$  comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater.

Une autre approche qui permet de contourner ces limitations de la taille des systèmes a été récemment développée [19, 20]. La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT, Density Functional theory en anglais), utilise, pour la résolution de l'équation de Schrödinger, la densité électronique au lieu des fonctions d'ondes partielles ce qui réduit le système multi-corps à un système à un seul corps représenté par la densité totale du système. Cette approche est aujourd'hui largement utilisée pour l'étude des systèmes complexes et trouve une efficacité inéquivalente pour l'étude de la matière condensée [21]

La méthode DFT consiste à décrire l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux à partir de la seule connaissance de la densité électronique du système. Cette approche est basée sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn [22]:

- L'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(r)$  ;
- Pour un potentiel  $V$  et un nombre d'électrons  $N_e$  donnés, le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental.

Historiquement, juste après le développement des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi ont déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité  $\rho(r)$  [23, 24], mais leur approche ne permettait pas d'avoir une précision satisfaisante. Ce n'est qu'après une quarantaine d'années d'efforts que l'approche de Kohn et Sham [19] s'est imposée grâce à sa précision. En effet, cette approche fait intervenir les orbitales afin de traiter le terme d'énergie cinétique  $T_e$  de manière exacte d'une part, et d'autre part le système en question est redéfini par rapport à un système d'électrons sans interaction et de même densité  $\rho(r)$ , de telle sorte que les termes liés aux interactions sont considérés comme des corrections aux autres termes.

Dans le cas, où le spin des électrons n'est pas pris en compte, la densité électronique sur les  $N$  états occupés, avec nombre d'occupation  $f_i$  de chaque orbitale «  $i$  », est donnée par l'équation [25]:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N f_i |\psi_i|^2 \quad (1.4)$$

avec :

$$\sum_{i=1}^N f_i = N_e$$

Si le système traité est polarisé en spin, l'équation (1.4) comprend deux parties chacune pour un spin, et la densité totale s'écrit [16] :

$$\rho(r) = \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r) = \sum_{i=1}^{N_e^{\uparrow}} |\psi_i^{\uparrow}|^2 + \sum_{i=1}^{N_e^{\downarrow}} |\psi_i^{\downarrow}|^2 \quad (1.5)$$

où  $\rho_{\uparrow}(r)$  et  $\rho_{\downarrow}(r)$  représentent respectivement les densités des états de spin up et spin down, avec  $N_e = N_e^{\uparrow} + N_e^{\downarrow}$ .

L'énergie totale, d'un système dont la position des  $N_n$  noyaux est fixée, est donnée dans le formalisme de Kohn-Sham par l'expression suivante :

$$\begin{aligned}
E_{tot}^{KS} = & \underbrace{\sum_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle}_{T_e^0} + \underbrace{\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}}_{E_H} \\
& - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int dr \rho(r) \sum_{I=1}^{N_a} \frac{Z_I}{|r-R_I|}}_{E_{ext}} - \underbrace{\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}}_{E_{xc}[\rho]} + E_{xc}[\rho]
\end{aligned} \tag{1.6}$$

où  $T_e^0$  représente l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction,  $E_H$  désigne le terme de Hartree,  $E_{ext}$  traduit les interactions coulombiennes des électrons avec les noyaux et celles des noyaux entre eux, le dernier terme  $E_{xc}[\rho]$  est appelé terme d'échange-correlation, il comprend les corrections de l'énergie cinétique et du terme de Hartree, toutes deux sont liées aux interactions entre électrons.  $Z_I$  et  $Z_J$  sont les charges des noyaux.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique, donc le problème consiste à déterminer cette fonctionnelle. Cela revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente (self-consistent), un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham [19] données par :

$$\underbrace{\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r) \right]}_{H^{KS}} \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r), \quad i = 1, \dots, N_e \tag{1.7}$$

où  $\epsilon_i$  représente l'énergie propre associée à l'orbitale  $\psi_i$ .

avec :

$$V_H(r) = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \tag{1.8}$$

$$V_{ext}(r) = \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^{N_a} \frac{Z_I}{|r-R_I|} \tag{1.9}$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \tag{1.10}$$

Les fonctions d'onde  $\psi_i$  dans les équations de Kohn-Sham doivent respecter la condition de l'orthonormalisation suivante :

$$\int dr \psi_i^*(r) \psi_j(r) = \delta_{ij} \tag{1.11}$$

Comme le montrent les équations (1.6) à (1.9), tous les termes de l'énergie ainsi que leur potentiel associé, peuvent être déterminés, sauf pour le terme d'échange-correlation (équation 1.10) qui est beaucoup plus difficile à évaluer. Cependant, plusieurs tentatives ont été entreprises afin d'exprimer ce terme d'une manière la plus exacte possible.

## I.1.2 Potentiel d'échange et de corrélation

Le terme échange-corrélation est dû essentiellement aux effets liés aux interactions entre électrons (supposés indépendants), qui peuvent être résumés en :

- l'effet d'échange qui correspond au fait que deux électrons de même spin ne peuvent pas occuper le même état quantique. Cet effet est lié directement au principe d'exclusion de Pauli sans faire intervenir la charge de l'électron.
- l'effet de la corrélation de Coulomb qui est dû à la charge de l'électron contrairement à l'effet d'échange, cet effet est indépendant du spin.

Par définition, l'approche de Kohn-Sham stipule que le terme d'échange-corrélation doit prendre en charge, en plus des corrections d'interactions entre les électrons, la correction du terme d'énergie cinétique. Dans ce qui suit, nous passons en revue les approximations les plus utilisées pour calculer le terme d'échange-corrélation.

### I.1.2.1 Approximation de la densité locale

L'approximation de densité locale (LDA, Local Density Approximation) est pratiquement, la base de toutes les approches actuellement utilisées. Elle repose sur le fait que, dans le cas d'un gaz d'électrons homogène, l'énergie d'échange-corrélation exacte par particule peut être déterminée à l'aide d'un calcul Monte-Carlo quantique variationnel (VQMC) [26], et elle utilise ce résultat directement en tant que densité d'énergie dans le cas général, cela veut dire qu'elle néglige les effets des variations de la densité. Autrement dit, elle suppose que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(r)$ . Dans ce cas, l'énergie d'échange-corrélation s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (1.12)$$

où  $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$  représente l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme, elle a été paramétrisée pour différentes valeurs de la densité électronique [27,28].

Dans le cas des systèmes magnétiques (polarisés), la densité de charge est la somme de deux parties, la densité du spin up  $\rho_{\uparrow}(r)$  et celle du spin down  $\rho_{\downarrow}(r)$ . L'énergie d'échange-corrélation, s'écrit donc, dans l'approximation de la densité locale du spin (LDA) :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r)] dr \quad (1.13)$$

Selon l'approximation LDA, la fonctionnelle de  $\varepsilon_{xc}$  est purement locale, cette énergie peut être décomposée en deux parties, celle due à l'échange et celle de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (1.14)$$

Il existe plusieurs formes pour décrire l'énergie d'échange-corrélation  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  d'un gaz d'électrons uniforme. On cite à titre d'exemple, la forme développée par Hedin et Lindqvist [29], celle donnée par Moruzzi, Janak et Williams [30], ou celle de Ceperly et Alder [26].

L'expérience a montré que cette approximation, permet de conduire, dans de très nombreux cas étudiés, à une bonne précision. Cependant, Il est à noter que la LDA reste moins efficace dans quelques cas tels que :

- Les énergies de cohésion des solides sont souvent surestimées [31] ;
- Les distances de liaison à l'équilibre sont toujours sous-estimées, avec une erreur qui peut atteindre 10% [32] ;
- Le module de compressibilité est surestimé aussi [32].

Il est possible d'améliorer ces résultats en introduisant d'autres approximations, notamment la GGA [33].

### I.1.2.2 Approximations du gradient généralisé

Les corrections apportées à la LDA, pour améliorer ses résultats, sont basées sur le principe que la densité n'est pas vraiment constante localement, d'où l'idée de tenir en compte des variations locales de la densité  $\rho(r)$  en fonction de son gradient  $\nabla\rho(r)$  est introduite, cette approche est appelée approximations de gradient généralisé (GGA) [33-39]. En pratique, elle traite séparément la partie échange et la partie corrélation.

L'énergie d'échange-corrélation selon les GGA est donnée par :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad (1.15)$$

Dans le cadre des GGA, l'énergie d'échange s'écrit de la manière suivante :

$$E_x^{GGA}[\rho] = E_x^{LDA}[\rho] - \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}(r)^{4/3} F_x(x_{\sigma}) dr \quad (1.16)$$

avec :

$$x_{\sigma} = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}} \quad (1.17)$$

le terme  $x_{\sigma}$  représente, pour le spin  $\sigma$ , le gradient de densité réduit, il donne une mesure locale de l'inhomogénéité du système [40].

Quant à la fonction  $F_x(x_{\sigma})$ , elle a fait l'objet de plusieurs développements, on donne comme exemple:

- Celle développée par Becke [34], dont l'expression est la suivante :

$$F_x(x_{\sigma}) = \frac{x_{\sigma}^2}{1 + 6\beta \cdot x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma}} \quad (1.18)$$

Cette fonctionnelle est conçue afin de reproduire le comportement asymptotique du terme d'échange loin des systèmes finis. Le paramètre  $\beta$  est déterminé de manière à représenter au

mieux les énergies d'échange exactes des gaz rares, obtenues à partir de calculs de Hartree-Fock (la valeur qui minimise l'erreur est  $\beta = 0.0042$  u.a. [34]).

- Celle développée par Perdew et Wang [36] (cette approche est basée sur la méthode précédente de Becke), dans cette démarche, Perdew et Wang ont décomposé l'énergie d'échange-corrélation en deux termes distincts :

$$E_x[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \frac{1}{2} (E_{x,\uparrow}[2\rho_\uparrow] + E_{x,\downarrow}[2\rho_\downarrow]) \quad (1.19)$$

et puisque la partie échange ne concerne que les électrons de même spin, la fonction  $F_x$  est donnée par l'expression :

$$F_x(x_\sigma) = \frac{1 + 0.19645x_\sigma \sinh^{-1}(7.7956x_\sigma) + (0.2743 - 0.1508e^{-100x_\sigma^2})x_\sigma^2}{1 + 0.19645x_\sigma \sinh^{-1}(7.7956x_\sigma) + 0.004x_\sigma^4} \quad (1.20)$$

avec :

$$x_\sigma = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}} \quad (1.21)$$

L'approximation de Perdew et Wang, qui corrige à la fois l'échange et la corrélation, est conçue pour reproduire les propriétés d'échange-corrélation dans les limites de faible et de forte densité et dans les métaux [35]. Cette approximation a été testée pour des atomes, des molécules, des solides et des surfaces [33, 41].

D'autres fonctionnelles ont été également développées par Perdew, Burke et Ernzerhof sur des bases purement théoriques [36-39]. Elles donnent de bons résultats pour l'étude des propriétés magnétiques [42].

## I.2 La solution de l'équation de Kohn-Sham à un corps

Les approximations de calcul des structures électroniques basées sur la DFT sont classées selon leurs représentations utilisées pour la densité, le potentiel et surtout pour les orbitales de Kohn-Sham. Le choix de la base de projection est motivé par la réduction des temps et des coûts de calcul tout en gardant une précision suffisante. Cette exigence a conduit au développement d'une multitude de techniques avec différentes bases, on cite comme exemple, la méthode des ondes planes pseudopotentielles (PPW) [43,44], la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) [45,46], et bien d'autres. Dans les méthodes pseudopotentielles et LAPW, les orbitales de Kohn-Sham sont données par :

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (1.22)$$

où  $\phi_\alpha(r)$  sont les fonctions de bases et  $C_{i\alpha}$  sont les coefficients associés.

Puisque la densité dépend seulement des orbitales de Kohn-Sham et du fait que l'énergie totale est variationnelle dans le formalisme de la DFT, la solution consiste donc à déterminer les coefficients  $C_{i\alpha}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

Pour simplifier l'expression de l'énergie, on utilise les valeurs propres de la particule unique afin d'éliminer la fonctionnelle inconnue  $T_s(\rho)$ .

$$E(\rho) = E_{nn}(\rho) + \sum_{occ} \varepsilon_i + E_{XC}(\rho) - \int d^3r \cdot \rho(r)(V_{XC}(r) + \frac{1}{2}V_H(r)) \quad (1.23)$$

où la somme est calculée sur les orbitales occupées,  $E_{nn}(\rho)$  représente l'énergie d'interaction des noyaux entre eux et  $\rho$ ,  $V_H$  et  $V_{XC}$  sont donnés par les équations (1.4), (1.8) et (1.10) respectivement.

La procédure de calcul est illustrée par la figure 1.1, où l'optimisation des coefficients  $C_{i\alpha}$  et la détermination de la densité de charge se font séparément. Dans le calcul, il est nécessaire de déterminer les coefficients  $C_{i\alpha}$  qui résolvent les équations Kohn-Sham à un corps d'une manière répétitive et pour une densité de charge fixe. Ceci est possible moyennant l'utilisation des techniques numériques standard, on peut construire à partir des matrices hamiltonienne ( $H$ ) et de chevauchement ( $S$ ), l'équation séculaire donnée par :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (1.24)$$

### 1.2.1 La procédure de self-consistance dans la DFT

Selon le théorème de Hohenberg et Kohn [22], la valeur exacte de la densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie du système. La densité de charge est calculée donc selon un processus itératif en utilisant un cycle auto cohérent (self consistent). En introduisant une densité de départ  $\rho_{in}$ , l'équation séculaire (1.24) est diagonalisée, et une nouvelle valeur de la densité (notée  $\rho_{out}$ ) est calculée à partir de l'équation (1.4). Si la convergence n'est pas atteinte, les deux densités sont regroupées dans une formule, où on fait un mixage des deux densités de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (1.25)$$

L'indice  $i$  représente le nombre de l'itération et  $\alpha$  est le paramètre de mixage.

Selon la méthode de Broyden [47], le processus commence par une superposition des densités atomiques pour construire la densité cristalline initiale  $\rho_{in}$ , cette dernière est utilisée dans les calculs du potentiel  $V$  qui est à son tour utilisé dans la résolution des équations de Kohn-Sham (1.7) d'une seule particule ainsi que la détermination de l'énergie de Fermi. Une nouvelle valeur de la densité est calculée et testée. Alors, si cette densité vérifie les conditions de convergence, les calculs s'arrêtent, sinon, on utilise la formule de mixage, et l'opération se répète jusqu'à la convergence (figure 1.1).

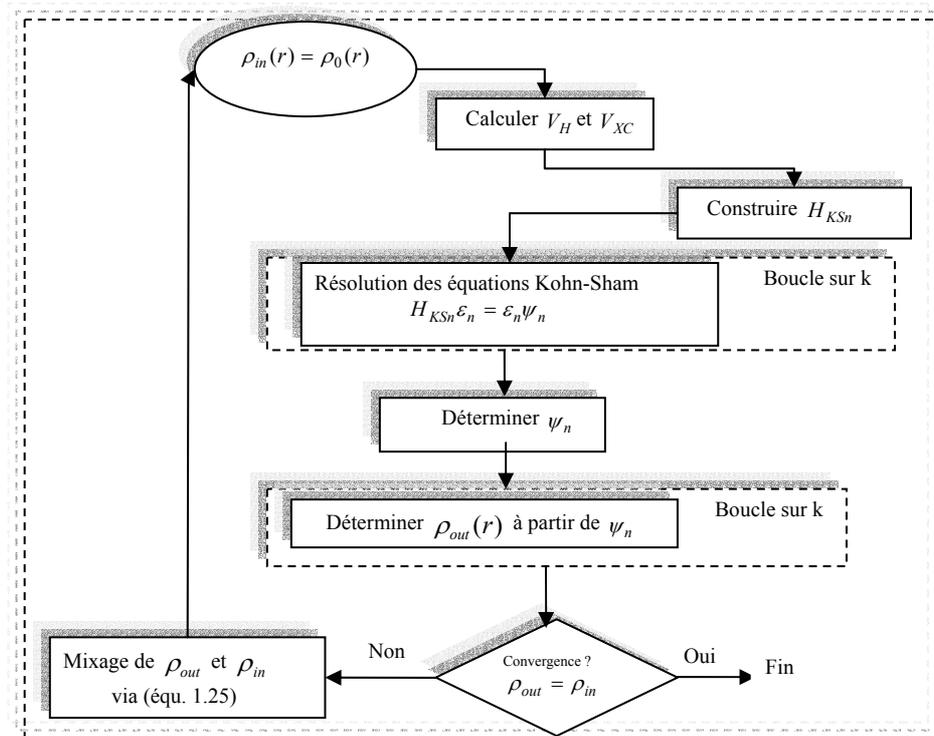


Figure 1.1 Schéma du calcul auto cohérent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité.

# **Chapitre II**

## **Résolution des équations de Khon-Sham**

## Introduction

La détermination des caractéristiques électroniques des matériaux à savoir, les structures de bandes, l'énergie de cohésion, la densité de charge, ... etc, est l'un des problèmes les plus difficiles qui préoccupe les scientifiques. Cependant, plusieurs réflexions ont été faites dans ce domaine afin d'obtenir une meilleure précision de ces propriétés à travers la résolution des équations de Khon-Sham (1.7 et 1.23). Plusieurs méthodes ont été développées dans le but de mieux comprendre certains phénomènes qui se manifestent dans les matériaux, comme les semi conducteurs, les métaux de transition et les matériaux magnétiques,...etc. Cela a permis l'apparition de quelques approches parmi elles, on cite la méthode des ondes planes pseudopotentiel (PPW) [48,49], la méthode des ondes planes augmentées (APW et LAPW) [16], la méthode de Korringa-Kohn-Rostocker (KKR) [50,51], et la méthode linéaire des orbitales muffin tin (LMTO) [46,53].

Le concept de base de la méthode des ondes planes pseudopotentiel est l'approximation de cœur gelé « muffin tin ». En effet, on sait que les électrons de valence sont les seuls qui interviennent dans les liaisons chimiques et que les électrons de cœur demeurent quasiment inchangés par rapport à la l'état de l'atome isolé, d'où la possibilité de les regrouper avec les noyaux dans un même cœur (appelé cœur gelé) pour composer des ions rigides. De cette façon, tous les systèmes peuvent être traités de la même manière, quel que soit le nombre d'électrons dans l'atome.

Dans le cas où on s'intéresse aux propriétés liées aux électrons du cœur, la méthode PPW s'avère insuffisante, et la prise en compte de tous les électrons dans les calculs s'impose. Cela est possible grâce au développement des méthodes KKR, LAPW et LMTO. Dans toutes ces méthodes la cellule unitaire est divisée en deux régions (voir figure 2.1). Dans la méthode KKR, les fonctions de Green sont utilisées, alors que pour les méthodes LMTO et LAPW, les harmoniques sphériques sont utilisées à l'intérieur des sphères muffin-tin (S), et à l'extérieur des sphères, les fonctions de Henkel et Bessel sont utilisées pour le cas LMTO et les ondes planes sont employées dans le cas de la méthode LAPW.

Dans ce qui suit, nous développeront plus particulièrement la méthode basée sur les ondes planes augmentées qui est utilisée dans le code WIEN2K [54] que nous avons utilisé dans nos calculs [58].

## II. Résolution des équations de Khon-Sham

### II.1 Le principe variationnel

En comparaison avec une fonction ordinaire  $f(\mathbf{r})$ , où la recherche des extremums de cette fonction consiste à résoudre l'équation  $\nabla f = 0$ , la condition correspondante pour une fonctionnelle qui dépend de plusieurs fonctions dans un intervalle peut être trouvée à travers le principe variationnel.

Ainsi, si on considère la minimisation de la fonctionnelle de Khon-Sham  $F(\rho)$  sur un intervalle  $[x_0 - x_1]$  :

$$E[\rho] = \int_{x_0}^{x_1} F(\rho, \rho', x, \dots) dx \quad (2.1)$$

où  $\rho$  et  $\rho'$  représentent respectivement la densité et sa dérivée par rapport à la variable  $x$ .

La résolution de cette minimisation consiste à rechercher la fonction  $\rho$  telle que la variation de  $F$  sera égale à zéro pour toute variation de  $\rho(x)$ .

Cette recherche peut être exprimée à travers une fonction différentielle du type Euler – Lagrange :

$$\frac{\partial F}{\partial \rho} - \frac{d}{dx} \left( \frac{\partial F}{\partial \rho'} \right) \equiv \frac{\delta F}{\delta \rho} = 0 \quad (2.2)$$

Plus particulièrement, si on considère les équations (1-4 et 1-7), l'expression variationnelle de l'équation de Khon et Sham peut être exprimée comme [16]:

$$E[\psi_i] = \int_{\Omega} [\nabla \psi_i^* \cdot \nabla \psi_i + (V - \varepsilon_i) \psi_i^* \psi_i] d^3 r \quad (2.3)$$

Dans les structures cristallines le domaine d'intégration  $\Omega$  se fait sur la maille élémentaire.

Si on tient compte de la projection des fonctions dans une base telle qu'exprimée dans l'équation (1-22), l'expression variationnelle de l'équation de Khon et Sham peut être exprimée comme :

$$E[C_{i\alpha}] = \int_{\Omega} \sum_i \sum_j C_{i\alpha}^* C_{j\alpha} [\phi_i^* T \phi_j + (V - \varepsilon_{\alpha}) \phi_i^* \phi_j] d^3 r \quad (2.4)$$

$T$  étant l'opérateur énergie cinétique de l'équation de Khon-Sham.

La résolution de ce système revient donc à celui de la recherche des coefficients de projection  $C_{i\alpha}$  dans les bases  $\{\phi_i\}$  qui minimisent la fonctionnelle  $E[C_{i\alpha}]$ .

L'équation du type Euler – Lagrange se simplifie alors à :

$$\frac{\partial F}{\partial C_{i\alpha}} = 0 \quad (2.5)$$

## II.2 Le choix de la base pour les fonctions d'onde

Le but de la théorie de la DFT est la résolution des équations de Kohn-Sham pour une structure cristalline connue et de composition chimique donnée. L'utilisation du théorème de Bloch, qui établit que les fonctions d'ondes (solutions de l'équation de Schrödinger) pour un potentiel périodique ont la forme d'un produit d'une onde plane par une fonction qui a la périodicité du réseau cristallin a conduit, en utilisant les séries de Fourier, à l'expression suivante :

$$\psi_n(k, r) = \sum_G C_n(k, G) e^{i(k+G).r} \quad , n=1,2,\dots,N_e \quad (2.6)$$

où  $G$  représente un vecteur dans l'espace réciproque et  $k$  un vecteur de la zone de Brillouin.

En pratique, le nombre d'ondes planes  $N_{pw}$  peut être obtenu en principe à partir du nombre de vecteurs  $G$  et  $k$  ; Il est déterminé par le biais d'une énergie de coupure (cutoff energy)  $E_{cut}$ , qui représente l'énergie cinétique maximale prise en compte dans les calculs, on obtient donc [55] :

$$N_{pw} \approx N_k \cdot \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (2.7)$$

où  $N_k$  est le nombre de vecteurs  $k$  avec lesquels la zone de Brillouin est échantillonnée, et  $\Omega$  est le volume de la cellule de simulation.

Avec l'énergie de coupure est donnée par rapport à un vecteur de l'espace réciproque noté  $K_{max}$  par l'expression suivante [52] :

$$E_{cut}^{wf} = \frac{\hbar^2 K_{max}^2}{2m_e} \quad (2.8)$$

en unités atomiques l'énergie de coupure (en Rydberg) des fonctions d'onde dans les sphères (S) s'écrit :

$$E_{cut}^{wf} = \frac{K_{max}^2}{2} \quad (2.9)$$

## II.3 Historique de la méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

En 1937, Slater [56] a développé une méthode basée sur les ondes planes augmentées (pour l'anglais : Augmented Plane Waves) dans laquelle, il a supposé qu'au voisinage du noyau atomique le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux que dans un atome isolé, certainement, ils varient fortement, mais ils sont presque sphériques, alors que les électrons qui sont loin du noyau, sont considérés comme libres, d'où leur comportement est représenté par les ondes planes. Selon cette approximation, la cellule unité est divisée en deux régions (figure 2.1) :

La première région est définie par des sphères atomiques (S) de rayon  $R_{MT}$  [57], où le potentiel est sphériquement symétrique et les fonctions d'onde sont les solutions radiales de l'équation de Schrödinger ;

La deuxième région est dite interstitielle (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'onde sont décrites par les ondes planes.

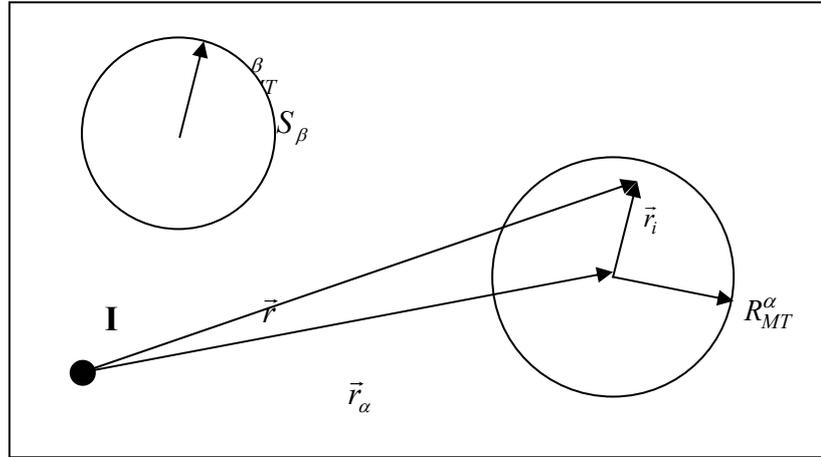


Figure 2.1 Division de la cellule unité en régions muffin tin (S) et régions interstitielles (I) (cas de deux atomes  $\alpha$  et  $\beta$ ). Le point noir est l'origine des axes du système.

Selon Slater, la fonction d'onde est exprimée par :

$$\psi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{\ell, m} A_{\ell m}^{\alpha} u_{\ell}^{\alpha}(\vec{r}_i, E) Y_{\ell m}(\hat{r}_i) & \vec{r}_i \in S_{\alpha} \left( |\vec{r}_i| \leq R_{MT}^{\alpha} \right) \end{cases} \quad (2.10)$$

avec  $\Omega$  le volume de la maille unitaire, la position dans les sphères est donnée par rapport au centre de chaque sphère par  $\vec{r}_i = \vec{r} - \vec{r}_{\alpha}$ , les angles  $\theta'$  et  $\phi'$  relatifs à la position  $\vec{r}_i$  sont indiqués par  $\hat{r}_i$ , les sommes sont tronquées à des valeurs maximales  $K_{\max}$  pour la région interstitielle (2.9) et à  $\ell_{\max}^{wf}$  pour les fonctions d'onde dans les sphères.  $Y_{\ell m}(r)$  sont les harmoniques sphériques avec :  $Y_{\ell -m}(\hat{r}_i) = (-1)^m Y_{\ell m}^*(\hat{r}_i)$ ,  $C_k$  et  $A_{\ell m}$  sont les coefficients de développement et  $u_{\ell}(\vec{r}_i, E)$  sont les solutions régulières de la partie radiale de l'équation de Schrödinger :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_{\ell} \right\} r u_{\ell}(r, E) = 0 \quad (2.11)$$

où  $E_{\ell}$  est le paramètre d'énergie (exprimé en Rydberg),  $V(r)$  est la partie sphérique du potentiel dans la sphère donnée par :

$$V(\vec{r}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} V_{\ell m}(\vec{r}) Y_{\ell m}(\vec{r}) \quad |\vec{r}_i| \leq R_{MT} \quad (2.12)$$

Le problème de cette méthode réside dans l'expression (2.10), qui n'assure pas la continuité de l'énergie cinétique à la limite de la sphère muffin-tin ( $S_{\alpha}$ ), et par conséquent, les calculs deviennent moins précis au niveau des limites des sphères. Afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par

Koelling [45] et Andersen [46]. L'approche de ce dernier était de représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales et leurs dérivées, donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

### II.3.1 La méthode linéaire des Ondes Planes Augmentées (LAPW)

La méthode *LAPW* est une nouvelle forme de la méthode APW. Elle résout les équations de Kohn et Sham (1.7) pour déterminer la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système composé de plusieurs électrons (cristal). Dans la méthode *LAPW*, les fonctions de base à l'intérieur des sphères sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $u_\ell(\vec{r}_i, E)Y_{\ell m}(\hat{r}_i)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les  $u_\ell$  sont définies de la même manière que dans la méthode APW (équ. 2.10) avec le paramètre de l'énergie  $E_\ell$  fixe. La dérivée énergétique  $\dot{u}_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$  satisfait l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r\dot{u}_\ell(r, E) = ru_\ell(r, E) \quad (2.13)$$

Comme on l'a déjà mentionné, la cellule unité est divisée en deux régions distinctes, sphères (S) non chevauchées centrées autour des sites atomiques et interstitielles (I) en dehors des sphères. En terme de représentation en fonctions de base, les fonctions d'ondes sont données dans la méthode LAPW une combinaison linéaire, comme suit :

$$\psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{\ell, m} [A_{\ell m} u_\ell(\vec{r}_i, E_\ell) + B_{\ell m} \dot{u}_\ell(\vec{r}_i, E_\ell)] Y_{\ell m}(\hat{r}_i) & \vec{r} \in S \end{cases} \quad (2.14)$$

où  $B_{\ell m}$  sont les coefficients de la dérivée en énergie. La méthode LAPW est similaire à la méthode APW dans la région interstitielle où les ondes planes sont appliquées, par contre à l'intérieur des sphères, on utilise les ondes planes linéairement augmentées ( pour l'anglais, Linearized Augmented Plane Wave) qui possèdent plus de liberté variationnelle.

La méthode LAPW présente quelques avantages par rapport à la méthode APW, on les résume :

Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes (au k-point donné) sont obtenues avec précision grâce à une seule diagonalisation. Alors que dans l'APW il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande ;

Le problème d'asymptote (à la frontière de la sphère) ne se pose pas dans LAPW, suite à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale (la continuité) qui assure le non découplage des ondes planes et les orbitales locales ;

Les fonctions de base de LAPW sont d'une grande flexibilité à l'intérieur des sphères ce qui est conséquence de la liberté variationnelle au contraire de l'APW où le paramètre d'énergie est pris fixe au lieu d'être variationnel ;

Dans la méthode LAPW, le temps de calcul est considérablement réduit et la convergence est rapidement atteinte.

### II.3.2 La méthode LAPW associée aux orbitales locales (LAPW+LO)

La méthode LAPW dérive de la méthode APW, et elle se confond avec cette dernière lorsque  $E_\ell$  est égale à l'énergie de la bande  $\varepsilon$ , et en tenant compte des erreurs commises dans le calcul des fonctions d'onde ( $O((\varepsilon - E_\ell)^2)$ ) et dans les énergies des bandes ( $O((\varepsilon - E_\ell)^4)$ ). Ceci implique un choix judicieux de paramètre d'énergie  $E_\ell$  qui doit être au centre de la bande d'énergie. Une autre alternative est à envisager, elle consiste à calculer l'énergie totale du système pour différentes valeurs de  $E_\ell$  et sélectionner par la suite celle qui est la plus basse. Ces approches donnent de bons résultats dans plusieurs cas étudiés. Cependant, ce n'est pas le cas pour de nombreux éléments et particulièrement, les métaux alcalins, les terres rares et les premiers métaux de transition. Cette défaillance est due essentiellement à la présence des états du cœur étendus appelés les états *semi-cœur*.

En principe les fonctions augmentées  $u(r)_\ell Y_{\ell m}$  et  $\dot{u}(r)_\ell Y_{\ell m}$  sont orthogonales à chaque état du cœur strictement confiné dans la sphère (selon la méthode LAPW). Malheureusement cette condition n'est pas vraie que dans le cas où il n'y a pas des états du cœur ayant le même  $\ell$ . L'effet de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode LAPW est sensible au choix de paramètre  $E_\ell$ . Par conséquent, dans le cas de chevauchement entre les fonctions de base LAPW et les états du cœur [59], un faux état connu sous le nom de bande fantôme (the ghost band) apparaît dans le spectre d'énergie.

Ces bandes se manifestent au dessus de la valeur propre de l'état de cœur, souvent, dans la partie valence du spectre. Cependant, ces bandes sont facilement identifiables, elles possèdent une très petite dispersion et elles sont hautement localisées dans les sphères, Ce problème se pose surtout pour les états ayant le même  $\ell$  mais avec le nombre quantique principal  $n$  différent.

Une solution a été développée pour traiter ce genre de cas, elle consiste à ajouter un autre type de fonctions de base à l'ensemble LAPW, connu sous le nom orbitale locale (*local orbital 'LO'*) [52] définies comme suit :

$$\varphi_{LO}(r) = \begin{cases} 0 & r \notin S \\ \sum_{\ell, m} [A_{\ell m}^{LO} u_\ell(\vec{r}_i, E_{1, \ell}) + B_{\ell m}^{LO} \dot{u}_\ell(\vec{r}_i, E_{1, \ell}) + C_{\ell m}^{LO} u_\ell(\vec{r}_i, E_{2, \ell})] Y_{\ell m}(\hat{r}_i) & r \in S \end{cases} \quad (2.15)$$

Une orbitale locale est définie pour  $\ell$  et  $m$  particuliers, et pour un atome donné. Elle est égale à zéro dans les régions interstitielles et dans les sphères muffin tin des autres atomes, d'où son nom orbitale locale.  $E_{1, \ell}$  et  $E_{2, \ell}$  représentent les énergies correspondant à la bande  $\ell$  et à l'orbitale locale  $\ell$  pour un nombre quantique principal  $n$  différent (dans le cas du cuivre, on a 3p et 4p). Les coefficients  $A_{\ell m}^{LO}$ ,  $B_{\ell m}^{LO}$  et  $C_{\ell m}^{LO}$  sont déterminés à partir de la normalisation des LO et l'annulation des ces dernières à la frontières des sphères muffin tin.

### II.3.3 La méthode APW associées aux orbitales locales (LO)

Cette méthode est une combinaison [52] entre la méthode LAPW+LO et la méthode APW. Elle est donnée par l'expression suivante :

$$\varphi_{LO}(r) = \begin{cases} 0 & r \notin S \\ \sum_{\ell,m} \left[ A_{\ell m}^{LO} u_{\ell}(\vec{r}_i, E_{1,\ell}) + C_{\ell m}^{LO} u_{\ell}(\vec{r}_i, E_{2,\ell}) \right] Y_{\ell m}(\hat{r}_i) & r \in S \end{cases} \quad (2.16)$$

Avec  $E_{1,\ell}$  et  $E_{2,\ell}$  représentent les énergies correspondant à la bande  $\ell$  et à l'orbitale locale  $\ell$  pour un nombre quantique principal  $n$  différent. Les coefficients  $A_{\ell m}^{LO}$  et  $C_{\ell m}^{LO}$  sont déterminés de la même manière que celle utilisée dans la LAPW +LO.

## II.4 Représentation de la densité de charge

Le choix de la représentation des fonctions d'ondes constitue l'efficacité de la méthode LAPW. En effet, le développement en harmoniques sphériques selon une grille radiale à l'intérieur des sphères muffin tin, et l'expansion en ondes planes à l'extérieur des sphères, font de cette méthode un outil de calcul très puissant et précis pour l'évaluation des caractéristiques électroniques des solides et des systèmes à plusieurs atomes.

Les variations rapides des fonctions d'ondes dans les sphères muffin tin sont prises en compte dans l'élaboration de la méthode LAPW. Ces variations rapides impliquent des variations des densités de charge et des potentiels, ce qui nécessite que leurs représentations soient équivalentes en flexibilité. Cela est considéré dans la méthode LAPW en utilisant une représentation duelle pour la densité de charge et le potentiel ainsi que les fonctions d'ondes, qui consiste au développement en ondes planes dans la région interstitielle et une expansion en harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères. Mais cela génère un nombre supplémentaire voire excessif des paramètres ce qui pèse lourd sur les calculs. Cependant, la symétrie est utilisée afin de réduire ce nombre de paramètres à traiter, et par conséquent, la construction de la densité de charge devient simple et la synthèse de la matrice de l'Hamiltonien est accélérée.

Les symétries exploitées sont :

A l'intérieur des sphères, la densité suit la symétrie du site;

La densité interstitielle a la symétrie du groupe spatial;

La densité est une quantité réelle;

Les densités dans les atomes équivalents (c.à.d, reliés par des opérations de symétrie sauf la rotation) sont identiques.

Cela est effectué en utilisant des expansions adaptées de symétrie dans la région interstitielle et les harmoniques du réseau dans les atomes non équivalents.

La densité de charge est divisée en deux parties [60] : la charge dans la région interstitielle (I) représentée par les ondes planes et la charge dans les sphères muffin-tin (S) représentée par une combinaison de produit des fonctions radiales et les harmoniques sphériques.

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{\ell, m} \rho_{\ell m}(\vec{r}) Y_{\ell m}(\hat{r}_i) & \vec{r} \in S \end{cases} \quad (2.17)$$

Le potentiel est développé de la même manière, en deux parties, dans les sphères muffin tin en harmoniques sphériques et dans les régions interstitielles, il est représenté par les ondes planes.

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{\ell, m} V_{\ell m}(\vec{r}) Y_{\ell m}(\hat{r}_i) & \vec{r} \in S \end{cases} \quad (2.18)$$

Il est à noter que de la même manière que les fonctions d'ondes, les sommes dans l'expression (2.18) doivent être limitées à :

- Une valeur de  $\ell_{\max}^{pot}$  pour le potentiel dans les sphères et ;
- $G_{\max}$  dans la région interstitielle, donnée par :

$$E_{cut}^{pot} = \frac{G_{\max}^2}{2} \quad (2.19)$$

Avec  $E_{cut}^{pot}$  est l'énergie de coupure (en Rydberg) du potentiel dans la région interstitielle (I).

## II.5 La structure du programme WIEN2K

Dans ce travail, on a utilisé le programme WIEN2K [54] qui est une application réussite de la méthode LAPW. Ce code est réalisé par une équipe de l'université de Vienne à l'Autriche, dirigé par les professeurs, P. Blaha, K. Schwarz, et P. Sorantin.

On donne dans ce qui suit un bref aperçu sur la structure du programme.

Ce programme est composé de plusieurs sous programmes indépendants, chacun d'eux effectue une étape bien précise des calculs. En commençant par la spécification du système à étudier (composition, structure cristalline, symétrie, etc...), passant par le calcul auto cohérent (SCF calculations) et procédant aux calculs des caractéristiques électroniques et optiques du système en question (densité de charge, densité d'états, structure de bandes, etc...).

La première étape consiste donc à exécuter un nombre de programmes afin de préparer les données nécessaires aux calculs auto cohérents, à savoir :

**NN** donne les distances entre les plus proches voisins facilitant ainsi le choix des sphères muffin tin et des régions interstitielles ;

**LSTART** génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans le calcul de structure de bandes (états de cœur avec ou sans orbitales locales) ;

**SYMMETRY** produit les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et évalue les matrices de rotation locale ;

**KGEN** conçoit la maille k-points dans la zone de Brillouin,

**DSTART** calcule la densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques trouvées par **LSTART**.

Une fois les calculs d'initialisation sont achevés, le cycle auto cohérent (SCF) est effectué et répété jusqu'à la vérification des critères de convergence. La figure 2.2, montre les étapes suivies dans les calculs :

**LAPW0** : génère le potentiel à partir des densités calculées par **LSTART**

**LAPW1** : calcule les bandes de valence, les valeurs et vecteurs propres (résolution des équations Kohn-Sham)

**LAPW2** : détermine la densité de valence à partir de vecteurs propres

**LCORE** : calcule les états de cœur et les densités

**MIXER** : mélange les densités initiales (input) et finales (output) et vérifie le critère de convergence.

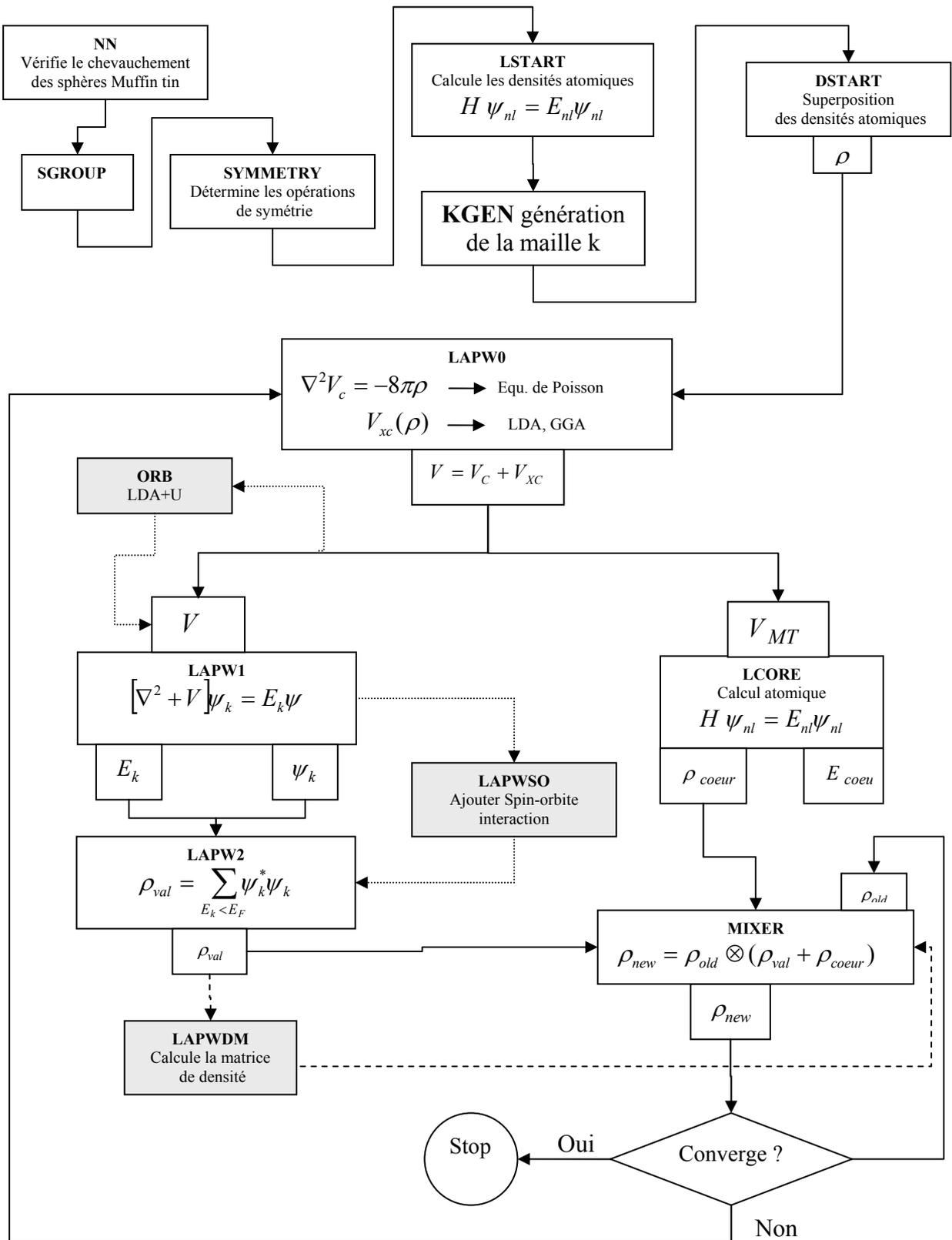


Figure 2.2. Organigramme du programme WIEN2K.

# **Chapitre III**

## **Etude en volume du cuivre**

## Détails de calcul

Dans ce mémoire, les calculs de structure électronique ont été effectués avec le logiciel WIEN2K [54]. La base des fonctions d'ondes utilisée est mixte, fonctions atomiques (harmoniques sphériques) et ondes planes (développement en série de Fourier). Dans cette méthode, la maille est divisée en deux types de régions, les sphères atomiques (dites sphères de muffin tin), centrées sur les noyaux, et la région interstitielle, située entre les sphères. Dans les sphères de muffin tin, la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que dans la région interstitielle, elle est décrite par des ondes planes. D'un point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons (de cœur et de valence) sont considérés dans le calcul et qu'il n'est pas fait d'approximation sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite, potentiel complet (Full Potential, FP-LPAW). C'est pour cette raison que cette approche est l'une des plus précises disponibles à ce jour.

Pour chaque calcul, nous précisons les paramètres importants suivants :

- Les rayons de muffin-tin ( $R_{mt}$ ), donnés en unités atomiques (rayon de Bohr) ;
- Le paramètre de coupure  $RK_{max} = (R_{min} \times K_{max})$ , avec  $R_{min}$  le plus petit  $R_{mt}$  et  $K_{max}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres ;
- $G_{max}$ , la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en onde plane de la densité de charge ;
- Le nombre de points  $k$  considéré dans la zone irréductible de Brillouin, pour la convergence et pour le calcul des propriétés optiques.

### III.1. Propriétés structurales en volume du cuivre

Le cuivre (Cu) cristallise dans la phase cristalline (figure 3.1), cubique à face centrée (C.F.C.). Chaque atome de la structure est entouré de 12 plus proches voisins. Le nombre de coordination 12 correspond à l'empilement le plus compact des sphères. Dans un plan le nombre de sphères plus proches voisines est de 6, il y en a encore 3 dans chacun des plans situés au-dessus et au-dessous.

Le cuivre est un métal de transition (colonne IB), son paramètre de maille mesuré est de  $a_0 = 3.615 \text{ \AA}$  [60]. Il possède 29 électrons, dans le tableau-3.1 ci-dessous, nous donnons les principales caractéristiques du cuivre :

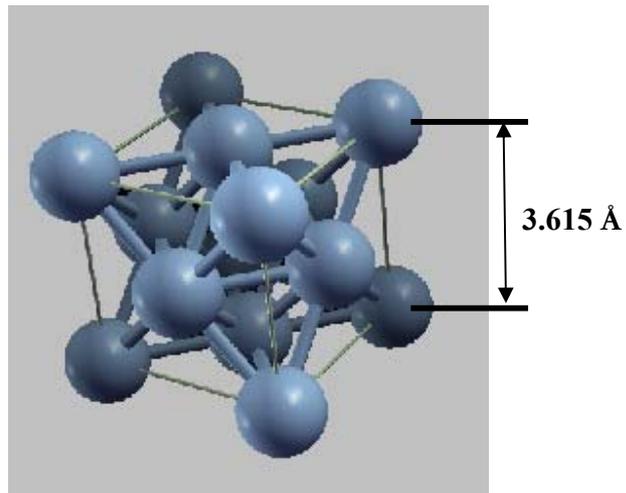


Figure 3.1. Représentation de la structure C.F.C. du cuivre

Tableau 3.1 Les principales caractéristiques du cuivre :

Configuration électronique :	
- Etat fondamental	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$
- Etat excité	$[\text{Ar}] 3d^9 4s^2$ $[\text{Ar}] 3d^9 4s^1 4p^1$
Rayon atomique (Å)	1.28
Rayon covalent (Å)	1.35
Energie de cohésion (eV/atom)	3.49
Energie d'ionisation (pour arracher un électron) (eV)	7.72
Energie d'ionisation (pour arracher deux électrons) (eV)	27.93
Point de fusion (°C)	1083
Point d'ébullition (°C)	2595

### III.1.1 La linéarisation des énergies

Selon l'équation (2.14), l'énergie  $E_l$ , utilisée dans les calculs des fonctions d'ondes, est déterminée comme étant la moyenne arithmétique des deux bornes ( $E_{\text{top}}$  et  $E_{\text{bottom}}$ ) de la bande d'énergie considérée de telle sorte que la fonction radiale est nulle ( $u(R_{\text{MT}}, E_{\text{top}}) = 0$ ) à la frontière de la sphère muffin tin pour  $E_{\text{top}}$  et elle est asymptotique pour  $E_{\text{bottom}}$  (figure 3.2). En se basant sur les valeurs de  $E_l$  générées par le programme, on peut les améliorer afin d'affiner les résultats et minimiser le temps de calculs.

Dans le cas où les orbitales locales sont utilisées, la même procédure est suivie pour déterminer  $E_1$  et  $E_2$  utilisées dans l'équation (2.15).

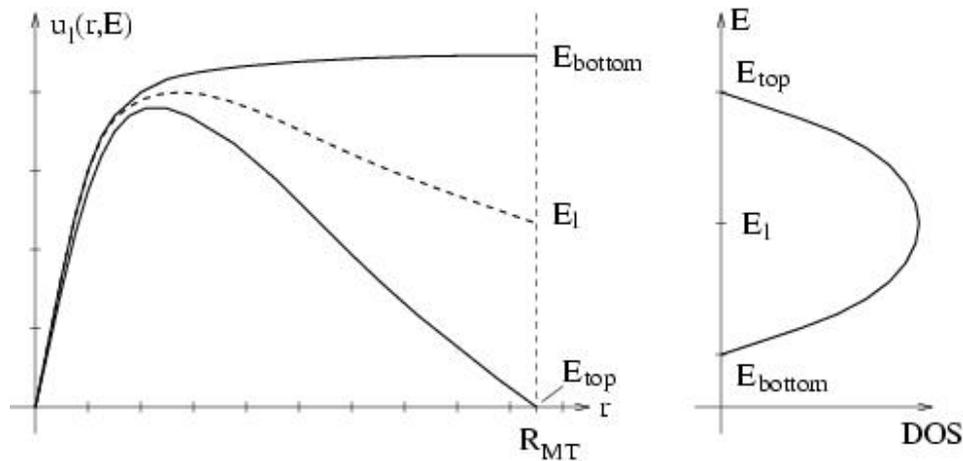


Figure 3.2. Variation de partie radiale en fonction de l'énergie ainsi que sa position dans la densité des états

### III.1.2 Optimisation des paramètres $RK_{\text{max}}$ et $k$ -mesh

#### III.1.2.1 Cas de l'approximation du gradient généralisé GGA

La rapidité de convergence et la précision des résultats repose en grande partie sur le choix de la base utilisée pour le développement des fonctions d'ondes (dans notre cas LAPW+LO) et sa dimension, mais elle est liée aussi au nombre de points spéciaux utilisés dans l'intégration de la première zone de Brillouin ( $k$ -points).

D'après l'équation (2.7), le nombre des éléments de la base est fixé par le paramètre  $K_{\text{max}}$  (équation 2.9) ( $RK_{\text{max}} = R_{\text{mt}} \cdot K_{\text{max}}$ , avec  $R_{\text{mt}}$  est le rayon minimal de la sphère muffin tin). Donc pour déterminer  $RK_{\text{max}}$  et  $k$ -points optimisés, nous procédons de la manière suivante :

Nous fixons  $RK_{\max}$  à une valeur acceptable (par exemple 7.0) et nous varions le nombre de points spéciaux (k-points) ensuite nous déterminons l'énergie totale. A partir de la figure 3.3, qui illustre la variation de l'énergie totale en fonction de nombre de points, nous constatons qu'à partir de 3000 k-mesh (104 irréductibles points) l'énergie totale converge avec une précision de 1mRy.

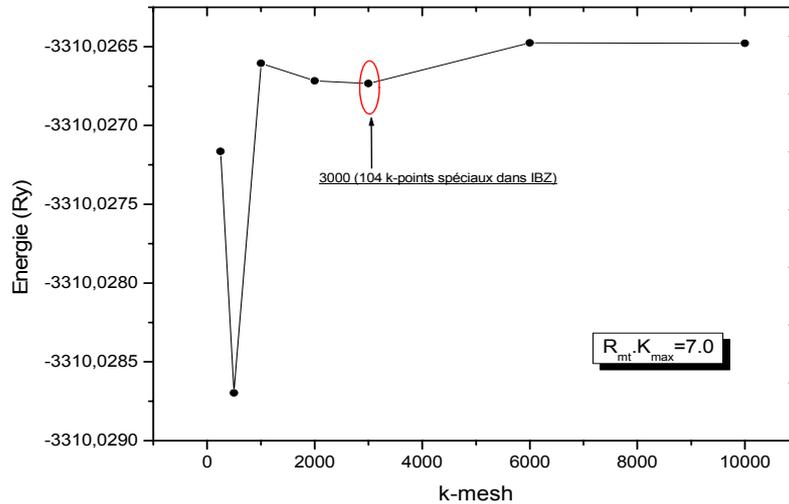


Figure 3.3. Détermination de k-mesh dans l'approximation GGA.

Une fois le nombre de points spéciaux (k-points, pris égale à 3000) est déterminé, nous calculons l'énergie totale pour différents  $RK_{\max}$  allant de 6.0 jusqu'à 10.0 avec un pas de 0.5. La figure 3.4, montre que  $RK_{\max} = 9.0$ , donne une bonne convergence de l'énergie totale.

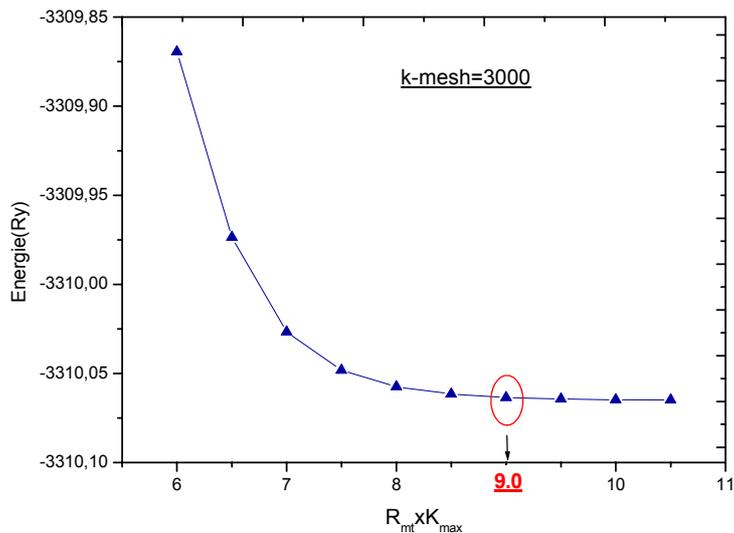


Figure 3.4 Détermination de  $R_{mt} \cdot K_{\max}$  dans l'approximation GGA.

### III.1.2.2 Cas de l'approximation de la densité locale LDA

La même démarche est utilisée pour déterminer  $RK_{\max}$  et k-points optimaux sauf que le potentiel d'échange corrélation est traité dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA) paramétrisée par Ceperly et Alder [26].

Les figures 3.5 et 3.6, montrent que le couple  $RK_{\max} = 8.0$  et k-points = 72 k-points constitue un bon choix pour une convergence acceptable des calculs.

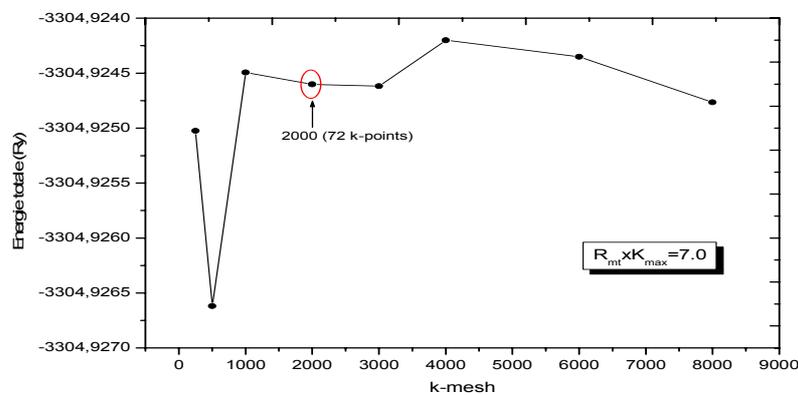


Figure 3.5 Détermination de k-mesh LDA

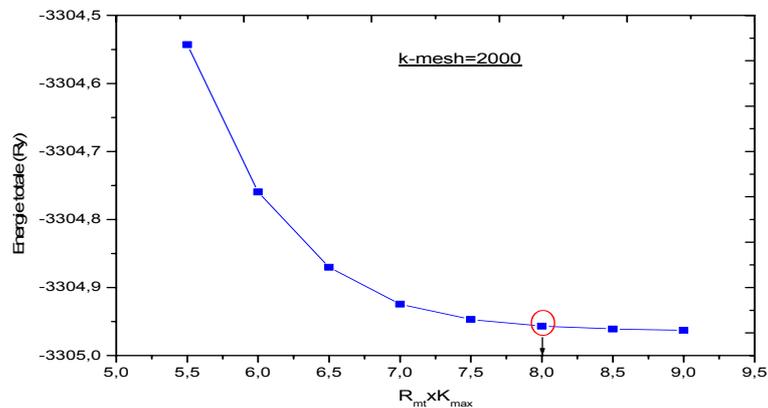


Figure 3.6 Détermination de  $R_{mt} \cdot K_{\max}$  LDA

Dans le reste des calculs, nous utilisons la base de type LAPW + LO (pour l'anglais : Linearized Augmented Plane Wave + local orbital) pour la résolution des équations de Khon-Sham. Le potentiel d'échange corrélation est traité dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) tel que développé par Perdew, Burk et Ernzerhorf [28]. Nous avons considéré les états Cu (1s 2s 2p

3s) comme étant des états du cœur (muffin tin) et Cu (3p 3d 4s) des états de valence, l'état 3p est traité par les orbitales locales. Nous résumons dans le tableau 3.2, les paramètres utilisés dans les calculs pour les deux approximations:

Tableau 3.2 Paramètres de calcul pour les deux approximations

	$l_{\max}^{wf}$	$l_{\max}^{pot}$	$E_{wf}^{\max}$ (Ry)	$E_{pot}^{\max}$ (Ry)	Nombre de points irréductibles (k-points)
LDA	10-12	4	11	100	72
GGA	10-12	4	14	144-169	104

### III.1.3 Optimisation des paramètres de maille

Dans un premier temps, nous avons effectué une série de calculs pour différentes valeurs de points spéciaux dans la première zone de Brillouin, en utilisant les deux approximations du potentiel d'échange-corrélation (GGA et LDA), ceci dans le but de tester la convergence de notre approche. Les résultats sont résumés dans les tableaux 3.3 et 3.4.

La lecture des résultats confirme que 104 points spéciaux (3000 k-mesh) sont nécessaires pour avoir une bonne convergence dans l'approche GGA, alors que pour le cas de la LDA, 72 points sont suffisants pour avoir une meilleure convergence.

Dans le but de déterminer les propriétés d'équilibre de la structure interne du cristal du cuivre, on a effectué un calcul « self consistent » de l'énergie totale pour différentes valeurs de la constante du réseau,  $a$ , au voisinage de la valeur expérimentale  $a_0$ . Par la suite, la détermination de ces propriétés tel que le paramètre du réseau d'équilibre théorique, le module de compression, et sa dérivée sont évalués par l'extrapolation de l'énergie totale obtenue  $E_{tot}(a)$  en fonction du volume, en utilisant l'équation empirique de Murnaghan [61], donnée par la formule suivante :

$$E(V) = \frac{BV}{B'} \left[ \frac{(V_0/V)^{B'}}{B'-1} - 1 \right] + C_{ste} \quad (3.1)$$

où  $B$  et  $B'$  représentent le module de compression et sa dérivée, respectivement.  $V_0$  est le volume de l'état fondamental.

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe  $E_{tot}(a)$  :

$$V = V_0 \left[ 1 + \frac{B'P}{B} \right]^{-1/B'} \quad (3.2)$$

Le module de compressibilité  $B$  est donné par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (3.3)$$

La dérivée du module de compressibilité  $B'$  est déterminée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (3.4)$$

Dans les tableaux (3.3 et 3.4), nous reportons les résultats obtenus pour les paramètres cités ci-dessus, en utilisant les deux approximations du potentiel échange corrélation à savoir la LDA et la GGA.

Tableau 3.3 Résultats des calculs du paramètre d'équilibre dans l'approximation GGA

$k$ -points	$E_{min}(Ry)$	$B(GPa)$	$B'$	$a$ (Å)
10	-3310.066401	139.1197	4.6858	3.6281
20	-3310.063921	138.3873	4.7142	3.6305
47	-3310.063439	137.7130	4.7246	3.6325
72	-3310.063308	137.6260	4.7440	3.6320
<b>104</b>	<b><u>-3310.063277</u></b>	<b><u>137.7513</u></b>	<b><u>4.7285</u></b>	<b><u>3.6319</u></b>
120	-3310.063117	137.6711	4.7380	3.6316

Tableau 3.4 Résultats des calculs du paramètre d'équilibre dans l'approximation LDA

$k$ -points	$E_{min}(Ry)$	$B(Gbar)$	$B'$	$a$ (Å)
10	-3304.955649	191.5916	5.0265	3.5096
20	-3304.952990	191.3617	5.3922	3.5094
47	-3304.952327	188.7339	5.2154	3.5128
<b>72</b>	<b><u>-3304.952266</u></b>	<b><u>190.7547</u></b>	<b><u>5.3714</u></b>	<b><u>3.5115</u></b>
104	-3304.952245	190.3736	5.4016	3.5110
120	-3304.952160	191.9546	5.4437	3.5104

Il est important de noter que dans le cas de l'approximation GGA, 104 points spéciaux dans la première zone de Brillouin donnent une bonne convergence, alors que pour la LDA, 72 points spéciaux suffisent pour atteindre une bonne précision voir tableau 3.5.

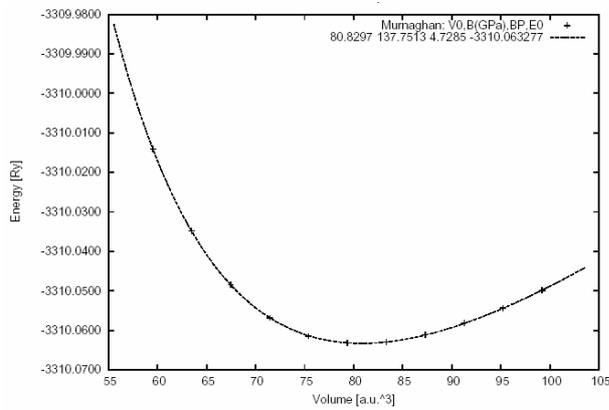


Figure 3.7. Variation de l'énergie totale en fonction du volume élémentaire dans le cadre de l'approximation GGA.

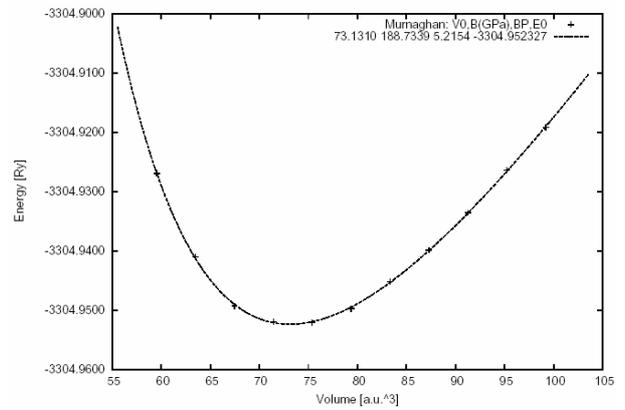


Figure 3.8. Variation de l'énergie totale en fonction du volume élémentaire dans le cadre de l'approximation LDA.

Tableau 3.5 Résumé des résultats de calculs du paramètre d'équilibre.

	$E_{min}(Ry)$	$B(GPa)$	$B'$	$a_0 (\text{Å})$
LDA	-3304.952266	190.7547	5.3714	3.5115
GGA	-3310.063277	137.7513	4.7285	3.6319

Nos calculs donnent un paramètre de maille d'équilibre de 3.5115 Å pour la LDA (Figure 3.8) et de 3.6319 Å pour la GGA (Figure 3.7). La comparaison aux données expérimentales révèle que la DFT-LDA sous estime (2.3%) alors que la GGA surestime légèrement (1%) le paramètre de maille expérimental (voir tableau 3.6). ce comportement est également constaté dans d'autres travaux relatifs à : Palladium [32], Argent [32,62], Rhodium [32,63] et Ruthénium [32,63]. Ceci est dû au fait que la LDA donne lieu à une surestimation des liaisons, ce qui conduit à un rapprochement des atomes. Par contre la surestimation du paramètre de maille trouvée en GGA est justifiée par le fait que cette dernière constitue une amélioration de la LDA (en introduisant le gradient de la densité).

Il en est de même pour le module de compression. Il est sous-estimé (de 2%) en utilisant la LDA alors qu'il est surestimé (de 2%) en appliquant la GGA par rapport à la valeur expérimentale [60].

Par ailleurs, nous observons une concordance de nos résultats avec ceux obtenus par d'autres auteurs qui ont utilisé la méthode FP-LAPW. Dans la référence [4], Wang et Smith ont obtenu  $a_0=3.63 \text{ \AA}$ ,  $B=135.56 \text{ GPa}$  (en utilisant GGA). Pour le paramètre de maille  $a_0$ , Khein et al. [64] ont trouvé une valeur de  $3.52 \text{ \AA}$  (LDA) et pour le module de compression  $B$ , Domain et Becquart [65] ont trouvé  $190 \text{ GPa}$ . Les résultats obtenus par l'approche pseudo potentiel avec GGA appliquée par Xiong et al. [1] sont :  $a_0=3.64 \text{ \AA}$ ,  $B=141 \text{ GPa}$ , suréstimés par rapport aux valeurs expérimentales.

Ayant déterminé les paramètres géométriques du volume, nous avons calculé l'énergie de cohésion à l'aide de l'expression suivante [32] :

$$E_{coh} = E_{tot}^{bulk}(a_0) - E_{tot}^{atome} \quad (3.5)$$

avec  $E_{tot}^{bulk}(a_0)$  est l'énergie totale par atome à l'état fondamental (calculée par rapport au paramètre d'équilibre  $a_0$ ), et  $E_{tot}^{atome}$  est l'énergie totale d'un atome libre.

Le calcul de l'énergie totale pour un atome libre de Cu est effectué pour une maille ayant les dimensions (15x15x15) Bohr contenant un atome. Il est important de noter que dans ce calcul, nous utilisons un seul k-point dans la première zone de Brillouin et le calcul est effectué avec la prise en compte du spin.

Avec cette procédure, l'énergie de cohésion du cuivre est égale à  $E_{coh} = 3.535 \text{ eV/atome}$  dans le cas de la GGA et  $E_{coh} = 4.591 \text{ eV/atome}$  dans l'approximation LDA, la valeur expérimentale est de  $E_{coh} = 3.49 \text{ eV/atome}$  [60]. Nous remarquons que la LDA surestime l'énergie de cohésion (de 24%), alors que dans les travaux menés par Domain et Becquart [65], cette différence (surestimation) est évaluée à 26%. Ceci est justifié par la LDA qui implique la « sur liaison » entre les atomes.

Dans le tableau 3.6, nous résumons l'ensemble de nos résultats et les données expérimentales ainsi que d'autres résultats théoriques ;

Tableau 3.6 Comparaison des résultats.

	paramètre de maille (Å)	$E_{coh}$ (eV/atome)	Module de compression B GPa)
Notre travail :			
LDA	3.5115	4.591	190.7547
GGA	3.6319	3.535	137.7513
Autres résultats :			
LDA	3.52 <sup>[64]</sup> , 3.55 <sup>[66]</sup> , 3.55 <sup>[67,68]</sup> ,	4.753 <sup>[65]</sup>	190 <sup>[65]</sup>
GGA	3.64 <sup>[1,69]</sup> , 3.63 <sup>[4]</sup> , 3.66 <sup>[3]</sup>	3.727 <sup>[1]</sup> , 3.763 <sup>[65]</sup>	141 <sup>[1]</sup> , 140 <sup>[65]</sup> , 135.56 <sup>[4]</sup>
Résultats expérimentaux.	3.61 <sup>[3]</sup> , 3.60 <sup>[66]</sup> , 3.615 <sup>[2]</sup>	3.490 <sup>[60]</sup> , 3.50 <sup>[2]</sup>	137 <sup>[60]</sup>

## III.2 Propriétés électroniques en volume du cuivre

### III.2.1 Structures de bandes

Les structures de bandes du cuivre ont été calculées en utilisant l'approximation GGA dans le potentiel d'échange et de corrélation.

La figure 3.9 montre les points de haute symétrie de la première zone de Brillouin dans lesquels les structures de bandes sont déterminées.

La structure de bande de la figure 3.10 montre cinq niveaux à des énergies au dessous du niveau de Fermi qui se chevauchent et qui présentent une faible dispersion. Ces niveaux sont associés aux états «3d» du cuivre.

L'état 4s du cuivre présente une bande avec une grande dispersion énergétique du type électron libre. Cette bande coupe le niveau de Fermi selon les directions  $\Gamma - X$  et  $\Gamma - K$ .

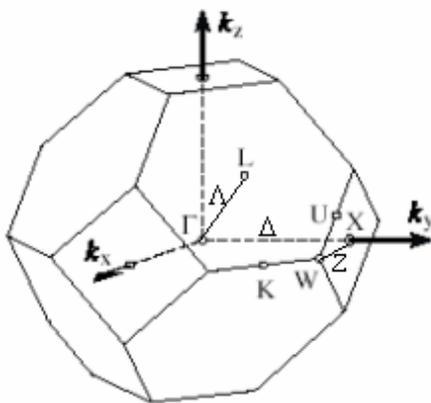


Figure 3.9. La 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin d'un réseau C.F.C les points de haute symétrie sont indiqués par des lettres grecs

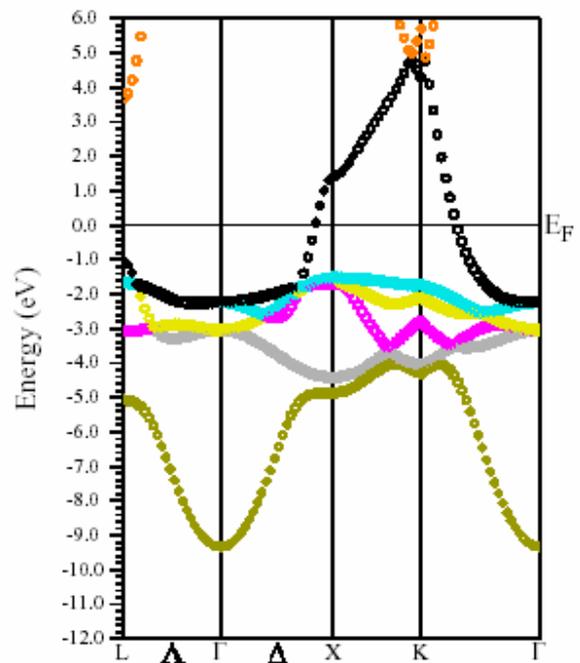


Figure 3.10 structure de bandes de cuivre.

La séparation des contributions de chaque état dans la structure de bandes est clairement visible à travers la figure 3.11. Contrairement aux états «3d» qui sont localisés dans une bande assez étroite, l'état «4s» présente une bande avec dispersion d'énergie très en dessous du niveau de Fermi. Ceci laisse envisager sa faible contribution aux propriétés électroniques du métal. La

position du niveau de Fermi dans la structure de bande et le DOS montre clairement le caractère métallique de la structure.

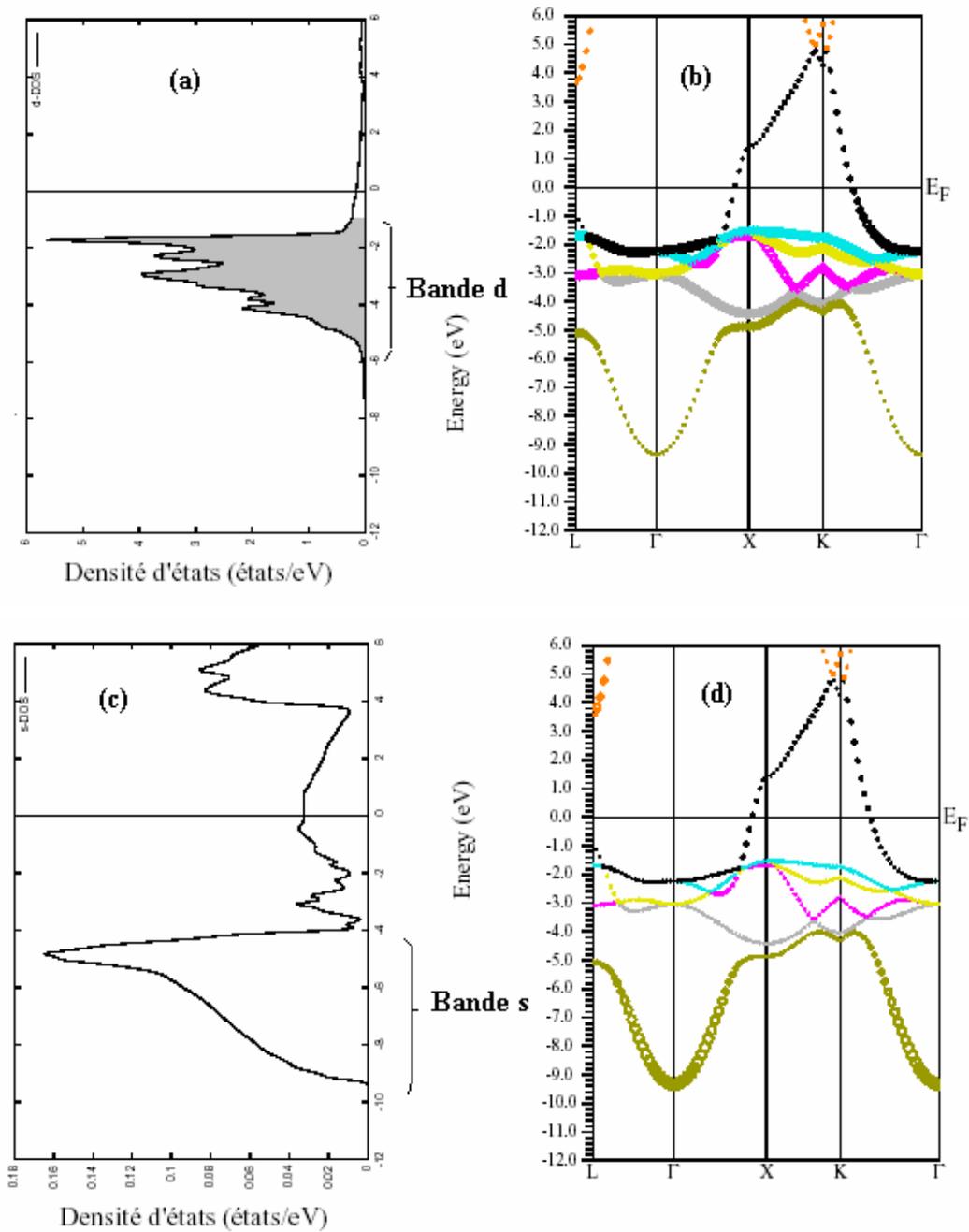


Figure 3.11 (a) Densité d'états de la bande  $d$  du cuivre ;  
 (b) Structure de bandes correspondante à l'état  $d$  ;  
 (c) Densité d'états de la bande  $s$  du cuivre ;  
 (d) Structure de bandes correspondante à l'état  $s$  ;

### III.2.2 La densité d'états (DOS)

Nous avons entrepris l'analyse de la densité d'états du cuivre et ses projections. Cette démarche nous permettra de connaître la répartition et l'occupation des états électroniques du métal par rapport au niveau de Fermi.

Cette étude est importante pour la détermination de la nature et de la formation des liaisons dans la structure.

La densité d'états est donnée par la formule suivante [70]:

$$D(\varepsilon) = \sum_i \int \frac{dk}{4\pi^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon_i(k)) \approx \sum_i \sum_k w(k) \delta(\varepsilon - \varepsilon_i(k)) \quad (3.6)$$

avec,  $\delta$  est la fonction de Dirac,  $\varepsilon_i$  représente les valeurs propres de l'équation Kohn-Sham. La solution des équations Kohn-Sham est effectuée pour un maillage dense de k-points.

La densité d'états est calculée soit par la méthode du tétraèdre [71] soit par la méthode des points spéciaux, développée par Monkhorst et Pack [72]. Dans les deux méthodes, la procédure est basée sur la somme de tous les états occupés dans la zone de Brillouin irréductible (équation 3.6).

Dans notre calcul, nous avons utilisé la méthode des points spéciaux de Monkhorst et Pack, avec 104 points spéciaux dans la première zone de Brillouin.

La densité d'états projetée est calculée à partir de l'expression suivante [70]:

$$D_p(\varepsilon) = \sum_i \left| \langle \psi_i | \phi_p \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_i(k)) \quad (3.7)$$

où :  $\varepsilon_i$  et  $\psi_i$  sont les valeurs propres et les fonctions d'ondes des équations Kohn-Sham.  $\phi_p$  est la fonction d'onde atomique.

La densité d'état ainsi que ses projections sont illustrées dans les figures 3.12. La comparaison des structures présentées dans les figures montre que le DOS est principalement associé aux contributions des états 4s et 3d du cuivre. Le niveau de Fermi est situé dans une zone non nulle du DOS, ce qui caractérise l'aspect métallique de la structure.

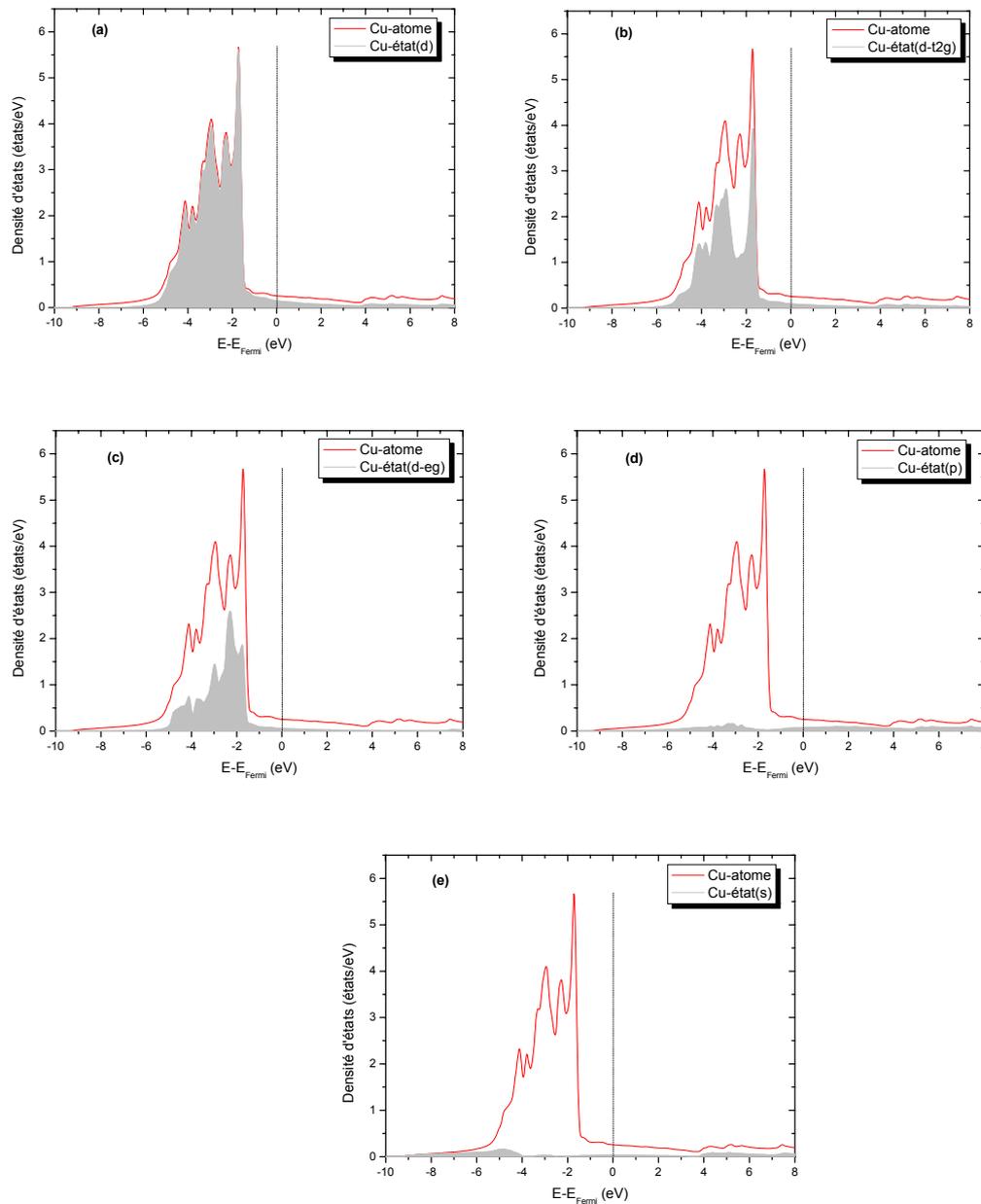


Figure 3.12 Contribution des différentes densités d'états partielles / (DOS) totale.

- (a) DOS totale et l'état-d ;
- (b) DOS totale et la projection « d t2g » ;
- (c) DOS totale et la projection « d eg »;
- (d) DOS totale et l'état-p ;
- (e) DOS totale et l'état-s.

### III.2.3 La densité de charges électroniques

Une autre quantité utile pour l'analyse des propriétés électroniques des structures et de la nature des liaisons, il s'agit de la densité de charges électroniques de valence (équation 2.17). Cette quantité est calculée en éliminant les états semi cœur. Les profils et les contours d'isodensité des charges ont été déterminés dans le plan (001).

La figure 3.13 montre les contours d'isodensités dans le plan (001) de la structure. Il est clair que la distribution des charges dans la zone interatomique est uniforme avec une densité plus importante au voisinage des noyaux atomiques. Cette variation est une caractéristique des liaisons métalliques.

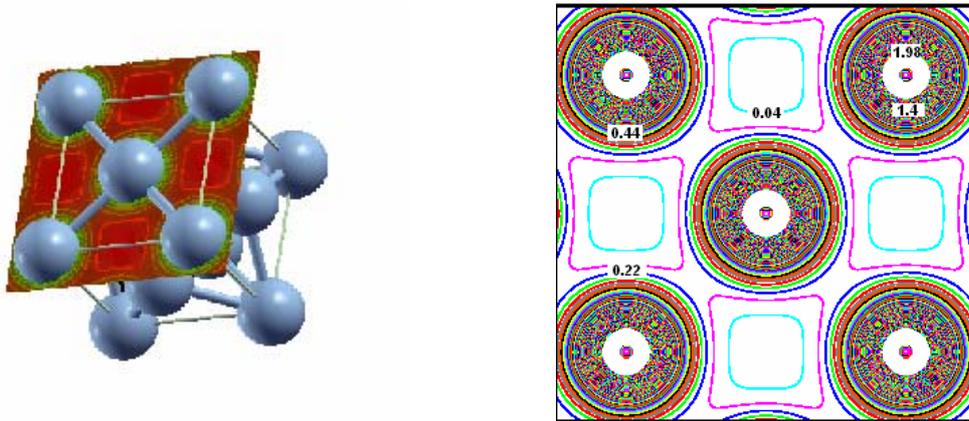


Figure 3.13 : Les contours d'isodensité de charge du cuivre (en  $e/\text{Å}^3$ ) (dans le plan (001)).

Les profils des densités de charges dans le plan (001) pour différentes directions sont donnés dans la figure 3.14.

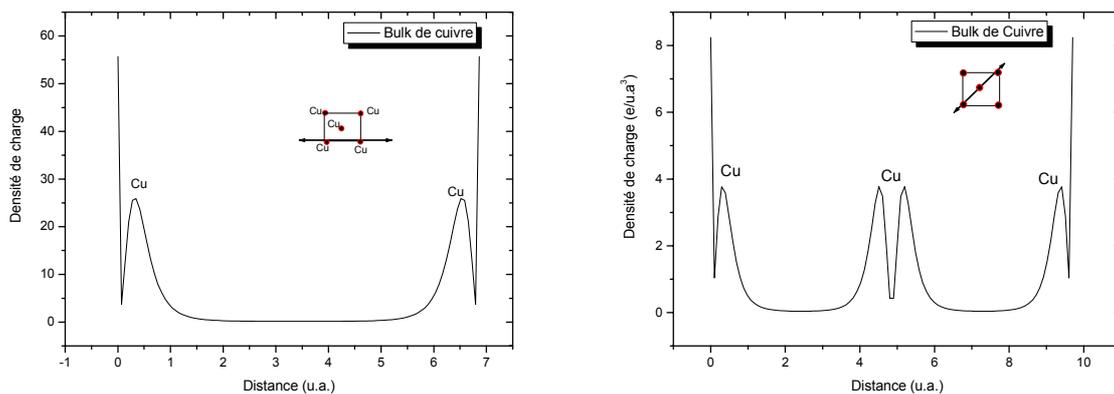


Figure 3.14 Profils des densités de charges dans le plan (001) suivant les directions indiquées dans la figure

### III.2.3.1 Analyse de la charge partielle du volume

Les résultats de l'analyse des répartitions des charges dans la sphère atomique, ainsi que dans la région interstitielle sont regroupés dans le tableau 3.7. Il est clair que la majorité des charges sont confinées dans les sphères atomiques avec une faible quantité (0.6965) dans les régions inter-sphères. C'est cette charge qui peut être modélisée par un nuage d'électrons libres et qui caractérise l'aspect métallique des liaisons.

Tableau 3.7 Charges partielles du cuivre.

Charge partielle	Cu ( volume)
<u>A l'intérieur des sphères atomiques</u>	
Cœur	12.0
Valence :	
s	0.5166
p	6.4552
d	9.2970
f	0.0256
$Q_{cristal}^{Cu}$ totale	28.303458
$Q_{atomique}^{Cu}$ charge superposée	28.303341
$Q_{cristal}^{Cu} - Q_{atomique}^{Cu}$	0.000117
<u>A l'extérieur des sphères atomiques</u> (la région interstitielle)	
$Q_{cristal}^{Inters.}$ totale	0.6965
$Q_{atomique}^{Inters.}$ charge superposée	0.6966
$Q_{cristal}^{Inters.} - Q_{atomique}^{Inters.}$	-0.0001

L'étude entreprise dans cette partie nous a permis de déterminer les paramètres d'équilibre de la structure : volume, paramètre de maille, module de compressibilité, l'énergie de cohésion....

Nous avons également, calculé les propriétés électroniques telles que la structure de bande, la densité d'états, ainsi que la densité de charges. Ces résultats ont été obtenus en utilisant la méthode LAPW avec prise en compte des orbitales locales. Le terme échange -corrélacion a été traité dans le cadre des deux approximations LDA et GGA.

L'analyse des résultats et leurs comparaisons avec ceux obtenus dans la littérature confirme la sous estimation du volume d'équilibre par la LDA, et l'effet correctif de la GGA avec une légère surestimation par rapport à la valeur expérimentale.

L'étude de la structure électronique révèle la dominance du caractère 'd' des électrons de valence, l'électron 's' constitue la liaison métallique.

Cette démarche peut être considérée comme une étape de validation de la méthode et un point de départ pour l'étude des surfaces et des interfaces.

# **Chapitre IV**

## **Etude de surfaces du cuivre**

### IV.1 Propriétés structurales des surfaces propres (111) et (001) du cuivre

La surface d'un solide cristallin est généralement définie comme étant la région qui s'étale de 5 à 15 Å de part et d'autre du dernier plan d'atomes. Généralement au-delà de trois plans sous la surface du métal, la plupart des propriétés sont indépendantes de la proximité de cette surface.

Une surface est le siège de phénomènes spécifiques : relaxation de la structure et reconstruction, présence de défauts nouveaux tels que les marches, adsorption d'atomes d'impuretés en des sites préférentiels,...

La surface peut être considérée comme idéalement **propre** ou recouverte d'atomes étrangers déposés en surface (adsorption) ou incorporés à la surface (substitution).

Dans le cas d'une surface propre, l'arrangement des atomes reproduit celui du volume cristallin, à l'exception de la distance interplanaire qui varie pour les dernières couches près de la surface supérieure. Ce phénomène est appelé « relaxation multicouches ». Lors de la relaxation, les atomes du même plan de surface conservent leur structure d'origine (dans le volume), seul change la distance entre ces atomes et ceux du massif.

La structure de la surface est en général bipériodique, cela veut dire que la structure est périodique dans deux dimensions uniquement.

Dans notre cas, nous avons étudié les surfaces propres (111) et (001) du cuivre telles que schématisées dans les figures 4.1 et 4.3. Les plans (111) de haute densité dans la structure cubique à faces centrées sont représentés dans la Figure 4.1. Ils correspondent aux plans A, B et C obtenus en empilant les sphères atomiques (voir Figure 4.2). Il faut remarquer que chaque plan compact a deux types de sites où l'on peut placer une sphère ( Figure 4.2). La structure CFC est obtenue en plaçant une couche de sphères sur l'un des sites possibles et la couche suivante sur l'autre site, on parle d'empilement ABCABC.

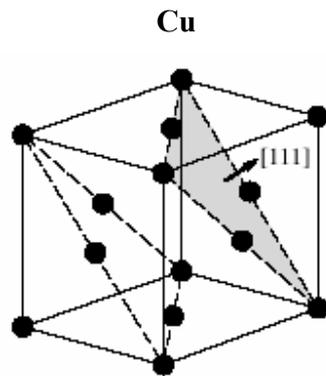


Figure 4.1 – La structure C.F.C, les plans compacts (111) sont indiqués par les lignes en traits.

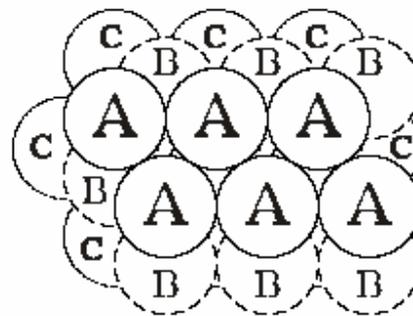


Figure 4.2 – Les couches compactes de la structure C.F.C. avec l'empilement ABC.

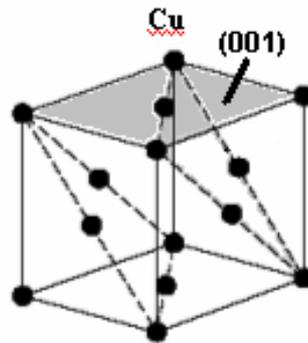


Figure 4.3 – La structure C.F.C., le plan (001) est indiqué en gris.

### IV.1.1 Energie de surface

Dans ce travail, le calcul de chaque surface est représenté par un modèle dit **''supercell''**. Il consiste à briser la périodicité du cristal en introduisant le vide selon une direction (z, par exemple). Cela produit une cellule composée d'une succession de multicouches et de régions de vide répétées infiniment dans la direction z. La figure 4.4. Illustre l'approche du modèle supercell adoptée pour nos calculs. Il est important de vérifier que le vide est suffisamment grand pour éviter l'interaction entre deux couches successives. Cependant, il faut aussi veiller à ce que l'épaisseur des multicouches soit conséquente de façon à négliger l'interaction entre les deux faces du bloc multicouches.

Dans une première étape dans l'étude des surfaces, nous avons effectués une série de calculs, en utilisant l'approximation GGA, afin de déterminer la structure relaxée, l'énergie de surface, ainsi que les propriétés électroniques des surfaces.

Les principaux paramètres utilisés dans les calculs sont regroupés dans le tableau 4.1.

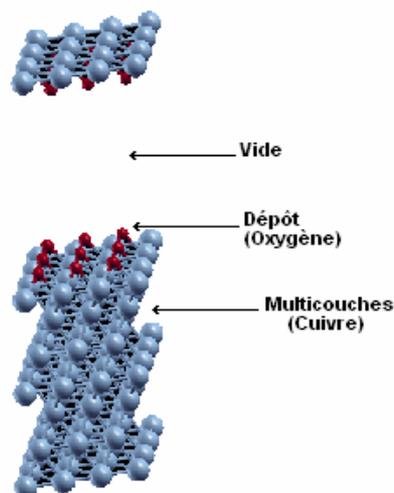


Figure 4.4 – Illustration de l'approche du modèle supercell.

Les paramètres utilisés dans les calculs de surface sont résumés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1- Paramètres de calculs des surfaces propres.

Paramètre	Surface propre Cu(111)	Surface propre Cu (001)
$R_{mt}$ (bohr)	2.20	2.0
$l_{max}^{wf}$	12	12
$l_{max}^{pot}$	4	4
$E_{wf}^{max}$ (Ry)	16.7	16
$E_{pot}^{max}$ (Ry)	169	169
k-points irréductible pour la maille p(1x1)	20	20
k-points irréductible pour la maille p(2x2)	10	
k-points irréductible pour la maille p(1x2)	8	

L'énergie de surface définie comme étant l'énergie nécessaire à la création d'une surface est calculée en utilisant la formule suivante [32] :

$$\gamma = \frac{1}{2A} \left( E_{tot}^{slab} (N_{Cu}) - N_{Cu} \cdot E_{tot}^{bulk} \right) \quad (4.1)$$

où,  $E_{tot}^{slab}$  et  $E_{tot}^{bulk}$  représentent les énergies totales de la surface propre (composée de  $N_{Cu}$  atomes de cuivre) et celle du cuivre massif respectivement. Le facteur (1/2) pour tenir en compte que le système est composé de deux surfaces équivalentes (figure 4.4). Les calculs donnent les énergies de surface suivantes, pour Cu(111)  $\gamma = 1.35 \text{ J/m}^2$  et Cu(001)  $\gamma = 1.49 \text{ J/m}^2$ .

### IV.1.2 Relaxation des surfaces

Le phénomène de relaxation atomique à la surface du cristal conduit au déplacement des plans atomiques externes vers l'intérieur ou vers l'extérieur de l'interface surface-vide, d'où la diminution ou l'augmentation de la distance inter plans.

Dans la plus part des métaux, quand la surface se forme, les atomes de la couche externe se déplacent vers l'intérieur du volume cristallin, minimisant ainsi la distance inter couches,  $d_{ij}$ , et la couche suivante se relaxe dans la direction opposée, d'où l'augmentation de la distance inter couches internes. Dans le cas des plans (111) et (001) du cuivre, les distances entre les plans successifs des surfaces rigides (non relaxées) sont respectivement,  $d_b = a_0/\sqrt{3}$  et  $d_b = a_0/2$  ( $a_0$  étant le paramètre de maille d'équilibre). Les variations des distances inter plans sont données (en %) par l'expression suivante[32]:

$$\Delta d_{ij} = \frac{[(d_{ij} - d_b) \times 100]}{d_b} \quad (4.2)$$

où  $d_{ij}$  est la distance entre les plans consécutifs  $i$  et  $j$  ( voir figure 4.5 ).

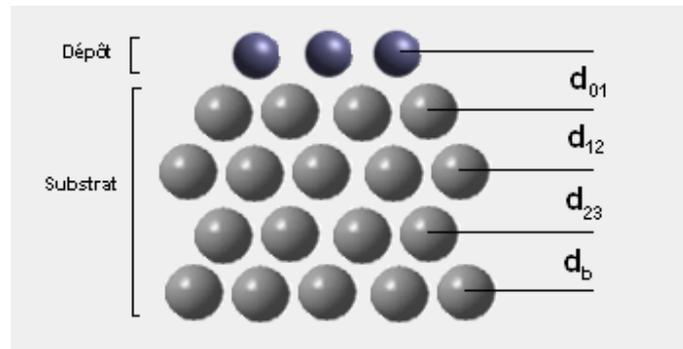


Figure 4.5 - Schéma de profil montrant les distances entre les atomes des différents plans d'un dépôt monocouche sur un substrat composé de sept (07) couches,  $d_b$  représente la distance entre plans du substrat rigide.

Pour la surface propre Cu(111), les calculs ont donné une faible contraction des deux premières couches  $\Delta d_{12} = -0.2\%$ , et la distance entre la deuxième et la troisième couches montre une légère expansion égale à  $\Delta d_{23} = +0.09\%$ , sachant que la distance inter plans Cu-Cu rigide est égale  $d_b = 2.097 \text{ \AA}$ .

De même pour la surface Cu(001), nous avons trouvé  $\Delta d_{12} = -3.02\%$  et  $\Delta d_{23} = +1.48\%$  avec une distance rigide  $d_b = 1.815 \text{ \AA}$ . Nos résultats ont été comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentaux dans les tableaux 4.2 et 4.3. Expérimentalement, les positions des atomes d'une surface d'un solide sont déterminées avec précision, par la méthode de la diffraction des électrons à faibles énergies (Low Energy Electron Diffraction LEED), plusieurs travaux concernant les surfaces propres Cu(111) et Cu(001), montrent un bon accord avec nos résultats.

### IV.1.3 Fonction de travail

La fonction de travail (travail de sortie)  $\Phi$  d'une surface d'un cristal représente l'énergie minimale nécessaire pour arracher un électron du cristal hors de sa surface. Elle est définie comme étant la différence de l'énergie potentielle de l'électron entre le niveau du vide et le niveau de Fermi. La fonction de travail (en eV) est donnée donc par :

$$\Phi = E_{vide} - E_{Fermi} \quad (4.3)$$

Il est évident que la fonction de travail  $\Phi$  dépend de la barrière dipolaire à la surface dont l'électron doit franchir pour s'évader du solide mais elle dépend aussi de la terminaison de la surface. Cela est traduit par les valeurs calculées pour les deux surfaces du cuivre. La valeur de la fonction de travail pour Cu(111) est  $\Phi=4.85$  eV, alors que  $\Phi=4.21$  eV pour Cu(001). Les résultats expérimentaux obtenus par photoémission donnent  $\Phi=4.98$  eV [60],  $\Phi=4.94$  eV [73], pour Cu(111) et  $\Phi=4.59$  eV [60] pour Cu(001). Nos résultats semblent être en bon accord avec les résultats expérimentaux ainsi qu'avec d'autres résultats théoriques groupés dans les tableaux 4.2, 4.3

Tableau 4.2 Résultats des calculs pour la surface propre Cu(111)

	Energie de surface $\gamma(J/m^2)$	Relaxation de surface		Fonction de travail $\Phi$ (eV)
		$\Delta d_{12}(\%)$	$\Delta d_{23}(\%)$	
Notre travail :				
GGA	1.357	-0.2	+0.09	4.85
LDA	1.077	-0.09	+0.05	5.09
Autres Résultats :				
GGA	1.32 <sup>[1]</sup> , 1.30 <sup>[74]</sup>	-1.0 <sup>[1]</sup> , -0.9 <sup>[74]</sup>	+0.1 <sup>[1]</sup> , -0.3 <sup>[74]</sup>	4.76 <sup>[1]</sup>
LDA	1.94 <sup>[75]</sup>	-3.1 <sup>[75]</sup> , -1.4 <sup>[76]</sup> -2.48 <sup>[77]</sup>	+1.6 <sup>[75]</sup> , -0.04 <sup>[76]</sup> -0.04 <sup>[77]</sup>	5.10 <sup>[75]</sup>
Résultats Expérimentaux	1.79 <sup>[78]</sup> , 1.83 <sup>[73]</sup>	-0.7± 0.5 <sup>[79]</sup> -0.3± 0.5 <sup>[80]</sup>		4.94 <sup>[73]</sup> , 4.98 <sup>[60]</sup>

Tableau 4.3 Résultats des calculs pour la surface propre Cu(001)

	Energie de surface $\gamma$ (J/m <sup>2</sup> )	Relaxation de surface		Fonction de travail $\Phi$ (eV)
		$\Delta d_{12}$ (%)	$\Delta d_{23}$ (%)	
Notre travail : GGA	1.498	-3.02	+1.48	4.21
Autres résultats théoriques.	1.99 <sup>[67]</sup> (LDA)	-3.7 <sup>[74]</sup>	+1.7 <sup>[74]</sup>	4.78 <sup>[67]</sup> (LDA)
	1.55 <sup>[67]</sup> (GGA)	-3.01 <sup>[67]</sup> (LDA)		
	1.45 <sup>[74]</sup> (GGA)	-1.4 <sup>[76]</sup> , -3.79 <sup>[77]</sup> -2.6 <sup>[74]</sup> (GGA)	-0.3 <sup>[76]</sup> , -0.54 <sup>[77]</sup> +1.50 <sup>[74]</sup> (GGA)	
Résultats expérimentaux.	1.79 <sup>[78]</sup>	-1.1 <sup>[81]</sup> , -2.1 <sup>[82]</sup>	+1.7 <sup>[81]</sup> , +0.45 <sup>[82]</sup>	4.59 <sup>[60]</sup>
		-1.1±0.4 <sup>[84]</sup>	+1.7±0.6 <sup>[84]</sup>	4.59±0.05 <sup>[86]</sup>
		-1.2 <sup>[84]</sup> , -2.4 <sup>[85]</sup>	+0.9 <sup>[84]</sup>	4.76 <sup>[87]</sup>
		-2.1 <sup>[89]</sup>	0.4 <sup>[89]</sup>	+4.77±0.05 <sup>[88]</sup>

## IV.2 Propriétés électroniques des surfaces propres (111) et (001) du cuivre

### IV.2.1 Propriétés électroniques du Cu(111)

La structure électronique à la surface des solides est largement modifiée par rapport à celle du volume. Bien que la périodicité parallèlement à la surface soit conservée, celle qui lui est perpendiculaire est brisée. Cette coupure induit des modifications majeures sur les positions des bandes d'énergie au voisinage des atomes de surface et donne lieu à l'apparition de nouvelles structures de surfaces.

Le suivi des modifications associées aux surfaces peut être commencé par l'évolution du potentiel au voisinage de la surface.

#### IV.2.1.1 Potentiel au voisinage du plan Cu(111)

Le profil du potentiel coulombien le long d'une direction perpendiculaire au plan (111) de la structure du cuivre illustré sur la figure 4.6.

Il est clair que le potentiel coulombien peut être approximé comme une succession des puits quantiques localisés au voisinage des noyaux atomiques. Les structures sur les sommets des barrières sont liées aux perturbations inter-atomiques.

La fonction de travail est visible sur la figure ci-dessus.

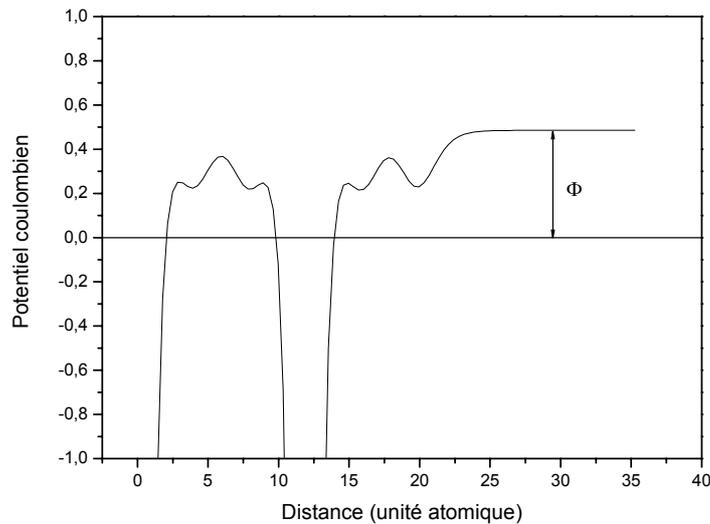


Figure 4.6 – Variation du potentiel coulombien le long d'une direction perpendiculaire à surface propre Cu(111).

#### IV.2.1.2 Structure de bandes Cu(111)

La figure 4.7 illustre la projection de la première zone de Brillouin suivant le plan (111), ainsi que le chemin parcouru dans cette zone pour l'étude de la structure de bandes. Il est important de noter que notre choix s'est fixé dans les régions de Brillouin où les structures de bandes risquent d'être modifiées sous l'effet de la surface.

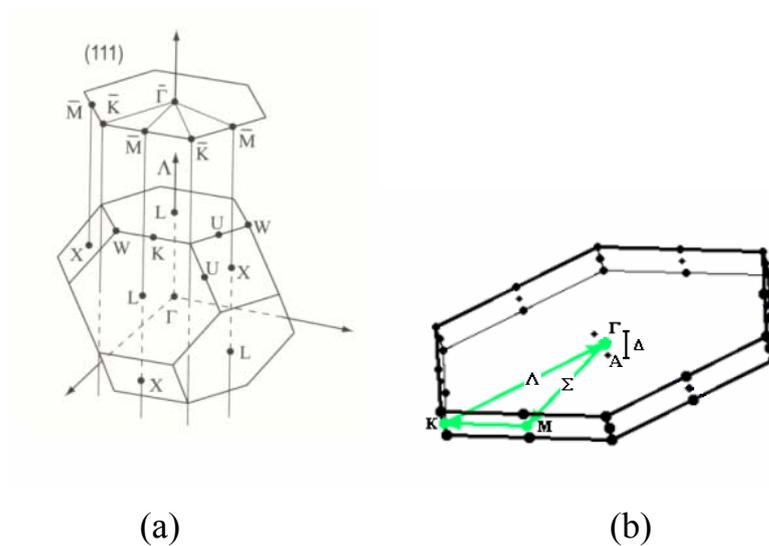


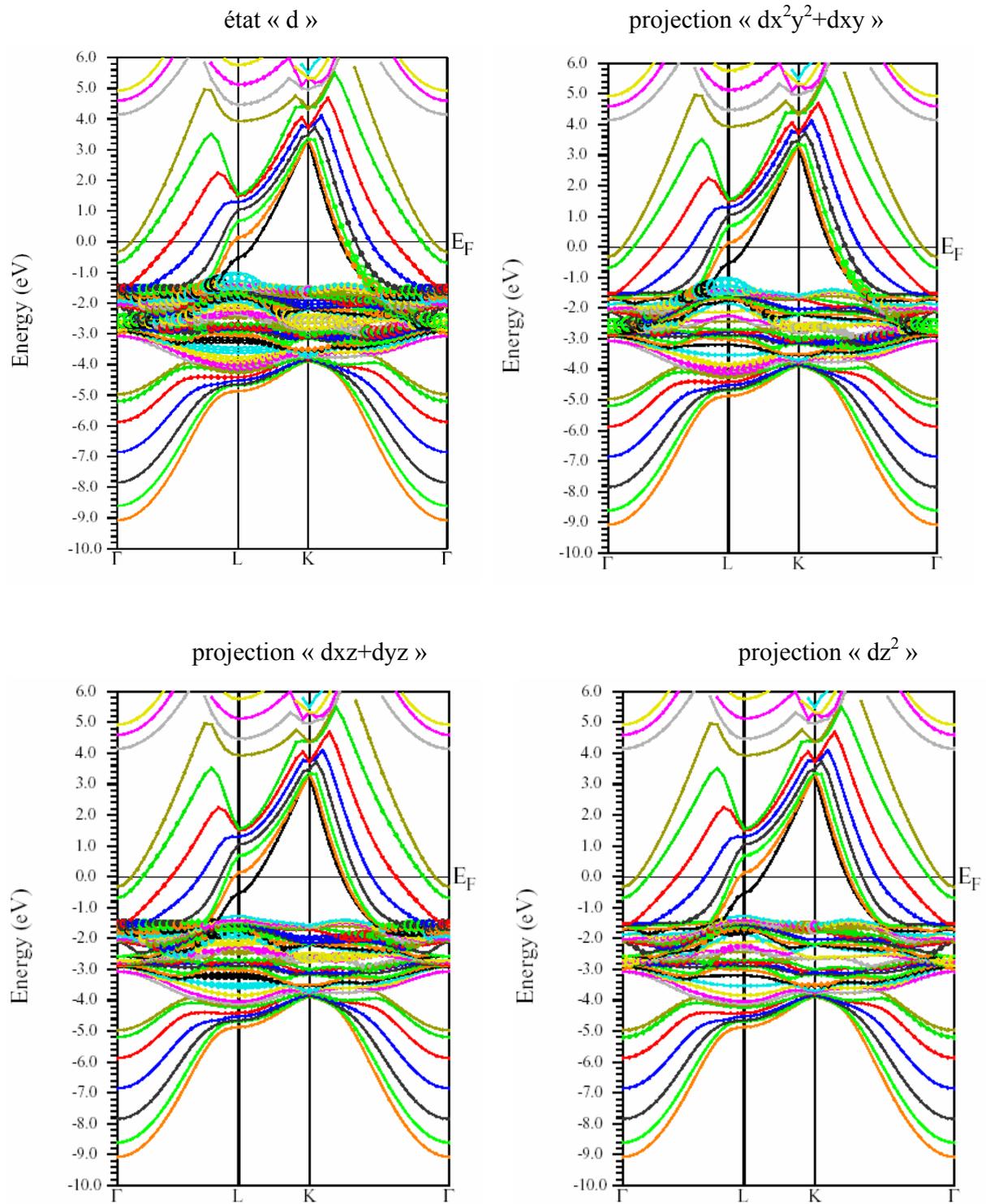
Figure 4.7 – (a) Projection de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin suivant le plan (111); (b) Le chemin suivi dans la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin pour l'étude de la structure de bandes.

Les structures de bandes de la surface propre (111) ont été calculées en utilisant l'approximation GGA dans le potentiel d'échange et de corrélation.

La figure 4.8 montre les différentes contributions à ces bandes suivant les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

La comparaison de cette figure avec celle qui représente la structure de bandes du volume du cuivre, à la figure 3.10, montre clairement la modification de ces structures à travers l'apparitions de nouvelles bandes aux voisinage du niveau de Fermi. Ces nouvelles structures du type électrons libres peuvent être interpréter comme des niveaux de Tamm associées à l'apparition d'un dipôle électrique au voisinage de la surface [93,94].

Sur la figure 4.8 la dominance des contributions de chaque état électronique à la structure de bande totale est illustrée par la grandeur des cercles.



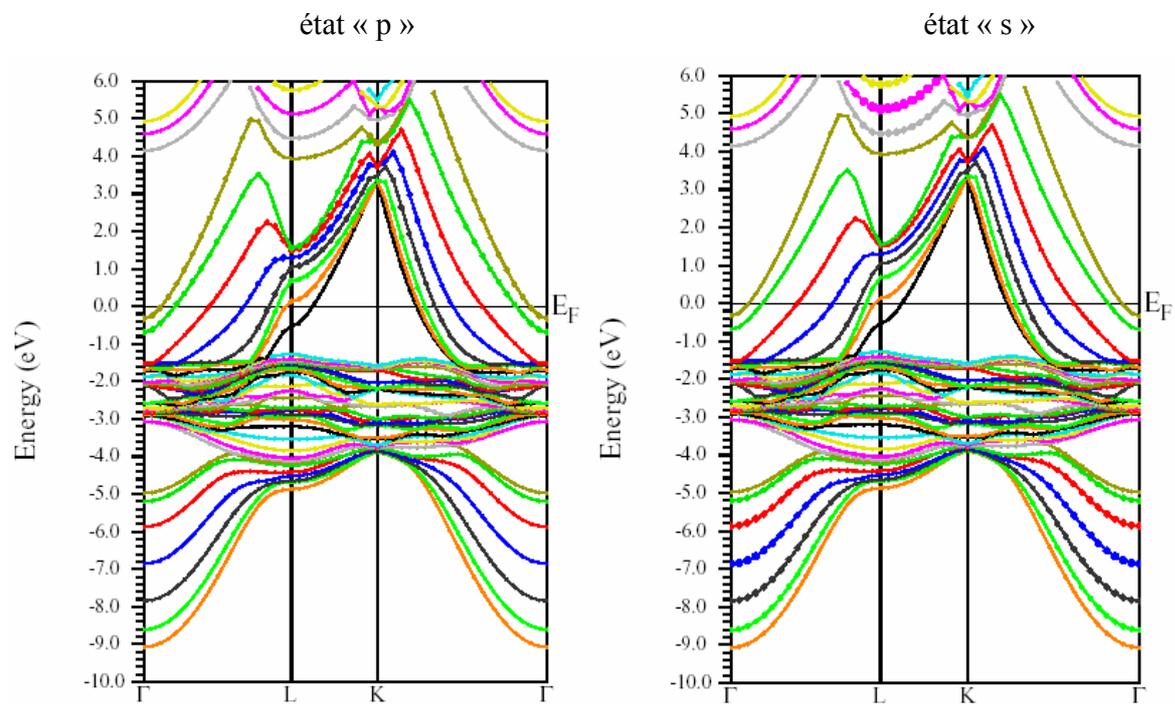


Figure 4.8 Structure de bandes de la surface propre (111) du cuivre et ses projections.

#### IV.2.1.3 Les densités d'états (DOS) sur la surface propre (111)

Pour étudier les changements dans la densité d'états (DOS) à la surface, nous avons tracé les densités d'états totales en volume du cuivre massif et celles associées aux atomes de la couche externe de surface pour Cu(111). La figure 4.9 révèle un resserrement du DOS associé aux états de surfaces par rapport à celle du massif, ainsi qu'un décalage de la structure vers les hautes énergies. Cet effet peut être expliqué par le fait qu'à la surface le nombre de coordination des atomes est réduit (par la rupture des liaisons) comparé à celui des atomes du volume et qu'afin de maintenir la neutralité des charges à la surface ce ci conduit au déplacement du centre de la bande vers les hautes énergies

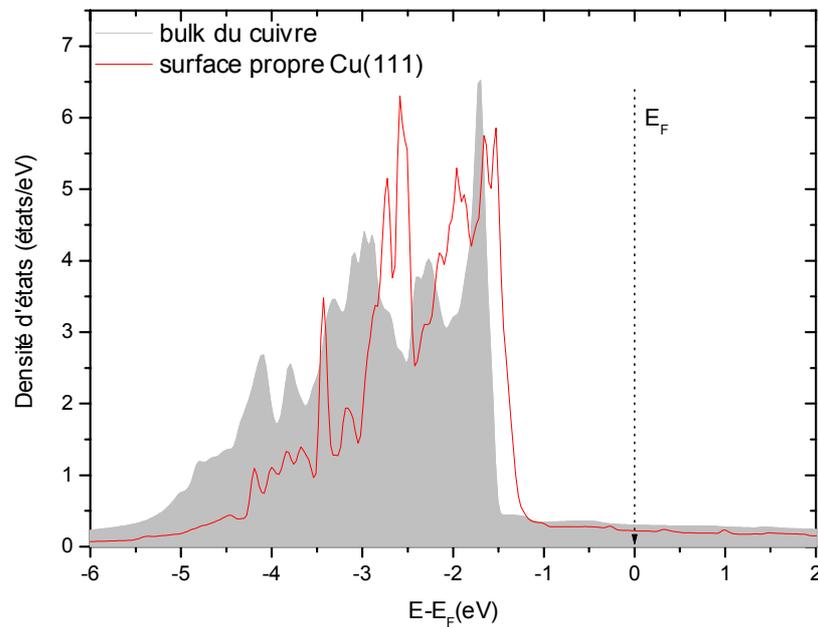


Figure 4.9 - Densités d'états totales en volume du cuivre (zone grise) et des atomes de la surface propre du Cu(111) (ligne rouge).

#### IV.2.1.4 Analyse de la charge partielle de la surface propre (111) du cuivre

##### IV.2.1.4.1 Densité de charges totale et différentielle au voisinage la surface (111)

La figure 4.10 donne les contours d'isodensités de charges totales et différentielles au voisinage de la surface propre du Cu(111). Il est clair qu'à travers cette figure on remarque la perturbation de la densité de charge au voisinage cette surface, par contre loin de la surface le caractère métallique est visible, avec une concentration électronique autour des noyaux.

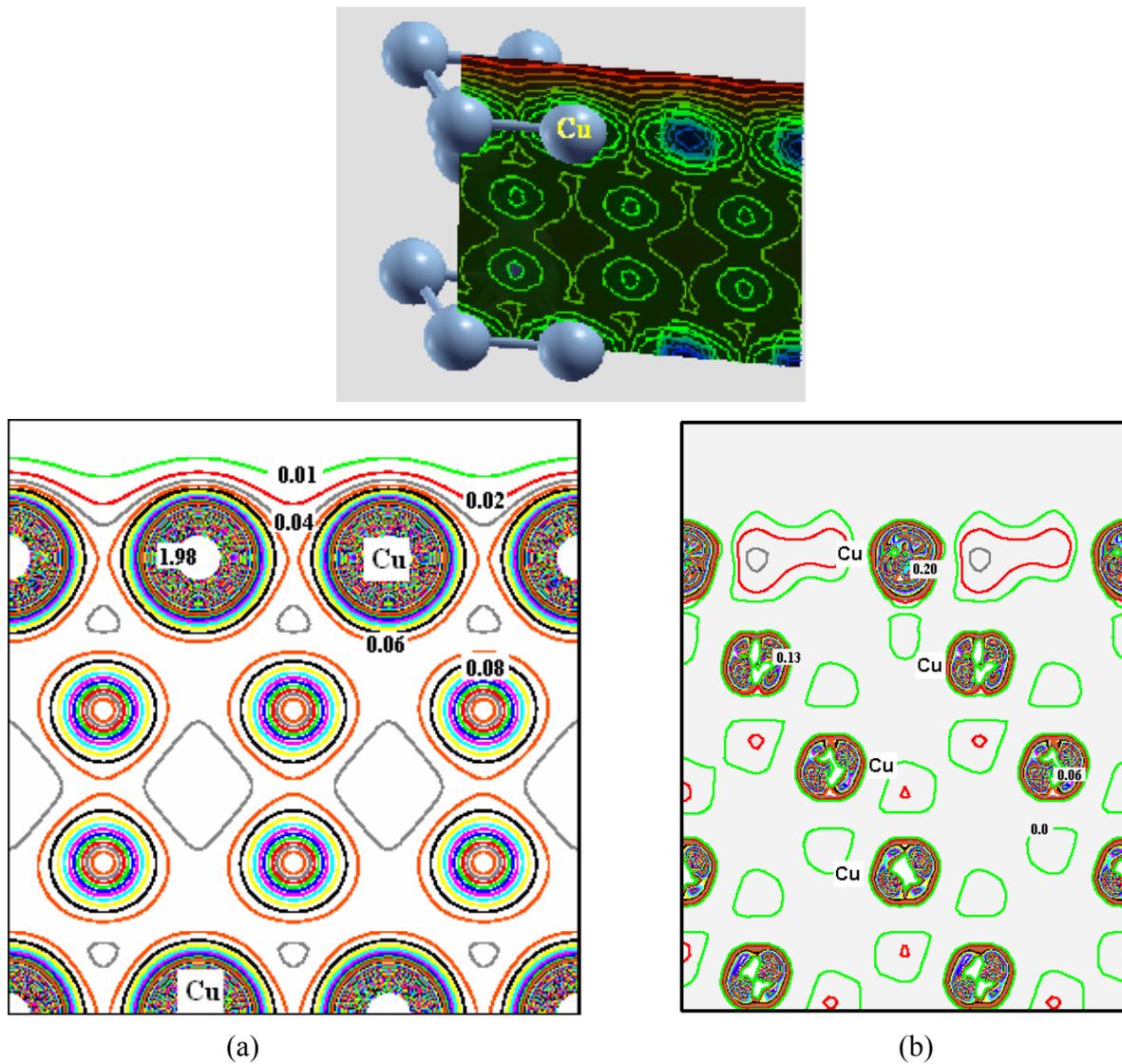


Figure 4.10 - Contours d'isodensités de charges totale (a) et différentielles (b) au voisinage de la surface propre du Cu(111)

L'évolution des profils des densités de charges dans le plan (111) le long de la direction [001] est donnée dans (la figure 4.10 bis). On remarque le caractère métallique est conservé à la surface de la structure.

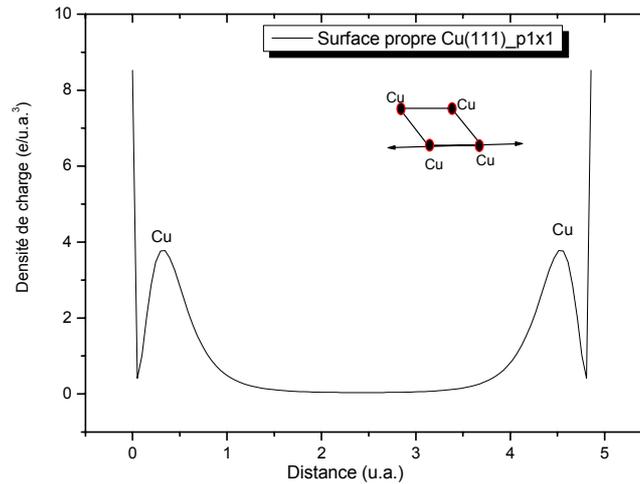


Figure 4.10 bis – Evolution de la densité de charge sur la surface Cu(111) le long de la direction indiquée sur la figure.

#### IV.2.1.4.2 Analyse des charges partielles à la surface propre Cu (111)

Les résultats de l'analyse des répartitions des charges dans la sphère atomique, ainsi que dans la région interstitielle sont regroupés dans le tableau 4.4. La comparaison de ces résultats avec ceux en volume du cuivre du tableau 3.7 montre un transfert de charge entre les orbitales à la surface avec une conservation de la charge totale à la surface.

Tableau 4.4 Charges partielles de la surface propre Cu(111)

Charge partielle	Cu (111)
<u>A l'intérieur des sphères atomiques</u>	
Cœur	12.0
Valence :	
s	0.3475
p	6.1866
d	8.9991
f	0.0066
$Q_{cristal}^{Cu}$ totale	27.5415
$Q_{atomique}^{Cu}$ charge superposée	27.5402
$Q_{cristal}^{Cu} - Q_{atomique}^{Cu}$	0.0013
<u>A l'extérieur des sphères atomiques</u> (la région interstitielle)	
$Q_{cristal}^{Inters.}$ totale	9.9984
$Q_{atomique}^{Inters.}$ charge superposée	10.0057
$Q_{cristal}^{Inters.} - Q_{atomique}^{Inters.}$	-0.0073

#### IV.2.1.4.3 Transfert de charges à la surface Cu(111)

L'analyse du transfert de charges à la surface Cu(111) est regroupée dans le tableau 4.5.

Le transfert de charge s'effectue principalement entre les orbitales s et p d'où une hybridation de ces orbitales.

Tableau 4.5 Transfert de charges dans les surfaces propres Cu(111)

Energie	Orbitales	
		-1.43752 eV
Sphère-Cu	s	1.83669
	p	5.95433
	p <sub>xy</sub>	0.0
	p <sub>z2</sub>	0.00157
	d	0.00157
	d <sub>z2</sub>	0.0005
	d <sub>-XYX2Y2</sub>	0.0001
	d <sub>-XZYZ</sub>	0.00109

## IV.2.2 Propriétés électroniques du Cu(001)

### IV.2.2.1 Potentiel au voisinage du plan Cu(001)

Le profil du potentiel coulombien le long d'une direction perpendiculaire au plan (001) de la structure du cuivre illustré sur la figure 4.11.

Il est clair que le potentiel coulombien peut être approximé comme une succession des puits quantiques localisés au voisinage des noyaux atomiques. La variation du profil du potentiel est plus lisse que celle perpendiculaire au plan (111). Ceci peut s'expliquer par le faible encombrement stérique dans ce plan par comparaison au plan de haute densité (111).

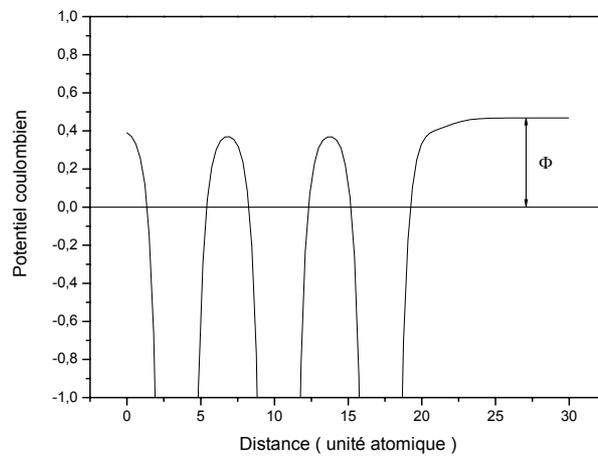


Figure 4.11 – Variation du potentiel coulombien le long d'une direction perpendiculaire à surface propre Cu(001).

#### IV.2.2.2 Structure de bandes Cu(001)

La figure 4.12 illustre la projection de la première zone de Brillouin suivant le plan (001), ainsi que le chemin parcouru dans cette projection pour l'étude de la structure de bandes. Il est important de noter que notre choix s'est fixé dans les régions de Brillouin où les structures de bandes risquent d'être modifiées sous l'effet de la surface.

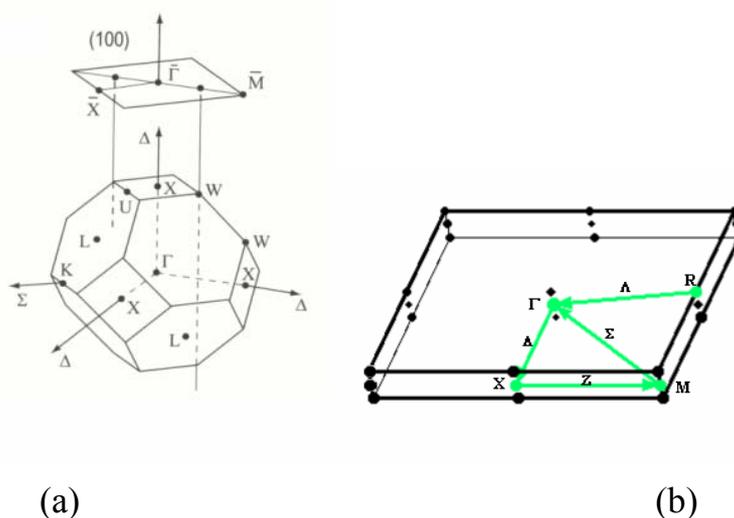


Figure 4.12 – (a) Projection de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin suivant le plan (001);  
 (b) Le chemin suivi dans la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin pour l'étude de la structure de bandes.

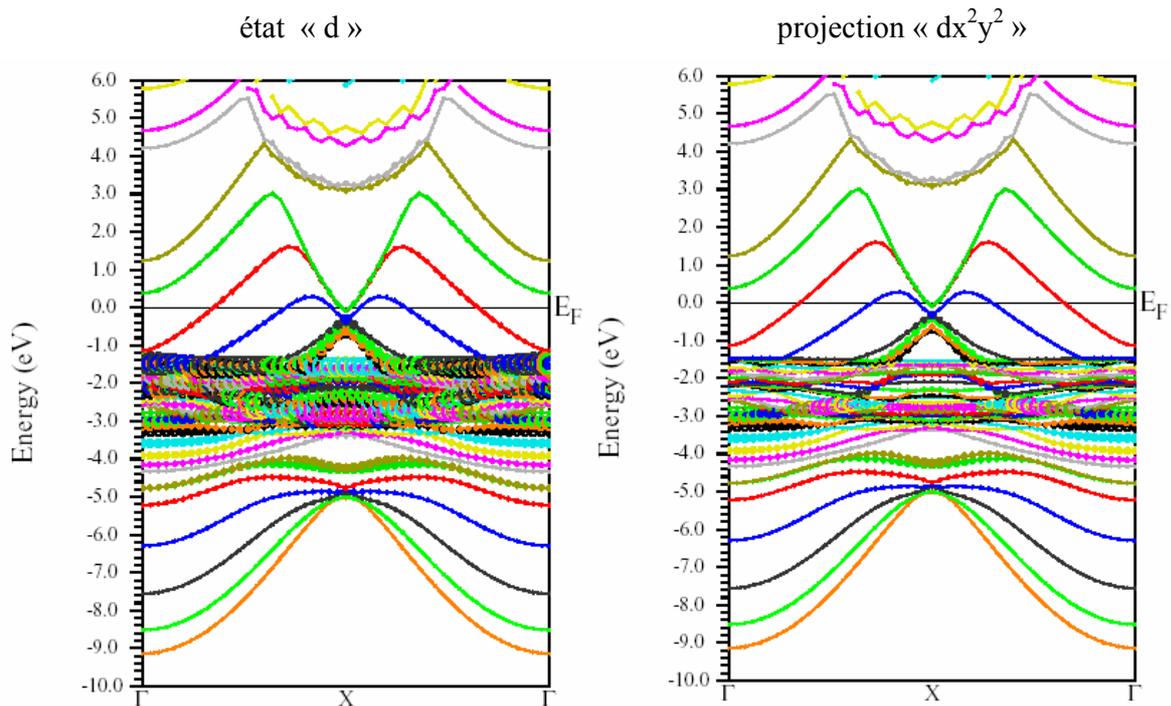
Les structures de bandes de la surface propre (001) ont été calculées en utilisant l'approximation GGA dans le potentiel d'échange et de corrélation.

La figure 4.13 montre les différentes contributions à ces bandes suivant les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

La comparaison de cette figure avec celle qui représente la structure de bandes du volume du cuivre, à la figure 3.10, montre clairement la modification de ces structures à travers l'apparitions de nouvelles bandes aux voisinage du niveau de Fermi. Ces nouvelles structures du type électrons libres peuvent être interpréter comme des niveaux de Tamm associées à l'apparition d'un dipôle électrique au voisinage de la surface [93]

Sur la figure 4.13 la dominance des contributions de chaque état électronique à la structure de bande totale est illustrée par la grandeur des cercles.

Le caractère « d » des structures de bandes est très faiblement dispersé et est localisé juste au dessous du niveau de Fermi. Le caractère « s » des bandes présente une grande dispersion du type électrons libre et se situ loin du niveau de Fermi.



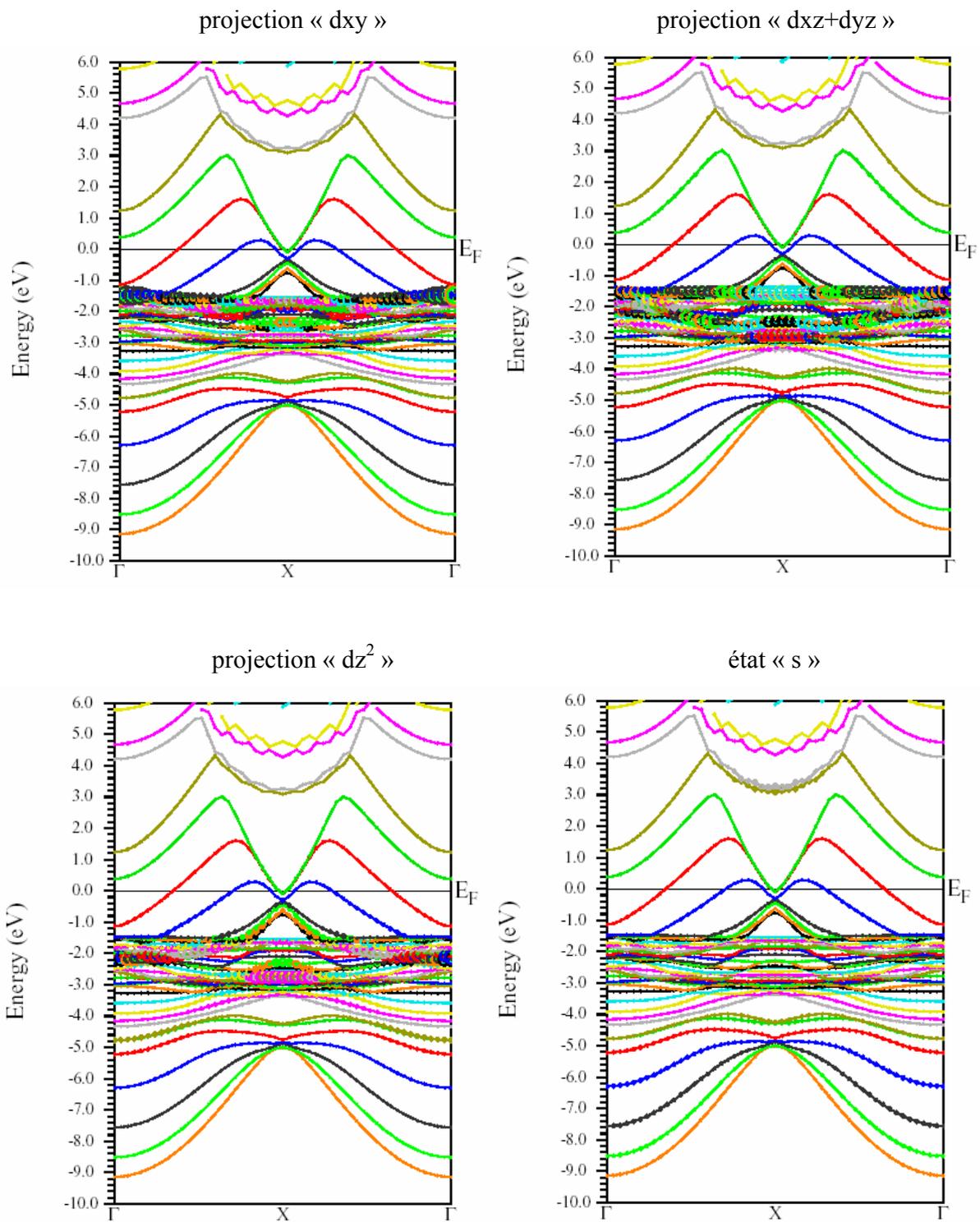


Figure 4.13 Structure de bandes de la surface propre (001) du cuivre et ses projections.

### IV.2.2.3 Les densités d'états (DOS) sur la surface Cu(001)

Sachant que la densité d'états (DOS) des atomes de la surface Cu(001) est composée principalement des états « d ». L'analyse du graphe donné par la figure 4.14, montre un resserrement de la bande « d » de la surface par rapport à celle du volume. L'aspect plus lisse du Dos en comparaison avec celui de la surface (111) peut être interprété comme lié à la perturbation de structure par rapport à la surface de haute densité (111). La position du niveau de Fermi dans le DOS confirme le caractère métallique de système.

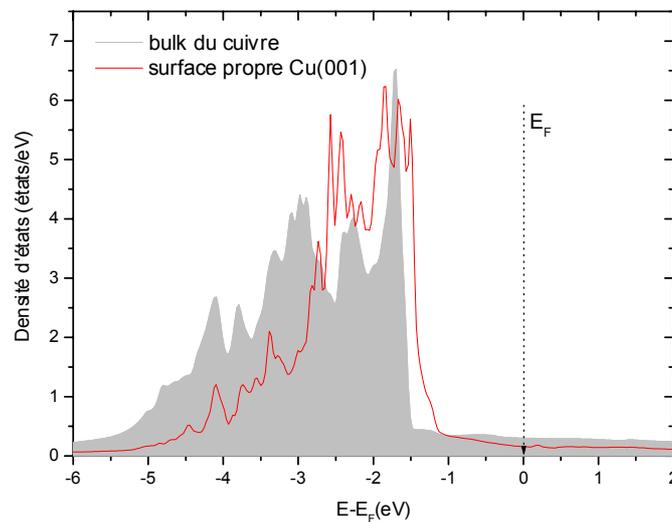


Figure 4.14 - Densités d'états totales du massif du cuivre (zone grise )  
et des atomes de la surface propre du Cu(001) (ligne rouge).

### IV.2.2.4 Analyse de la charge totale et partielle de la surface propre (001) du cuivre

#### IV.2.2.4.1 Densité de charges totale et différentielle au voisinage la surface Cu(001)

La figure 4.15 donne les contours d'isodensités de charges totales et différentielles au voisinage de la surface propre du Cu(001). Il est clair qu'à travers cette figure on remarque la perturbation de la densité de charge au voisinage cette surface, par contre loin de la surface le caractère métallique est visible, avec une concentration électronique autour des noyaux.

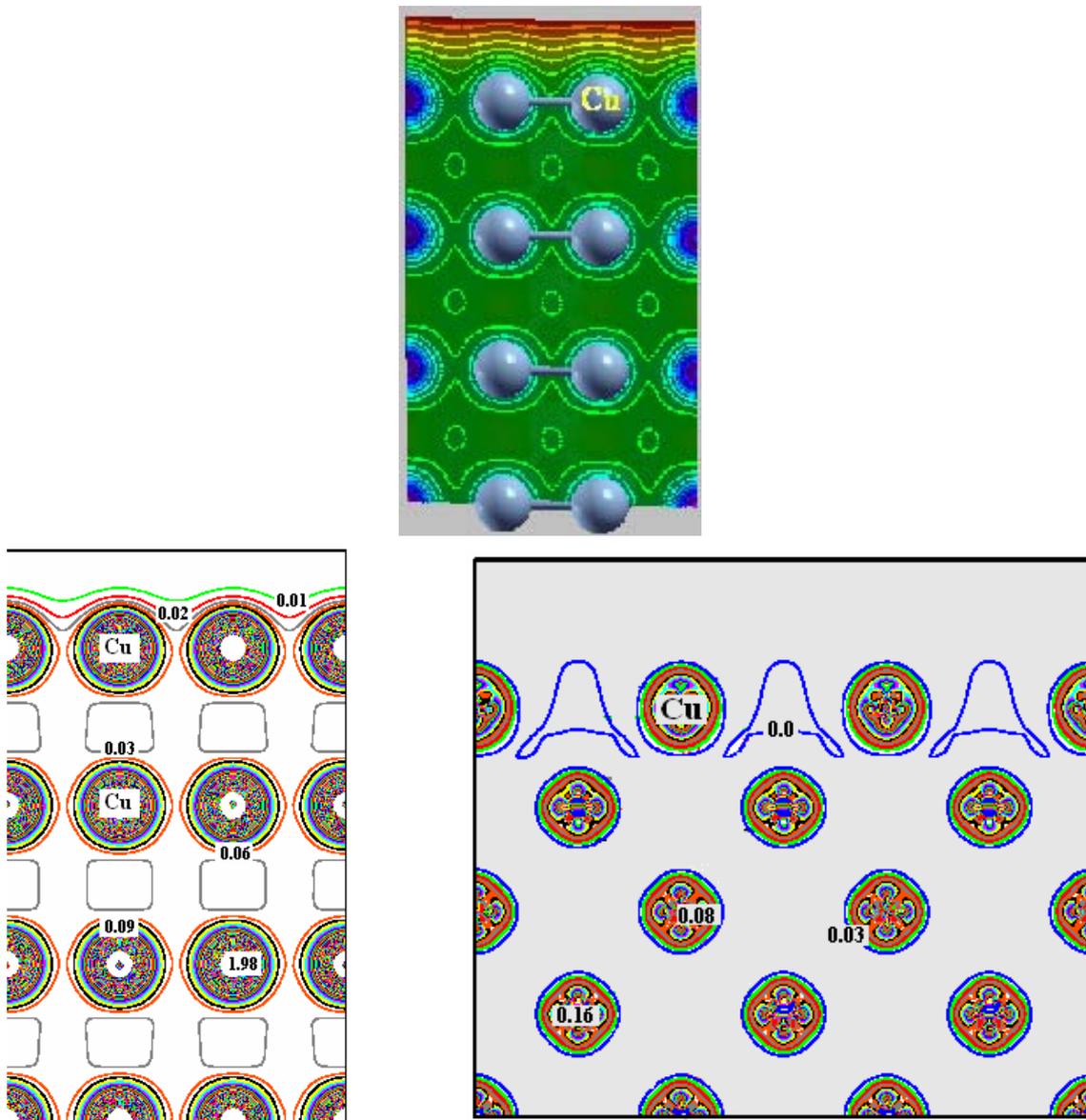


Figure 4.15 Contours d'isodensités de charges totale (a) et différentielles (b) au voisinage de la surface propre du Cu(001)

L'évolution des profils des densités de charges dans le plan (001) le long de la direction [011] est donnée dans la figure 4.16. On remarque le caractère métallique est conservé à la surface de la structure.

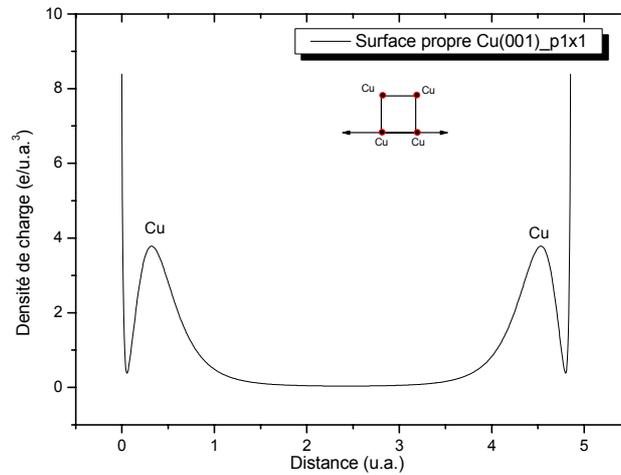


Figure 4.16 - Evolution de la densité de charge sur la surface Cu(001) le long de la direction indiquée sur la figure.

#### IV.2.2.4.2 Analyse des charges partielles à la surface propre Cu (001)

Les résultats de l'analyse des répartitions des charges dans la sphère atomique, ainsi que dans la région interstitielle sont regroupés dans le tableau 4.6. La comparaison de ces résultats avec ceux de la surface (111) du cuivre du tableau 4.4 montre un transfert de charges inter-sphères plus important pour cette surface avec une conservation de la charge totale à la surface.

Tableau 4.6 Charges partielles de la surface propre Cu(001)

Charge partielle	Cu (001)
<u>A l'intérieur des sphères atomiques</u>	
Cœur	12.0
Valence :	
s	0.2903
p	6.1288
d	8.9043
f	0.0043
$Q_{cristal}^{Cu}$ totale	27.3288
$Q_{atomique}^{Cu}$ charge superposée	27.3273
$Q_{cristal}^{Cu} - Q_{atomique}^{Cu}$	0.0015
<u>A l'extérieur des sphères atomiques</u>	
(la région interstitielle)	
$Q_{cristal}^{Inters.}$ totale	11.6019
$Q_{atomique}^{Inters.}$ charge superposée	11.6115
$Q_{cristal}^{Inters.} - Q_{atomique}^{Inters.}$	-0.0096

#### IV.2.2.4.3 Transfert de charges à la surface Cu(001)

L'analyse du transfert de charges à la surface Cu(111) est regroupée dans le tableau 4.7.

Le transfert de charge s'effectue principalement entre les orbitales s et p d'où une hybridation de ces orbitales.

### IV.3 Propriétés structurales et électroniques de l'adsorption de l'oxygène sur les surfaces (111) et (001) du cuivre

#### IV.3.1 Détermination du site le plus favorable pour l'adsorption

L'étude de l'adsorption de l'oxygène sur les surfaces propres du cuivre (111) et (001) est modélisée par le dépôt d'une monocouche (monolayer) 'ML' d'atomes d'oxygène sur la surface considérée. Cette étude nécessite la connaissance des sites possibles à recevoir les atomes d'oxygène. Ces sites sont catégorisés comme suit :

- Au dessus des atomes du cuivre « Top »;
- Entre deux atomes de cuivre « Pont »;
- Cavité entre trois atomes de cuivre, selon l'arrangement C.F.C (ABCABC...) ou hexagonal (H.C.P) (ABAB...).

Les figures 4.17 et 4.18 illustrent les positions possibles de ces sites dans les cas des surfaces Cu(111) et Cu(001) respectivement.

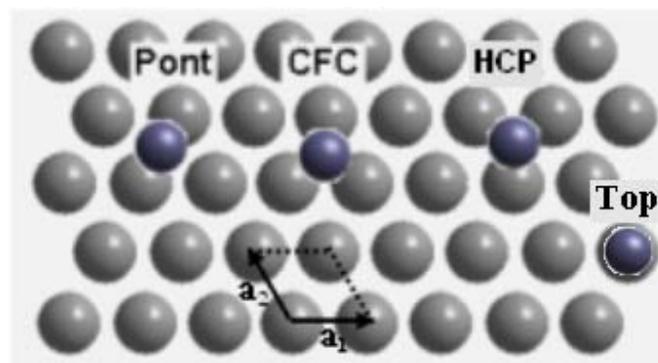


Figure 4.17- Les sites d'adsorption possibles sur la surface (111) de cuivre, la maille primitive (1x1) est présentée sur le schéma

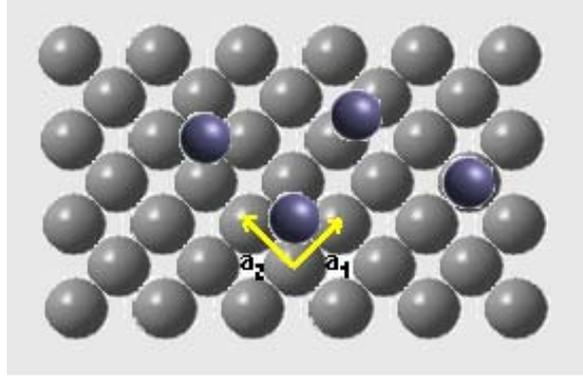


Figure 4.18- Les sites d'adsorption possibles sur la surface (001) de cuivre, la maille primitive (1x1) est présentée sur le schéma

Parmi les sites mentionnés, certains sont plus favorables à l'adhésion des atomes d'oxygène que d'autres, selon bien sûr leur énergie de liaison (Binding Energy).

Comme nous l'avons déjà cité, la surface est représentée par deux vecteurs unitaires, dans le cas de la surface (111), les deux vecteurs de base (1x1) forment soit un angle  $120^\circ$  ou  $60^\circ$  tel qu'indiqué sur la figure 4.17. Ces vecteurs de base sont liés aux paramètres d'équilibre de la maille C.F.C par l'équation :  $|a_1| = |a_2| = a_0^{cf}/\sqrt{2}$ .

Dans le cas de la surface (001) les deux vecteurs de base (1x1) sont orthogonaux. Ces vecteurs de base sont liés aux paramètres d'équilibre de la maille C.F.C par :  $|a_1| = |a_2| = a_0^{cf}/\sqrt{2}$ .

L'adsorption de l'oxygène sur le Cu(111) est étudié pour différents taux de couverture ( $\Theta$ ) allant de 0 jusqu'à 1 monocouche (ML). Il est à noter que 0 ML correspond à la surface propre de cuivre (pas de dépôt), alors que 1 ML signifie que la surface de cuivre est complètement recouverte par des atomes d'oxygène (c'est-à-dire, le nombre d'atomes d'oxygène est égal au nombre d'atomes du cuivre du plan de la surface en question).

L'énergie moyenne de liaison de l'oxygène, est calculée par la DFT selon l'équation[32] :

$$E_b(\theta) = -\frac{1}{N_0} \left( E_{O-Cu} - E_{Cu} - N_0 \left( \frac{1}{2} E_{O_2} \right) \right) \quad (4.4)$$

où :  $N_0$  est le nombre total des atomes d'oxygène considéré dans le dépôt,

$E_{O-Cu}$ ,  $E_{Cu}$ ,  $E_{O_2}$  sont l'énergie totale de la surface avec dépôt, l'énergie de la surface propre et l'énergie de la molécule isolée de l'oxygène, respectivement.

Les énergies de liaison calculées, à partir de l'équation 4.4, pour les différents sites considérés sont résumées dans le tableau 4.7.

L'analyse de ces résultats montre que l'oxygène s'adsorbe de préférentiellement dans les sites de coordinance élevée. D'après les résultats, il est aussi constaté que les sites C.F.C sont plus favorables que les sites H.C.P et cela pour les différents taux de revêtement étudiés. Le site « Top » (au dessus de l'atome du cuivre) a été testé pour 1 ML. L'analyse de son énergie de liaison montre que l'adsorption dans ce site est moins stable que les autres sites, avec une énergie de liaison négative (pour 1ML, énergétiquement parlant, il faut un apport d'énergie externe pour que ce type d'adsorption soit possible « endothermique »).

Tableau 4.7 - L'énergie de liaison (Binding Energy) (en eV/atome) est calculée pour le dépôt d'oxygène sur le cuivre, pour différents taux de revêtement. La différence en énergie de liaison ( $\Delta E$ ), est calculée par rapport à la valeur du site cfc.

Structure	$\Theta$	C.F.C	H.C.P ( $\Delta E$ )	Top ( $\Delta E$ )
(2x2)-O/Cu(111)	0.25 ML	1.152	0.766 (0.386)	-
(1x2)-O/Cu(111)	0.50 ML	1.081	1.053 (0.028)	-
(1x1)-O/Cu(111)	1.00 ML	0.587	0.543 (0.044)	-0.21 (0.797)

La stabilité de l'adsorption dans le site C.F.C par rapport aux autres sites, a été observée dans de nombreux travaux concernant quelques métaux de transition. En effet, les travaux de M. Todorava [32] sur l'oxydation du palladium, de M. V. Ganduglia [63] sur l'oxydation du Rhodium et de W. X. Li [62] sur l'argent, révèlent tous une préférence dans l'adsorption de l'oxygène sur les sites C.F.C.

Nous remarquons aussi que l'énergie de liaison  $E$  décroît avec l'augmentation du taux de couverture ( $\Theta$ ). Ceci est dû probablement aux interactions de répulsion latérales exercées sur l'atome d'oxygène par ses voisins dans la même couche, car dans le système 0.25 ML, l'atome d'oxygène est moins entouré que dans le système 1.0 ML.

Les structures considérés, lors de l'analyse des systèmes couverts Cu(111) et Cu(001) sont illustrés sur les figures 4.19 et 4.20. La relaxation des couches atomiques a été prise en considération dans cette reconstruction. Le choix du nombre des couches atomiques et les dimensions du vide a été fait en tenant compte de la précision des calculs et l'optimisation des temps de calcul.

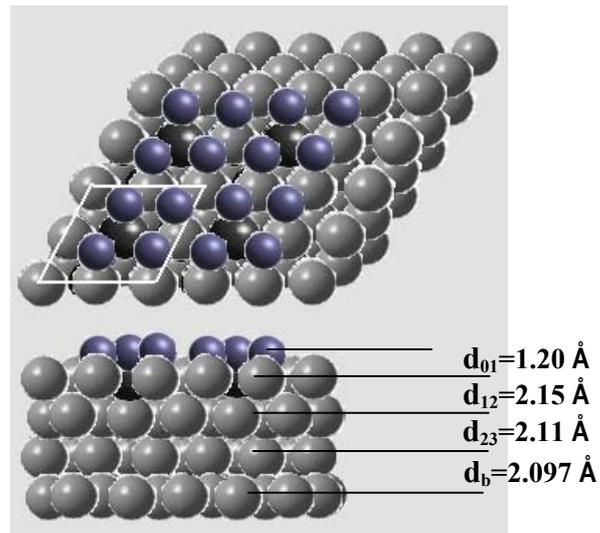


Figure 4.19 – Vues de dessus et de côté des positions atomiques de la surface (111) couverte 100% ( $\theta=1.0\text{ML}$ ) après relaxation.

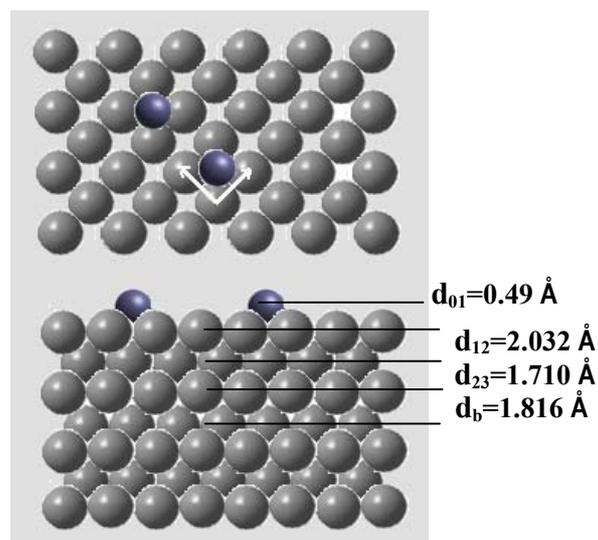


Figure 4.20 – Vues de dessus et de côté des positions atomiques de la surface (001) couverte 100% ( $\theta=1.0\text{ML}$ ) après relaxation.

## IV.3.2 Propriétés électroniques des surfaces du cuivre couvertes d'oxygène

### IV.3.2.1 Etude des propriétés électroniques de la surface couverte Cu(111)

Dans cette partie du travail, l'étude des propriétés électroniques des surfaces couvertes va nous permettre de voir l'effet du taux de couverture des surfaces propre par les atomes d'oxygène sur l'évolution des liaisons, le transfert de charges et la modification des structures de bandes.

#### IV.3.2.1.1 Variation du potentiel au voisinage du plan Cu(111) en présence de l'oxygène

La figure 4.21 illustre l'évolution du profil du potentiel coulombien dans la direction perpendiculaire au plan Cu(111) pour une couverture de 100% d'oxygène. Il est important de remarquer que la présence des atomes d'oxygène perturbe le potentiel coulombien à la surface et induit une variation de la fonction de travail.

C'est cette variation qui va créer un moment dipolaire au voisinage immédiat de la surface donné par l'équation de Helmholtz [90.91.92] :

$$\mu(\theta) = (1/12\pi) A \cdot \Delta\Phi / \theta \quad (4.5)$$

La valeur de ce moment va rendre compte de la force d'adsorption des atomes d'oxygène sur la surface du cuivre.

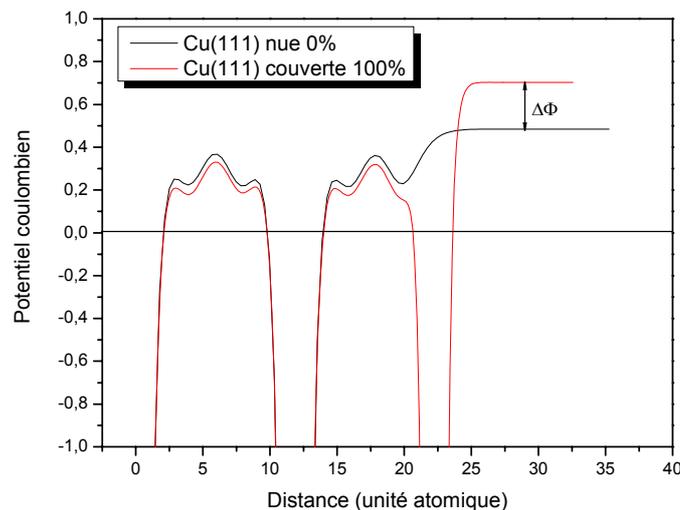


Figure 4.21 – La variation des potentiels coulombiens entre surface nue et couverte à 100% du Cu(111)

Une illustration de l'évolution de la fonction de travail en fonction du taux de couverture pour le site C.F.C. ainsi que la variation du moment dipolaire sont données dans la figure 4.22. On peut remarquer que la valeur du moment dipolaire est inversement proportionnelle au taux de couverture de la surface du cuivre.

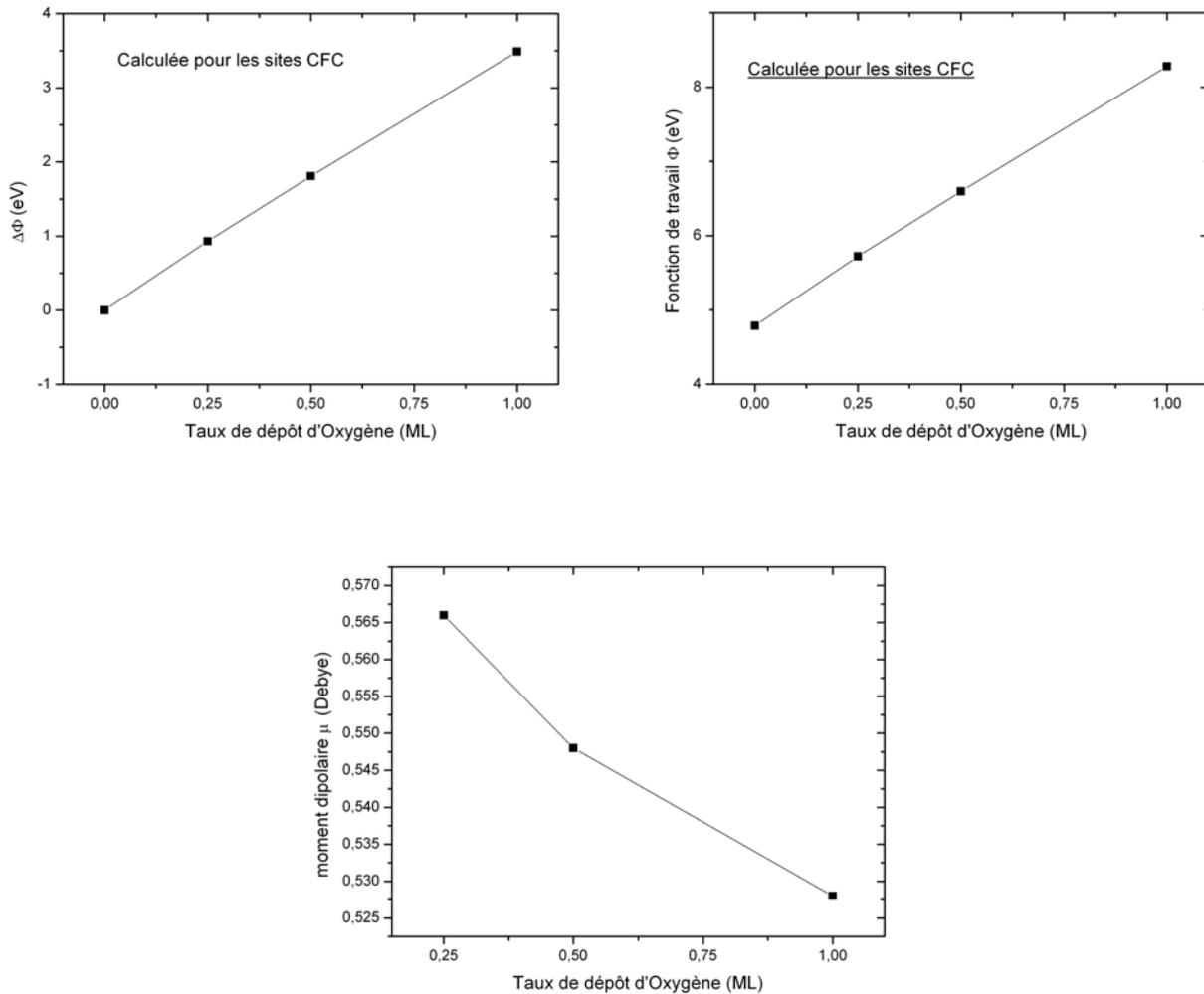


Figure 4.22 – La variation de la fonction de travail et du moment dipolaire en fonction du taux de couverture du Cu(111) dans les sites CFC.

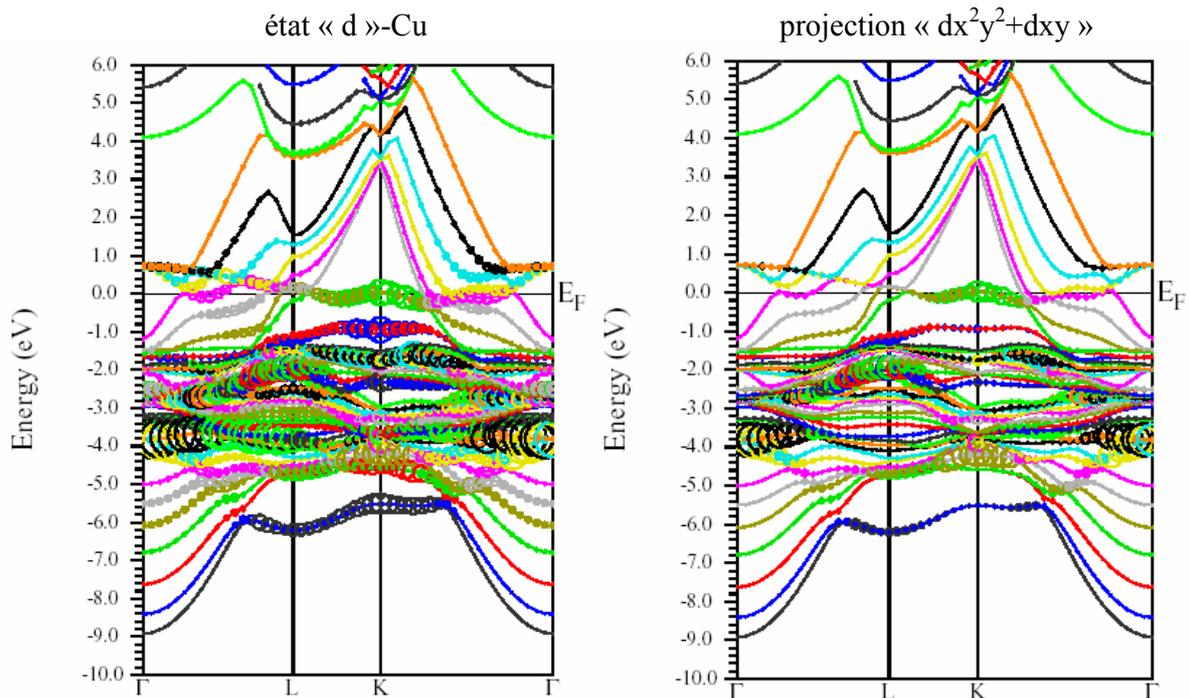
### IV.3.2.1.2 Variation de la structure de bandes Cu(111) en présence de l'oxygène

La figure 4.23 montre les différentes contributions à ces structures de bandes suivant les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

La comparaison de cette figure avec celle qui représente la structure de bandes de la surface nue Cu(111), à la figure 4.8, montre clairement la modification de ces structures à travers l'apparitions de nouvelles bandes au voisinage du niveau de Fermi. Ces nouvelles structures sont reliées à la présence des atomes d'oxygène dans la structure. Il aussi important de noter la levée partielle de la dégénérescence.

Sur la figure 4.23 la dominance des contributions de chaque état électronique à la structure de bande totale est illustrée par la taille des cercles.

Le chevauchement des bandes au voisinage du niveau de Fermi donne lieu à des hybridations des orbitales du cuivre et de l'oxygène et donc la création des liaisons.



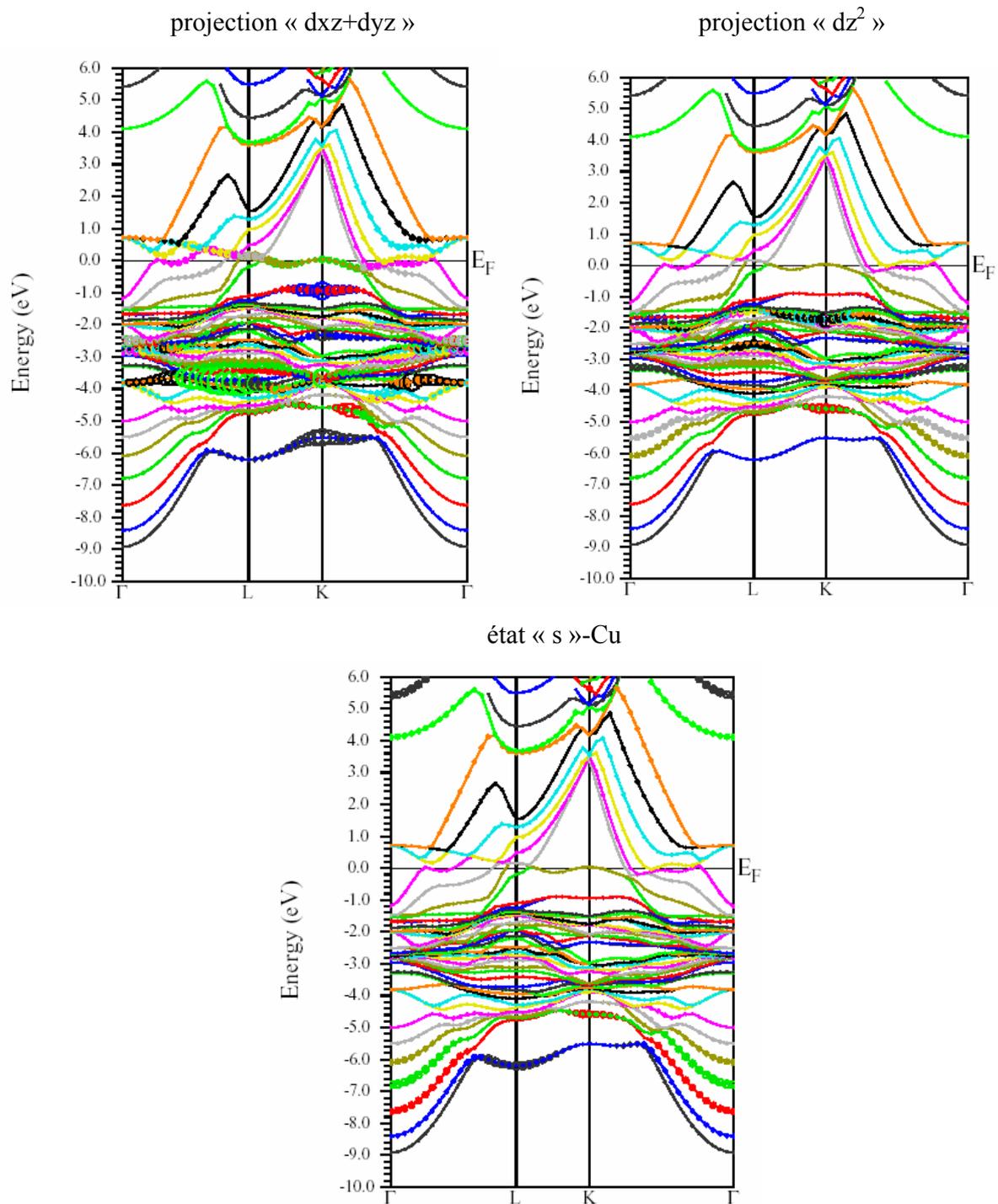


Figure 4.23 structures de bandes du cuivre de la surface (111) couverte 100% et ces projections.

La dominance des contributions de chaque état électronique à la structure de bande totale est illustrée par la taille des cercles

### IV.3.2.1.3 Les densités d'états de la surface couverte à 100% du Cu(111)

La figure 4.24 donne la densité d'états (DOS) des atomes de la surface du système Cu(111)-Oxygène. La large dispersion de densité d'états, en comparaison avec celle de la surface propre, est synonyme de transfert de charge au niveau de l'interface. De plus, l'apparition d'un pic supplémentaire localisé autour de -1eV au dessous du niveau de Fermi est attribué aux états de l'oxygène. La position du niveau de Fermi dans le DOS confirme le caractère métallique de système.

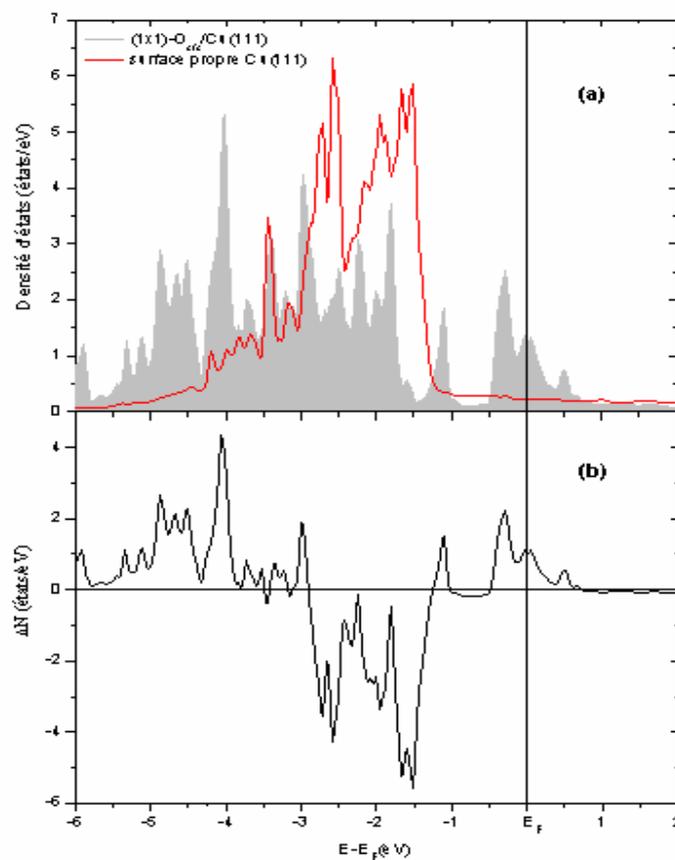


Figure 4.24 - (a) Comparaison entre la densité d'états calculée de la surface propre Cu(111) ( en gris) et celle de la surface couverte à 100% (en rouge).  
(b) La différence des densités d'états entre les deux systèmes.

La comparaison de la contribution des états (3d) du cuivre et les états (2p) de l'oxygène à l'interface est illustrée sur la figure 4.25. Il est clairement visible que le pic autour de -1eV et celui au voisinage du niveau de Fermi sont associés à l'hybridation des orbitales « d » des atomes de cuivre et « p » de l'oxygène.

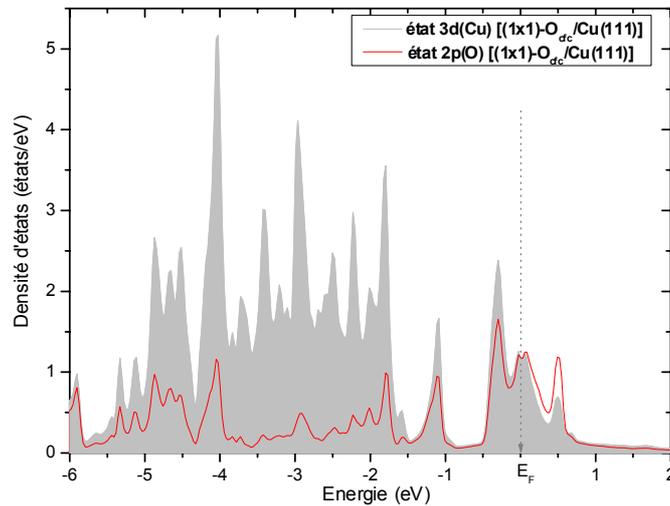
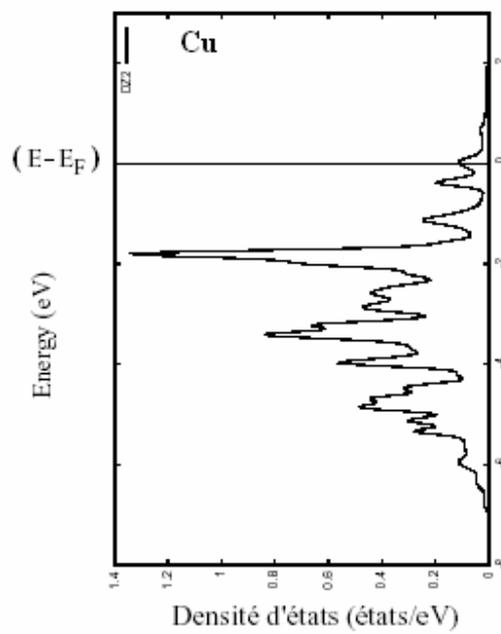
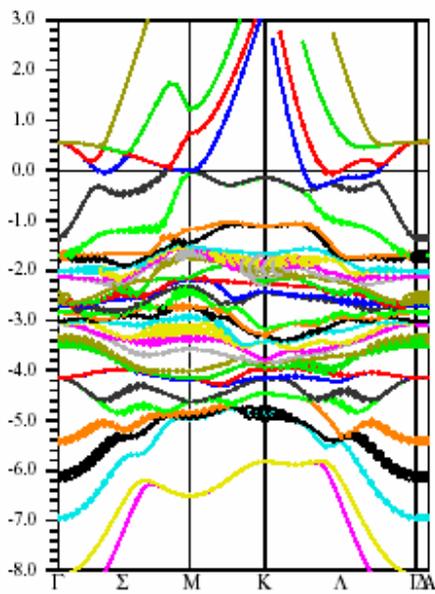
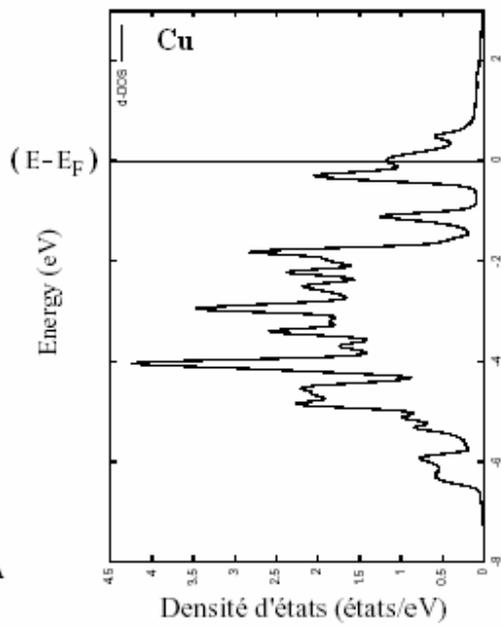
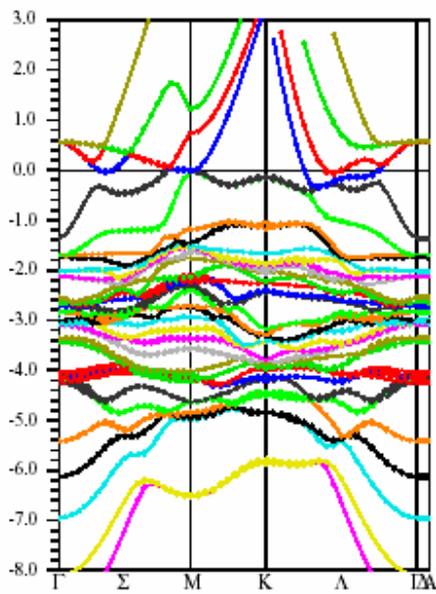


Figure 4.25 – Densité d'états dans le cas d'une surface (111) complètement couverte (1 ML) d'oxygène, les états (3d) du cuivre sont en gris et les états (2p) de l'oxygène sont en rouge.

Une analyse plus détaillée a été effectuée pour l'étude de la contribution de chaque état projeté sur la structure de bandes. Les figures 4.26 et 4.27 regroupent leurs contributions pour le caractère « d » du cuivre et le caractère « p » de l'oxygène.



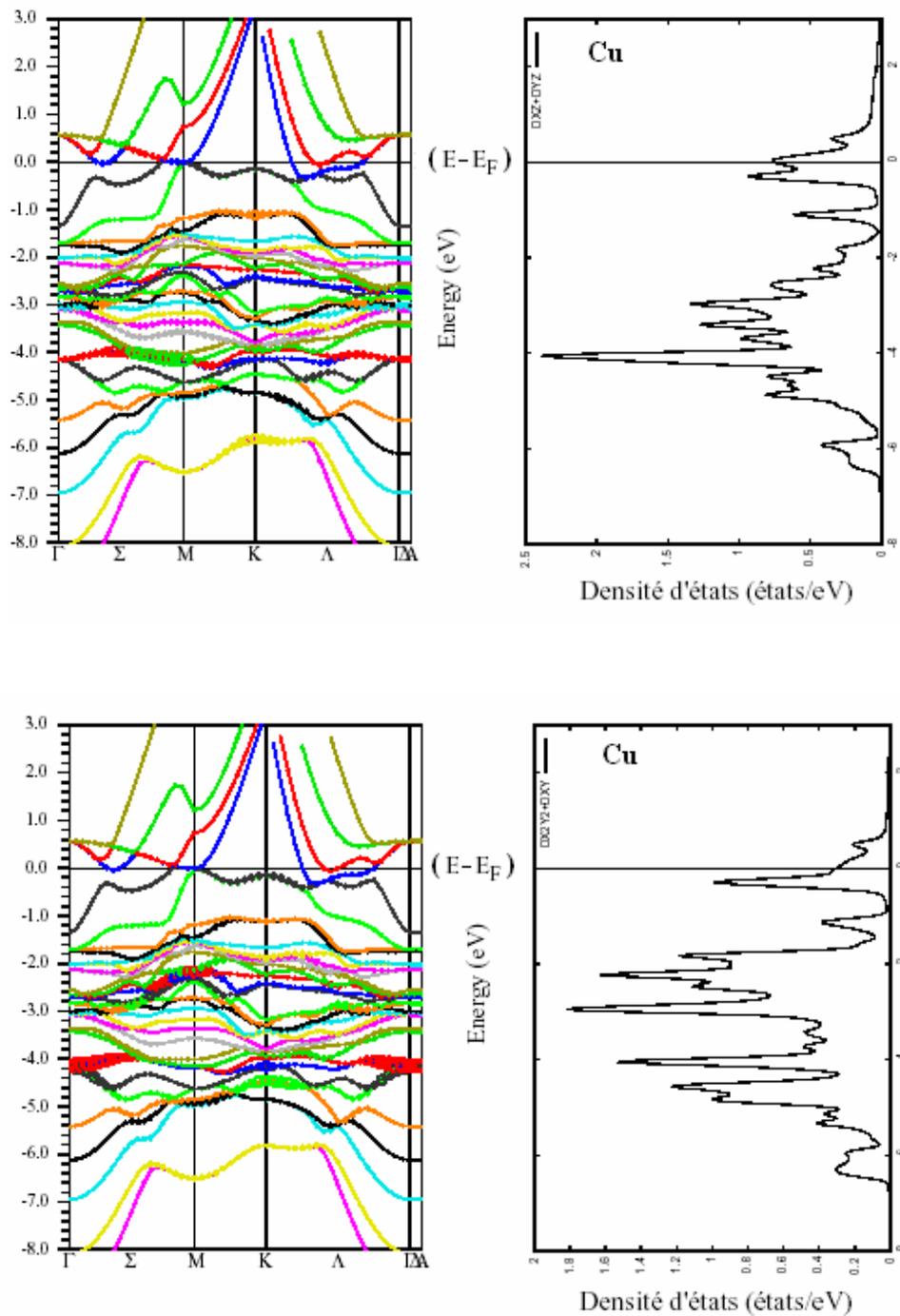
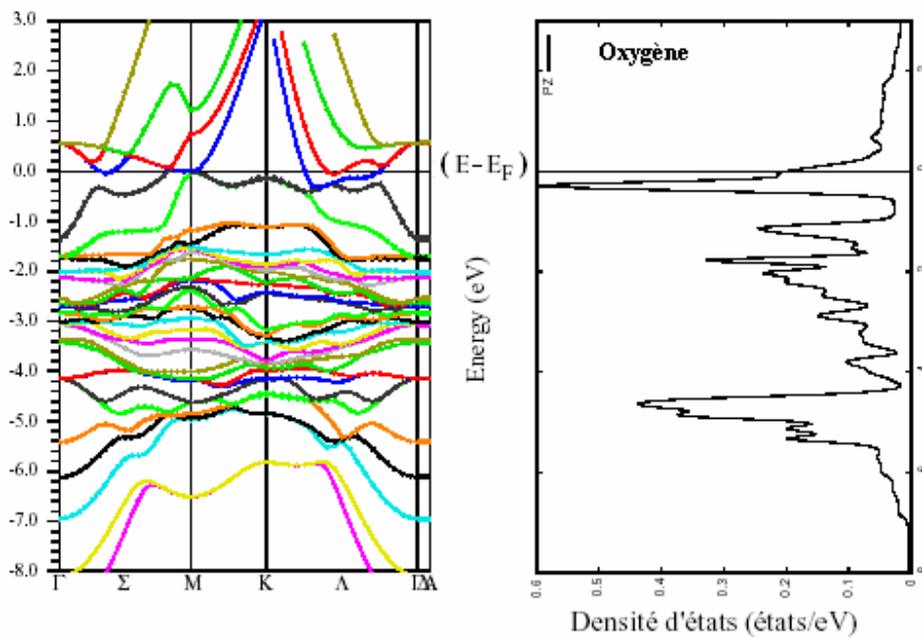
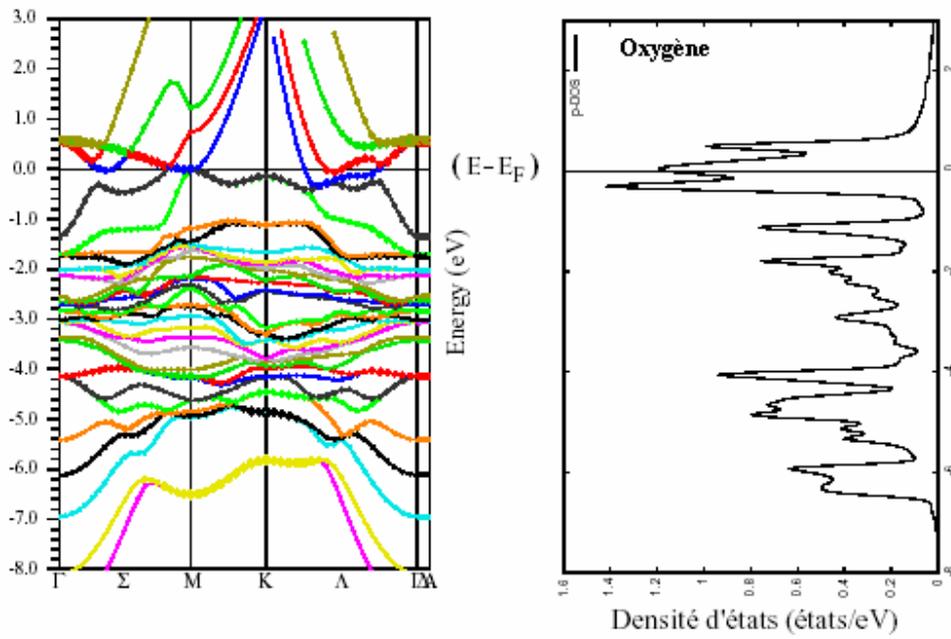


Figure 4.26 - Structure de bandes (à gauche) et densité d'états (à droite) de la surface couverte 100 %, les cercles correspondent à l'état « 3d » et ses projections du cuivre.



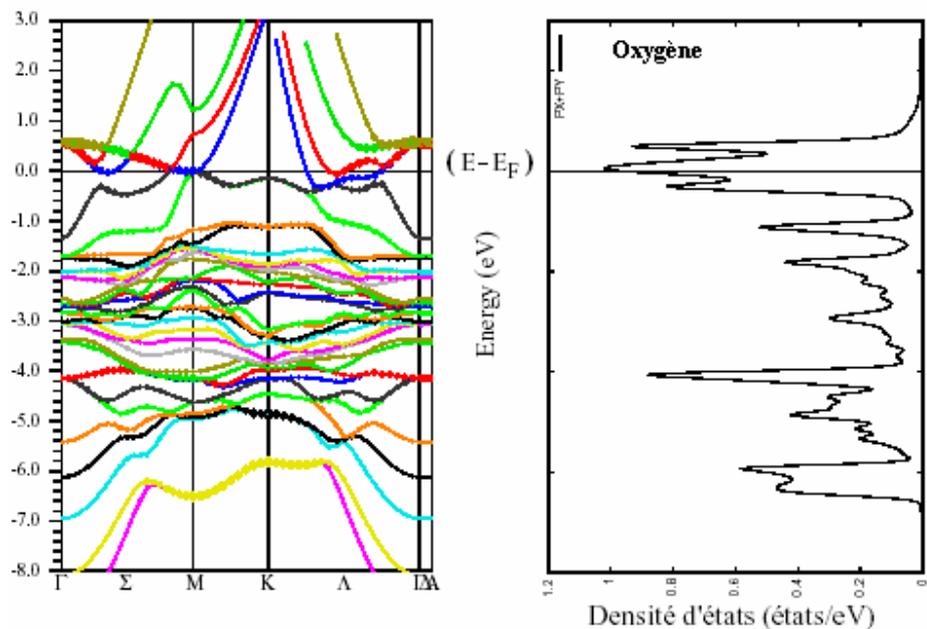


Figure 4.27- Structure de bandes (à gauche) et densité d'états (à droite) de la surface couverte 100 %, les cercles correspondent à l'état « 2p » et ses projections pour l'oxygène.

#### IV.3.2.1.4 Analyse de la charge partielle de la surface (111) couverte à 100%

##### IV.3.2.1.4.1 Densité de charges totale et différentielle de la surface Cu(111) couverte à 100%

La figure 4.28 donne les contours d'isodensités de charges totales et différentielles au voisinage de la surface couverte du Cu(111). Il est visible, à partir de contours de la densité différentielle, qu'à l'interface cuivre-oxygène la densité de charge est plus importante du côté du cuivre avec des concentrations électroniques plus importantes autour des noyaux.

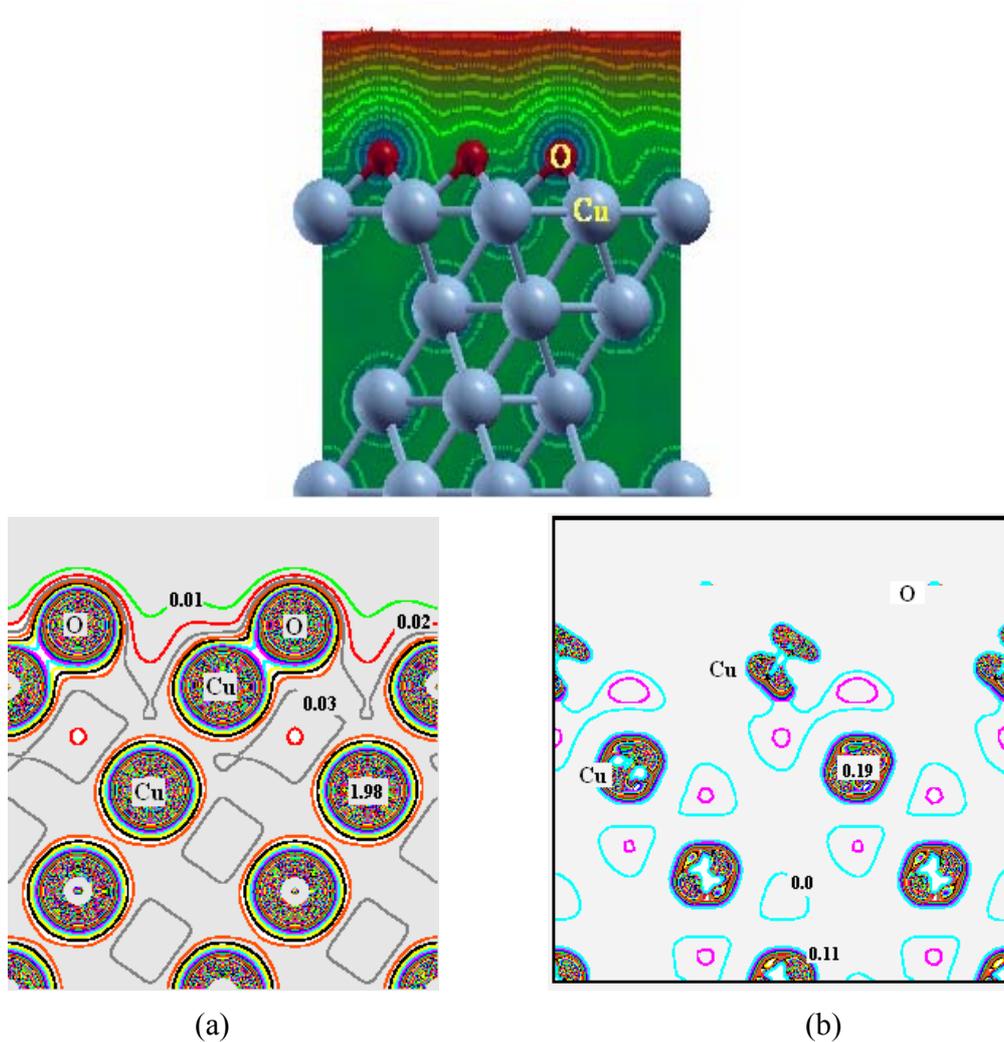


Figure 4.28 Contours d'isodensités de charges totales (a) et différentielles (b) au voisinage de la surface couverte 100% Cu(111)

L'évolution du profil des densités de charges le long d'une direction perpendiculaire au plan (111) est donnée dans la figure 4.29. Sur cette figure, il est clairement visible les rapports de densités de charges à l'interface cuivre-oxygène.

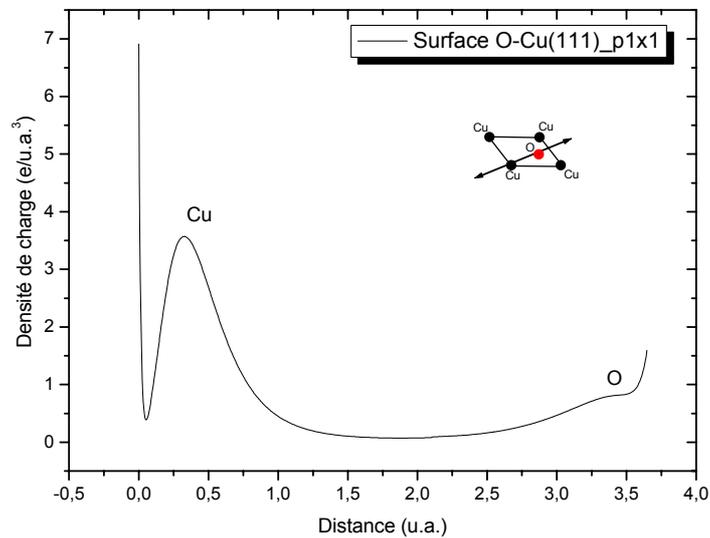


Figure 4.29 – Evolution de la densité de charge sur la surface couverte Cu(111) le long de la direction indiquée sur la figure.

#### IV.3.2.1.4.2 Analyse des charges partielles à la surface couverte du Cu (111)

Les résultats de l'analyse des répartitions des charges dans la sphère atomique, ainsi que dans la région interstitielle sont regroupés dans le tableau 4.8. La comparaison de ces résultats avec ceux de la surface (111) du cuivre du tableau 4.4 montre un transfert de charges inter-sphères plus important pour cette surface avec une conservation de la charge totale à la surface.

Tableau 4.8 Charge partielle de la surface couverte Cu(111) à 100%.

Charge partielle	Cu (111)	O
<u>A l'intérieur des sphères atomiques</u>		
Cœur	12.0	2.0
Valence :		
s	0.3233	1.3408
p	6.3516	2.6336
d	8.9078	0.0069
f	0.0342	0.0006
$Q_{cristal}^{Cu}$ totale	27.6278	5.982
$Q_{atomique}^{Cu}$ charge superposée	27.6285	5.98206
$Q_{cristal}^{Cu} - Q_{atomique}^{Cu}$	-0.0007	-0.00006
<u>A l'extérieur des sphères atomiques</u> (la région interstitielle)		
$Q_{cristal}^{Inters.}$ totale	13.8675	
$Q_{atomique}^{Inters.}$ charge superposée	13.8678	
$Q_{cristal}^{Inters.} - Q_{atomique}^{Inters.}$	-0.0003	

### IV.3.2.2 Etude des propriétés électroniques de la surface couverte Cu(001)

#### IV.3.2.2.1 Variation du potentiel au voisinage du plan Cu(001) en présence de l'oxygène

Sur la figure 4.30 on donne l'évolution du potentiel coulombien dans une direction de perpendiculaire à la surface (001). La comparaison des profils du potentiel coulombien de la surface couverte à 100% d'oxygène avec celle qui montre que la variation n'est visible qu'au voisinage des atomes d'oxygène et que cette perturbation induit une variation de la fonction de travail avec une valeur moindre par rapport à celle correspondante aux surfaces (111).

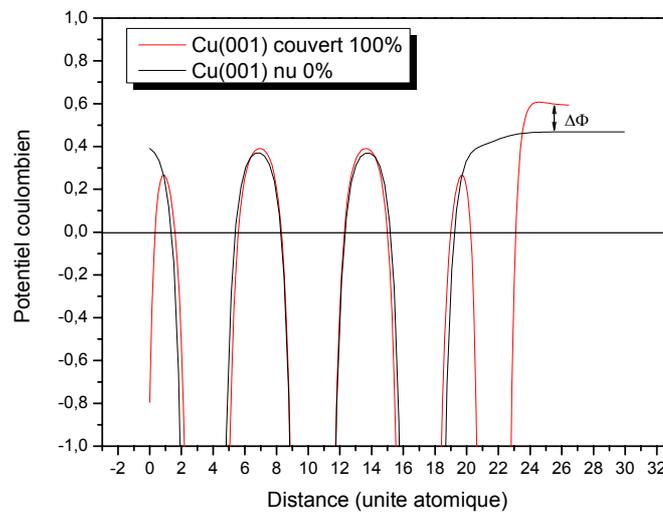


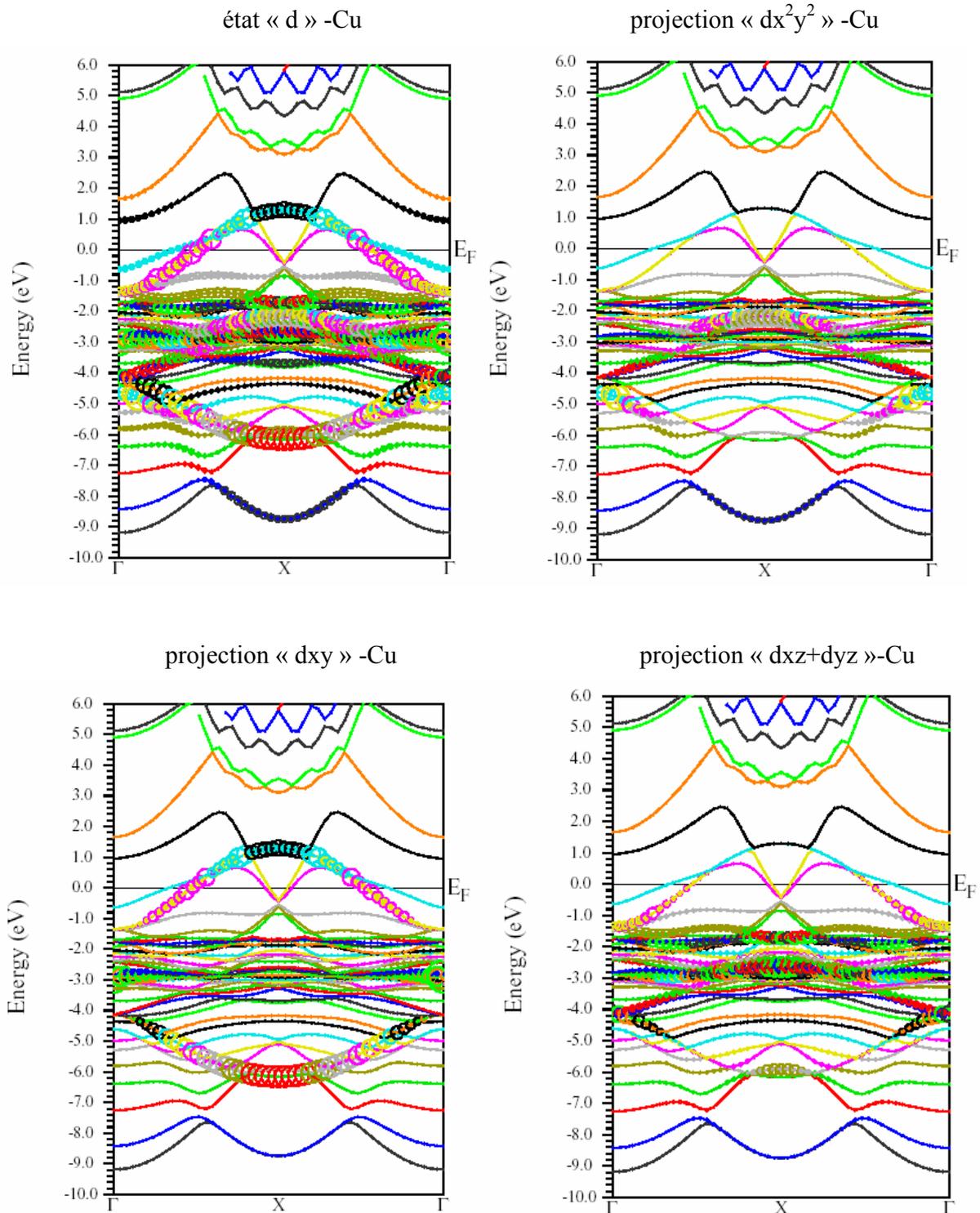
Figure 4.30 – variation des potentiels coulombiens entre surface nue et couverte à 100%.

#### IV.3.2.2.2 Variation de la structure de bandes Cu(001) en présence de l'oxygène

La figure 4.31 montre les différentes contributions à ces structures de bandes suivant les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

La comparaison de cette figure avec celle qui représente la structure de bandes de la surface nue Cu(001), à la figure 4.13, indique clairement la modification de ces structures à travers l'apparitions de nouvelles bandes au voisinage du niveau de Fermi. Ces nouvelles structures sont reliées à la présence des atomes d'oxygène dans la structure. Ces structures ont un caractère à dominance « d » avec une projection selon « xy ». Il aussi important de noter la levée partielle de la dégénérescence au voisinage du niveau de Fermi qui est reliée à la brisure de la symétrie de la structure dans ces régions.

La figure 4.32 donne les projections correspondantes aux états « p » de l'atome d'oxygène. On remarque le chevauchement de ces structures avec ceux des états « d » du cuivre ce qui donne lieu à des hybridations des orbitales du cuivre et de l'oxygène et donc la création des liaisons.



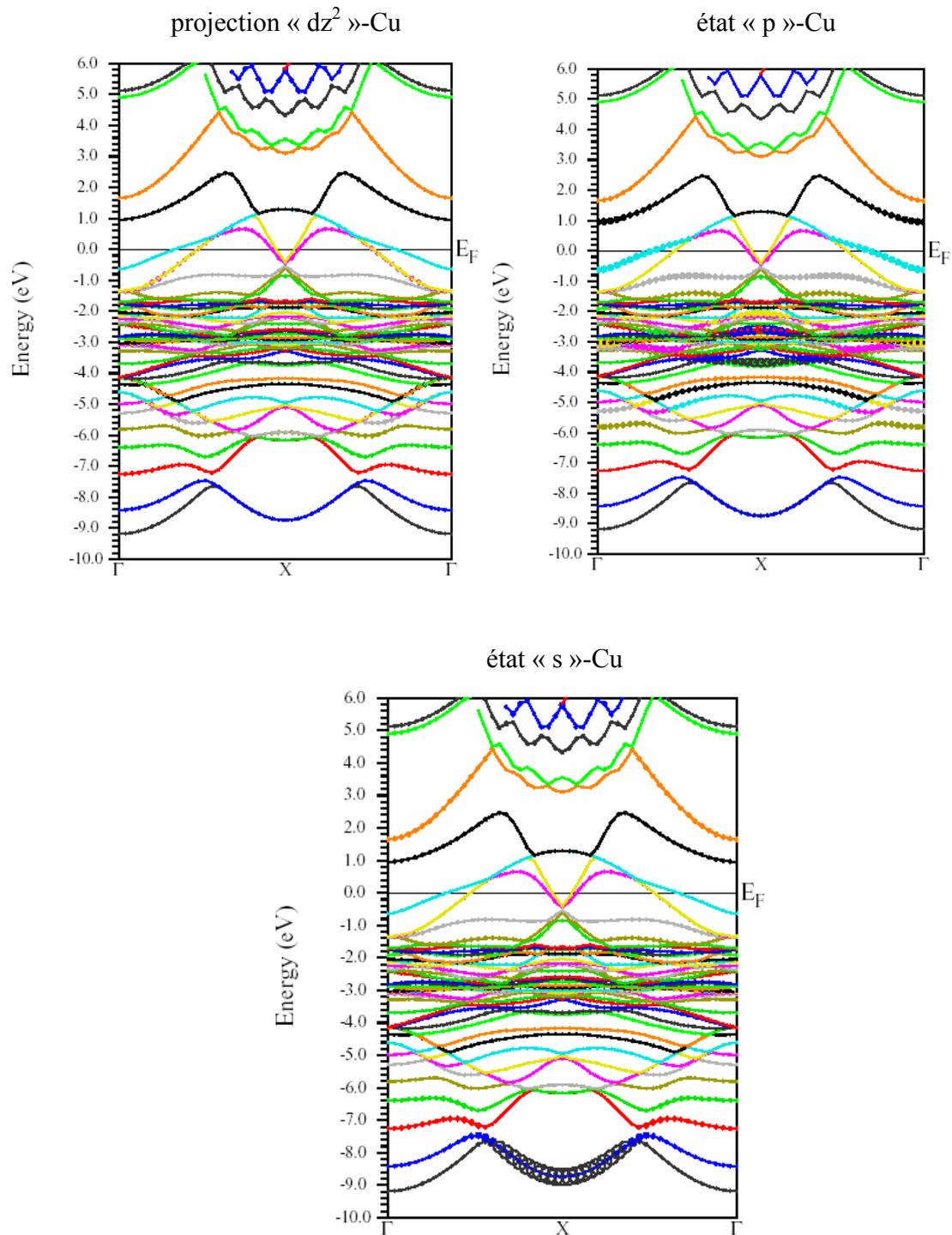


Figure 4.31 structures de bandes du cuivre de la surface (001) couverte 100%.

La dominance des contributions de chaque état électronique à la structure de bande totale est illustrée par la taille des cercles

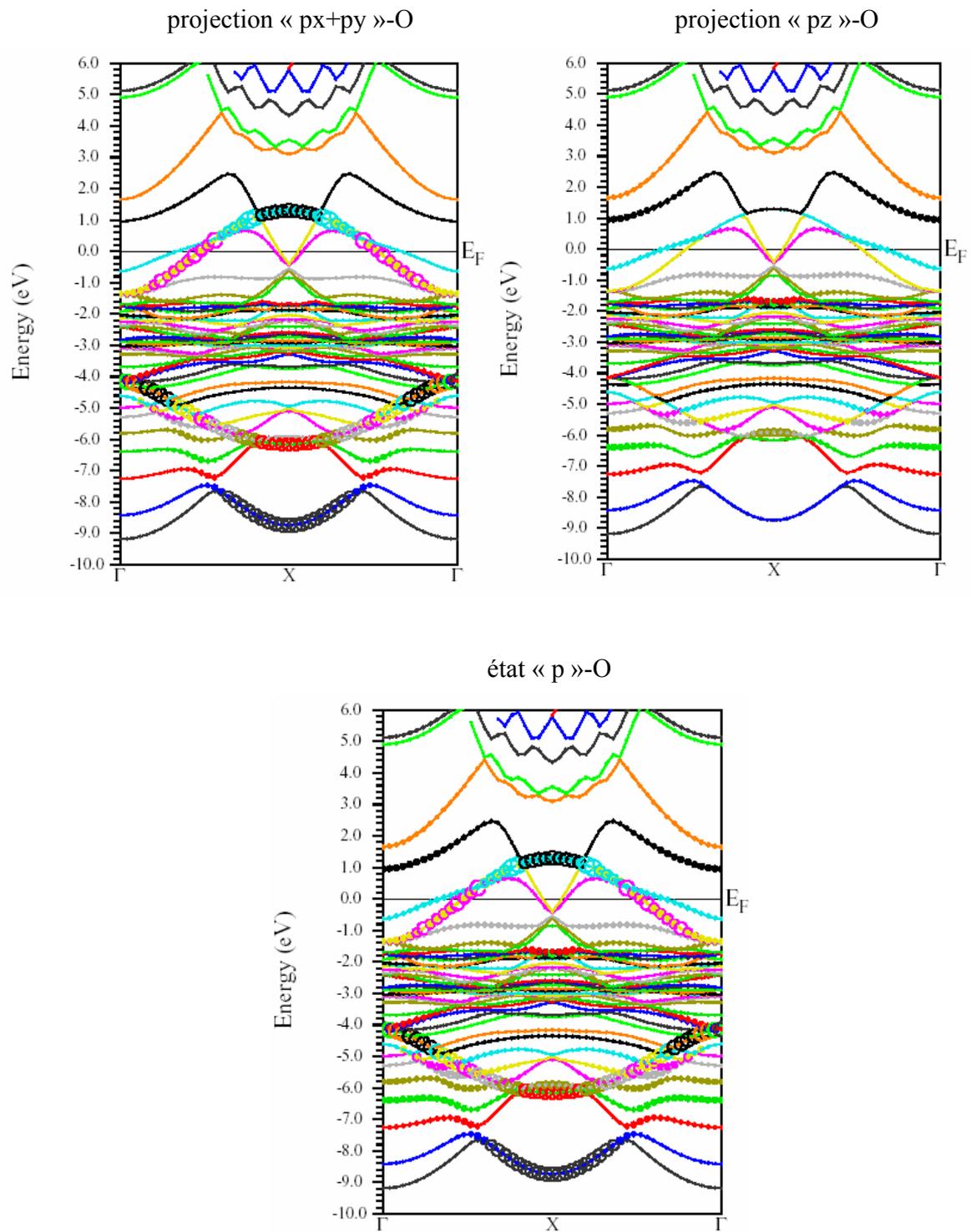


Figure 4.32 structures de bandes de l'oxygène de la surface (001) couverte 100%.

### IV.3.2.2.3 La densité d'états de la surface couverte à 100% du Cu(001)

La figure 4.33 illustre la densité d'états (DOS) des atomes de la surface du système Cu(111)-Oxygène. La large dispersion de densité d'états, en comparaison avec celle de la surface propre, est synonyme de transfert de charge au niveau de l'interface. De plus, il y a apparition de structures localisées au voisinage de -6eV au dessous du niveau de Fermi. Un pic supplémentaire localisé autour du niveau de Fermi est attribué aux états mixtes oxygène-cuivre. La position du niveau de Fermi dans le DOS confirme le caractère métallique de système.

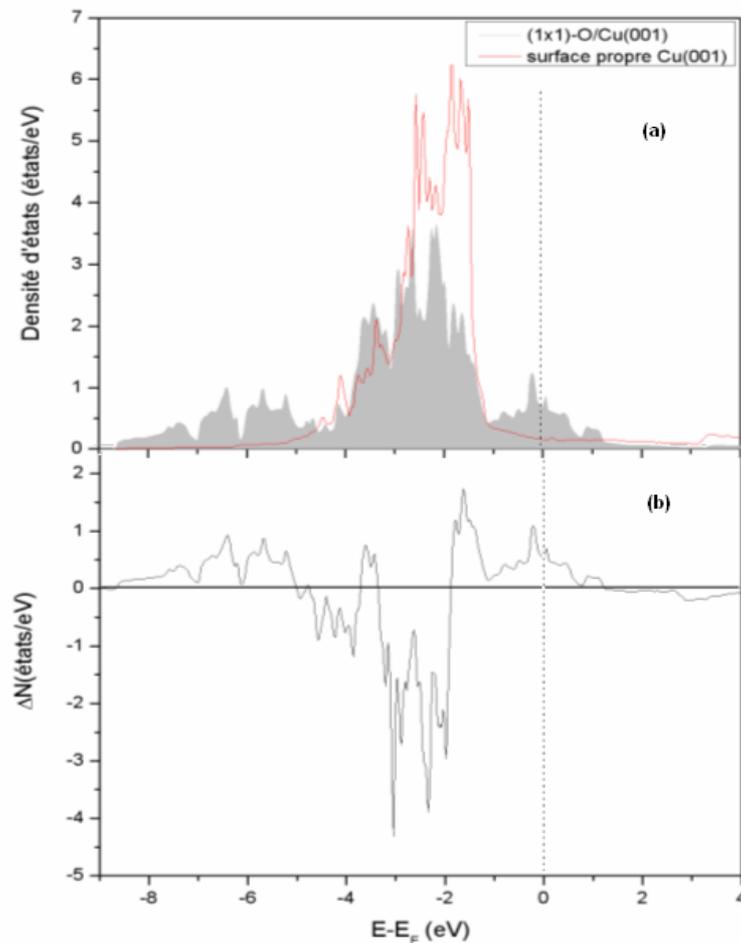


Figure 4.33 - (a) Comparaison entre la densité d'états calculée de la surface propre Cu(001) ( en rouge) et celle de la surface couverte à 100% ( en gris).  
(b) La différence des densités d'états entre les deux systèmes.

L'analyse détaillée de la contribution des états « d » du cuivre et « p » de l'oxygène telle qu'indiquée sur la figure 4.34 confirme le recouvrement de ces orbitales au voisinage du niveau de Fermi, ainsi qu'à des énergies plus basses correspondantes aux états liés du système.

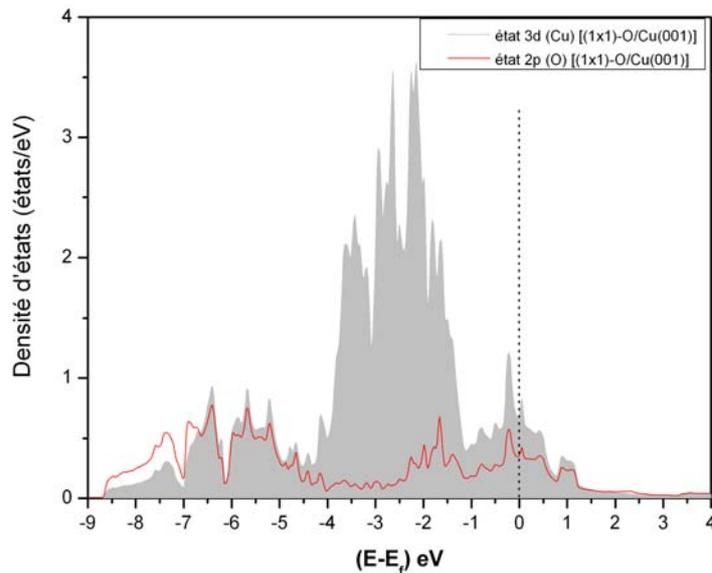
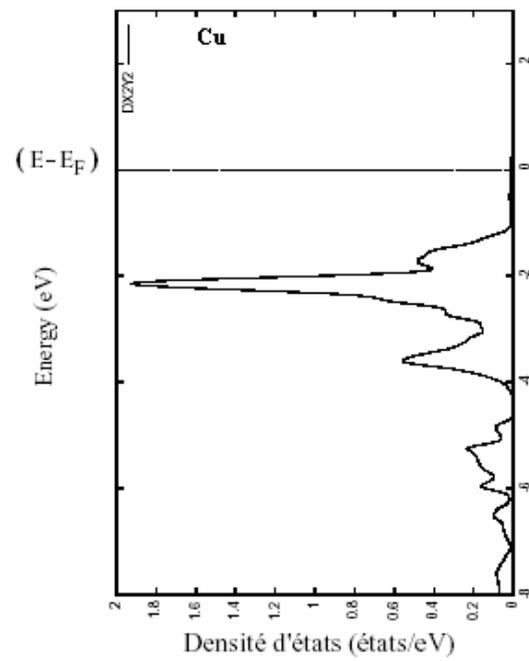
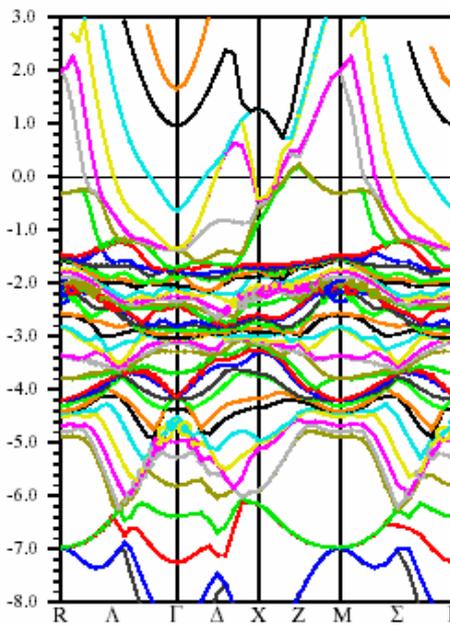
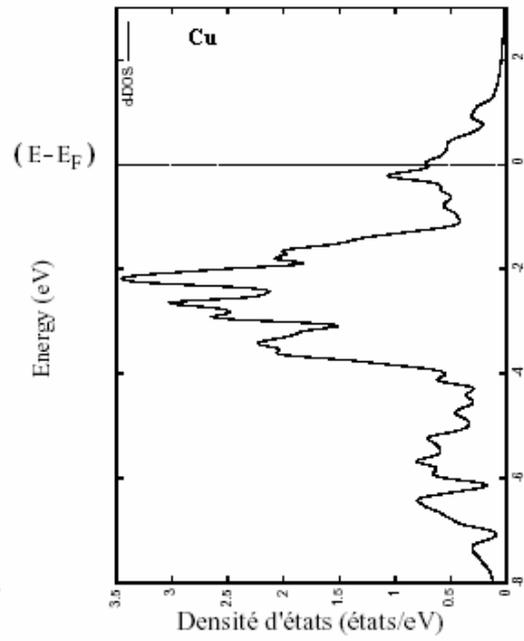
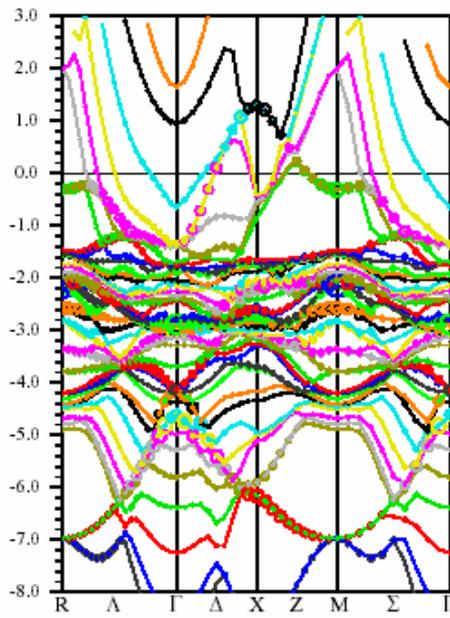
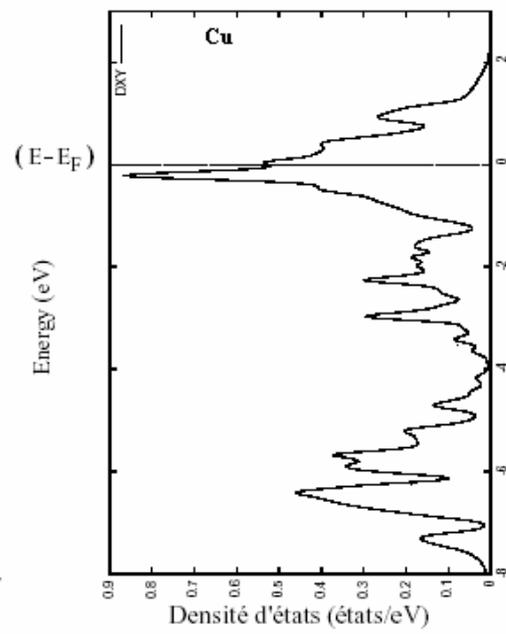
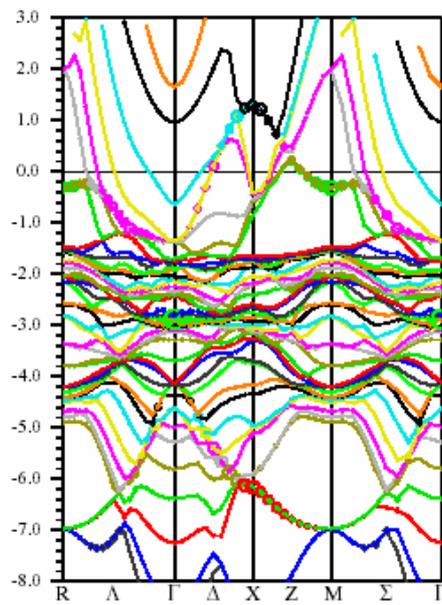
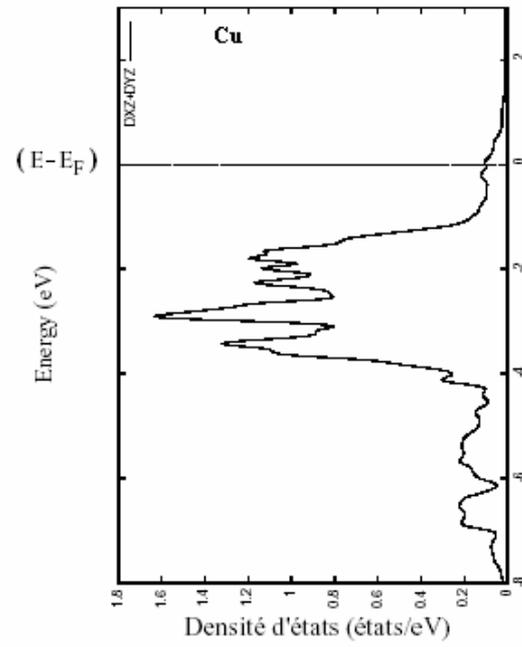
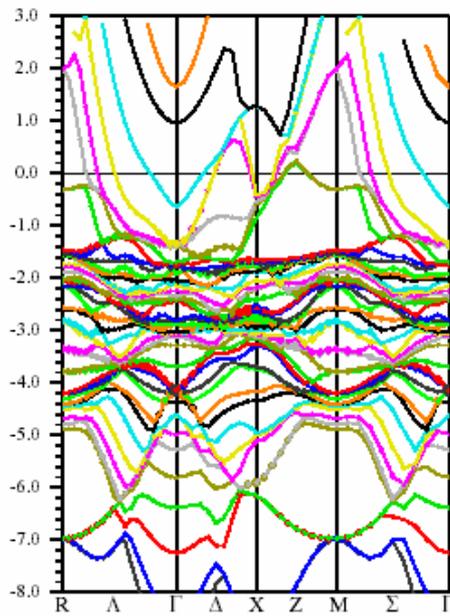


Figure 4.34 – Densité d'états dans le cas d'une surface (001) complètement couverte (1 ML) d'oxygène, les états (3d) du cuivre sont en gris et les états (2p) de l'oxygène sont en rouge.

Une analyse plus détaillée a été effectuée pour l'étude de la contribution de chaque état projeté sur la structure de bandes. Les figures 4.35 et 4.36 regroupent leurs contributions pour le caractère « d » du cuivre et le caractère « p » de l'oxygène.





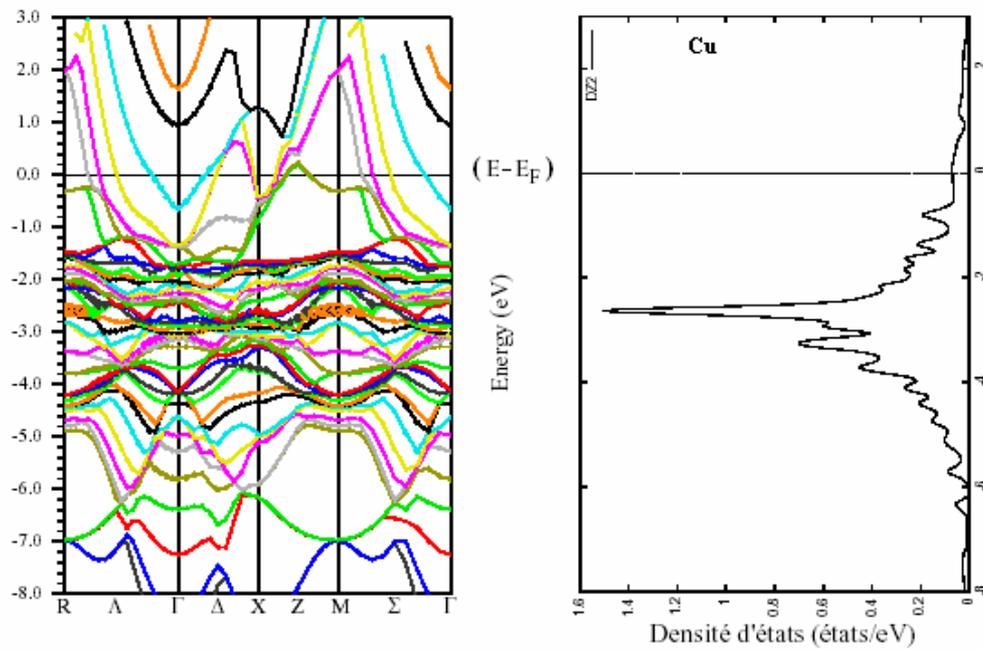
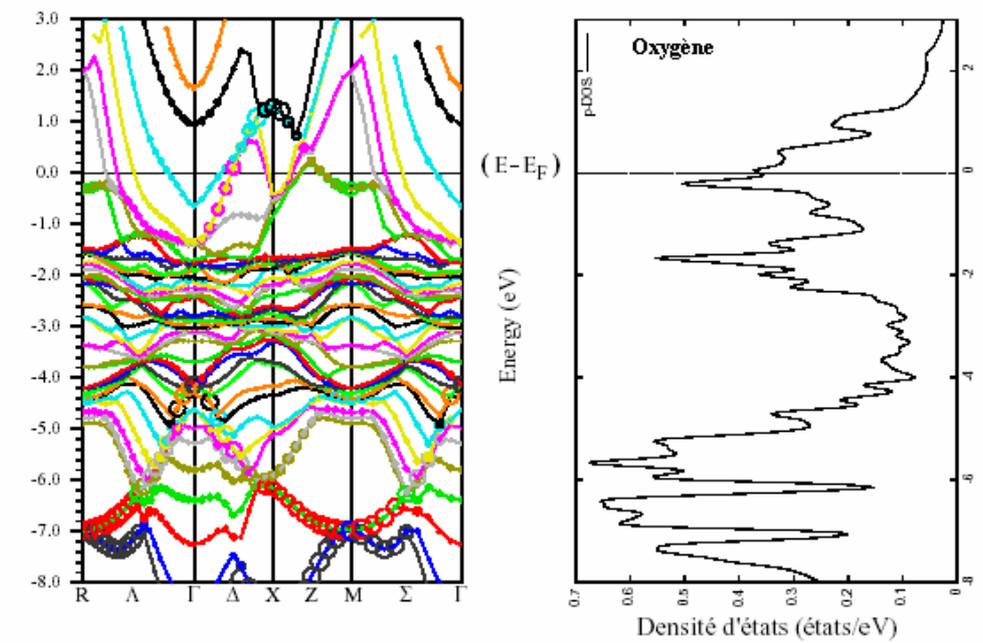


Figure 4.35 - Structure de bandes (à gauche) et densité d'états (à droite) de la surface couverte 100 %, les cercles correspondent à l'état « 3d » et ses projections pour le cuivre.



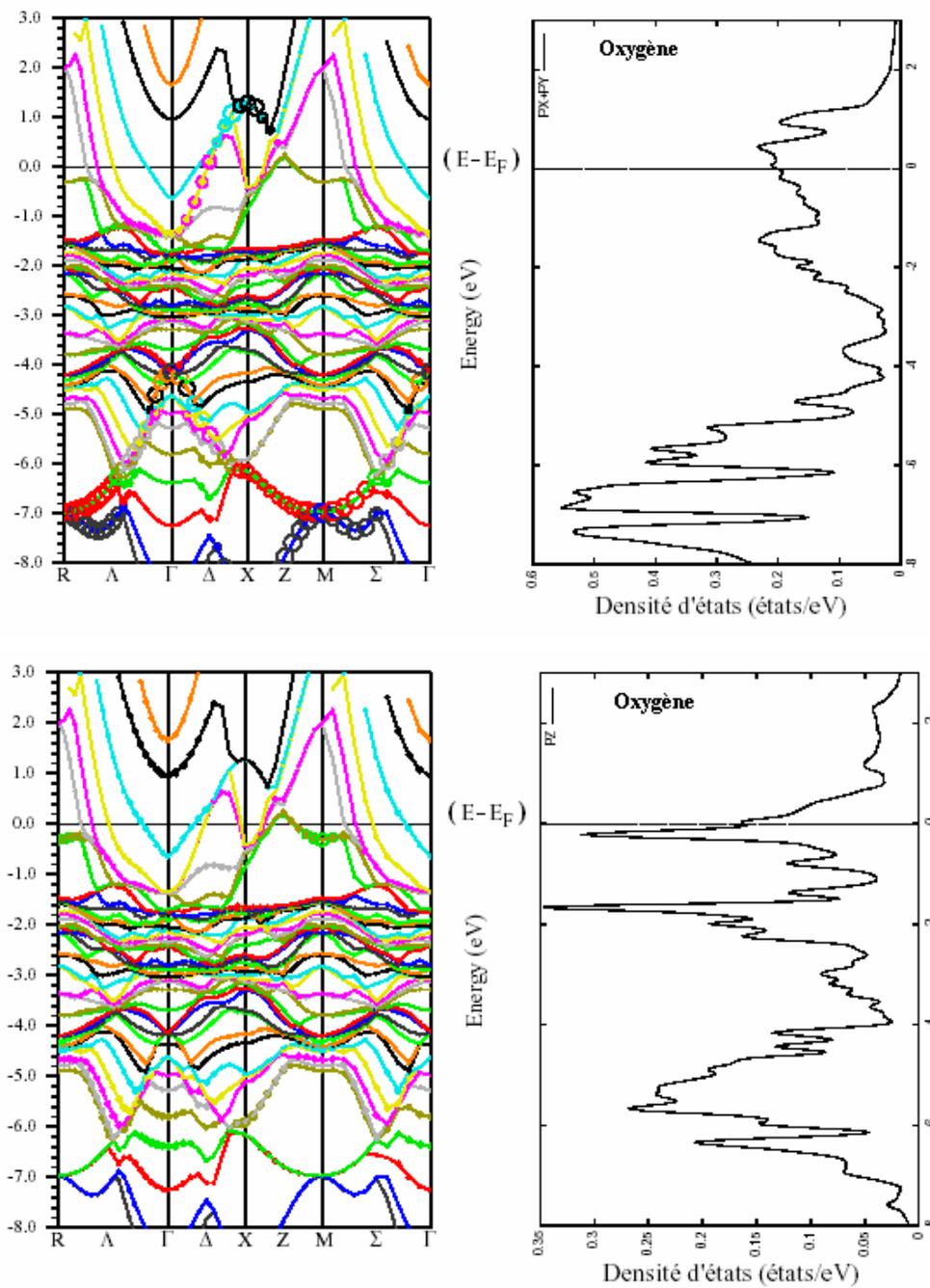


Figure 4.36- Structure de bandes (à gauche) et densité d'états (à droite) de la surface couverte 100 %, les cercles correspondent à l'état « 2p » et ses projections de l'oxygène.

#### IV.3.2.2.4 Analyse de la charge partielle de la surface (001) couverte à 100%

##### IV.3.2.2.4.1 Densité de charges totale et différentielle de la surface Cu(001) couverte à 100%

La figure 4.37 donne les contours d'isodensités de charges totales et différentielles au voisinage de la surface couverte du Cu(001). Il est visible, à partir de contours de la densité différentielle, qu'à l'interface cuivre-oxygène la densité de charge est très perturbée. La localisation des charges se fait majoritairement aux voisinages immédiats des noyaux.

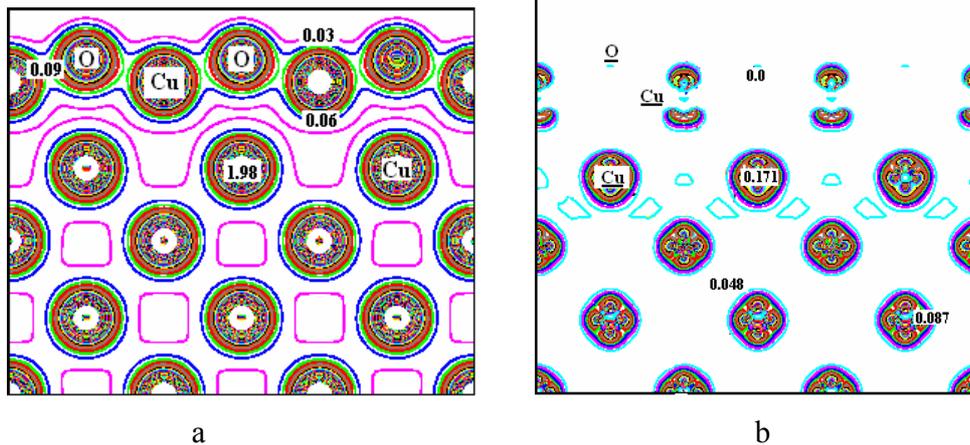
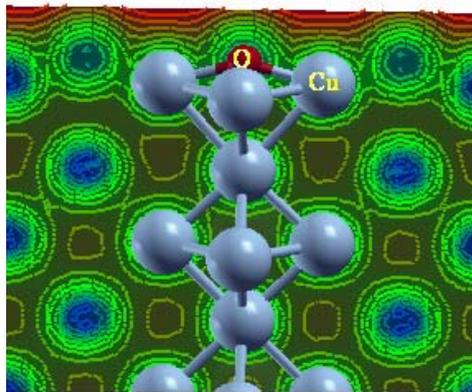


Figure 4.37 Contours d'isodensités de charges totales (a) et différentielles (b) au voisinage de la surface couverte 100% Cu(001)

L'évolution du profil des densités de charges le long d'une direction perpendiculaire au plan (100) est donnée dans la figure 4.38. Sur cette figure, il est clairement visible les rapports de densités de charges à l'interface cuivre-oxygène.

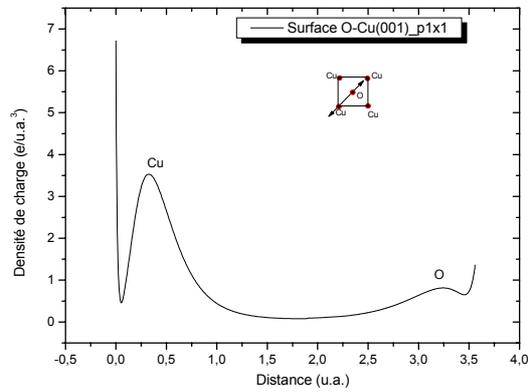


Figure 4.38 - Evolution de la densité de charge sur la surface couverte Cu(001) le long de la direction indiquée sur la figure.

#### IV.3.2.2.4.2 Analyse des charges partielles à la surface couverte du Cu (001)

Les résultats de l'analyse des répartitions des charges dans les sphères atomiques du cuivre et de l'oxygène, ainsi que dans la région interstitielle sont regroupés dans le tableau 4.9. La comparaison de ces résultats avec ceux de la surface propre (001) du cuivre, tableau 4.6, montre un transfert de charges inter-sphères plus important pour cette surface (16.91 au lieu de 11.60) avec une conservation de la charge totale à la surface.

Tableau 4.9 – Charge partielle de la surface couverte Cu(001) à 100%.

Charge partielle	Cu (001)	O
<u>A l'intérieur des sphères atomiques</u>		
Cœur	12.0	2.0
Valence :		
s	0.2261	1.3076
p	6.2001	2.7766
d	8.6976	0.0093
f	0.0249	0.0010
$Q_{cristal}^{Cu}$ totale	27.1547	6.0946
$Q_{atomique}^{Cu}$ charge superposée	27.1520	6.0947
$Q_{cristal}^{Cu} - Q_{atomique}^{Cu}$	0.0027	-0.0001
<u>A l'extérieur des sphères atomiques</u>		
(la région interstitielle)		
$Q_{cristal}^{Inters.}$ totale	16.8937	
$Q_{atomique}^{Inters.}$ charge superposée	16.9117	
$Q_{cristal}^{Inters.} - Q_{atomique}^{Inters.}$	-0.018	

# **Chapitre V**

## **Etude des dépôts sur du cuivre**

## V. Introduction

L'étude de l'interface entre un substrat et un dépôt constitue des axes de recherche pluridisciplinaires. L'importance dans ce domaine de recherche se situe dans la quête de l'amélioration des structures et de leurs propriétés physico-chimiques (résistance à la corrosion, barrières thermiques, ...)

L'analyse des changements à la surface d'un substrat permet d'étudier le couplage des propriétés du matériau du substrat à celles du matériau de dépôt.

Les premiers revêtements de surface avaient un but esthétique (peinture, plaquage d'or, émaillage...) par la suite, des applications plus techniques se sont diversifiées dans des domaines divers tels que :

- Chimie : les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche,
- Mécanique : les revêtements par des matériaux plus durs sur les outils de coupe ont permis d'augmenter les vitesses de coupe,
- Electronique : la microélectronique a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en oeuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes,
- Thermique : l'utilisation d'une couche barrière thermique (TBC) diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs.
- Optique : tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces.

Dans cette partie, de notre travail nous avons étudié deux cas de revêtements, il s'agit de l'alumine ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) et la silice ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ) déposées sur les surfaces (111) et (001) du cuivre (C.F.C) respectivement. Cette étude vise un double objectif dans la mesure où ces deux revêtements constituent les éléments de base de l'isolation électrique dans l'industrie de l'électronique et une barrière thermique dans l'industrie de l'énergie.

Ainsi, le premier objectif de cette étude est de voir les modifications structurales à l'interface et d'estimer ainsi l'adhérence de l'interface, le deuxième objectif vise à étudier l'influence du dépôt atomistique de ces couches isolantes sur les propriétés électroniques du cuivre métallique.

Dans une première approche nous avons effectué une étude cristallographique sur l'arrangement atomistique au niveau de l'interface en rapport avec le désaccord des paramètres de mailles des deux structures séparément.

## V.1 Etude du système cuivre-alumine

### V.1.1 Etude en volume de l'alumine alpha ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

#### V.1.1.1 Structure de l'alumine alpha ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

L'alumine présente différentes phases cristallines stables ( $\alpha$ ), métastables ( $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ ,  $\kappa$ ,  $\varepsilon$ ,  $\eta$ ,  $\chi$ ) et amorphes [95]. La phase  $\alpha$  (appelée corindon) est thermodynamiquement la plus stable au dessous de 1150°C, sa structure est rhomboédrique figure 5.1. Elle est définie comme un sous-réseau d'oxygène de structure hexagonale compacte où les cations Al<sup>3+</sup> occupent 2/3 des sites octaédriques [95]. La transformation qui aboutit à  $\alpha$  est irréversible et exothermique.

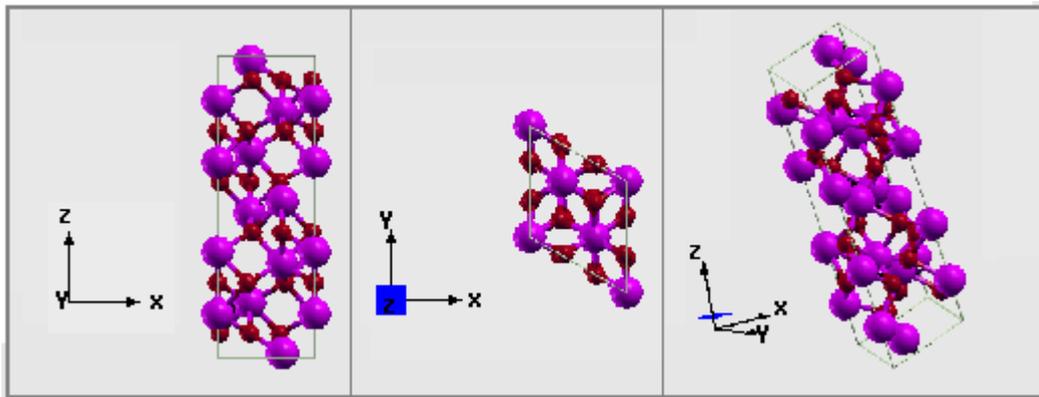


Figure 5.1 Structure cristalline de l'Alumine ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); (l'oxygène représenté par les sphères rouges, l'aluminium par les sphères violets).

Dans les tableaux 5.1 (a,b et c), sont regroupés les données structurales utilisées dans les calculs de l'alumine ainsi que les paramètres de calculs.

Tableau 5.1 (a) Paramètres de structures de l'alumine

Atomic positions (rhombohedral axes):			
Wyckoff positions [96]	Coordinates:		
Al at 4c:	$w, w, w; \bar{w} + \frac{1}{2}, \bar{w} + \frac{1}{2}, \bar{w} + \frac{1}{2};$ $\bar{\bar{w}}, \bar{\bar{w}}, \bar{\bar{w}}; w + \frac{1}{2}, w + \frac{1}{2}, w + \frac{1}{2}$		
O at 6c:	$u, \bar{u} + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, u, \bar{u} + \frac{1}{2}; \bar{u} + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, u;$ $\bar{\bar{u}}, u + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \bar{\bar{u}}, u + \frac{1}{2}; u + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \bar{\bar{u}}$		
Lattice parameters:	Exp. [97]	DFT-LDA	DFT-GGA
<i>Rhombohedral:</i>			
$a_0$ (Å)	5.1284	5.091	5.185
$\alpha$ (deg)	55.28	55.33	55.12
$V$ (Å <sup>3</sup> )	84.929	83.186	87.393
$w$	0.3520	0.3522	0.3520
$u$	0.556	0.5562	0.5561
<i>Trigonal:</i>			
$A_0$ (Å)	4.7589	4.728	4.798
$C_0$ (Å)	12.991	12.892	13.149
$V$ (Å <sup>3</sup> )	254.792	249.559	262.178

Tableau 5.1 (b) Paramètres de structures de l'alumine

Dépôt	Groupe d'espace	A	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Alpha-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R-3c (#167) (trigonal)	4.763 Å	4.763 Å	13.003 Å	90	90	120

Tableau 5.1 (c) Paramètres de structures de l'alumine

Paramètre	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
R <sub>mt</sub> (bohr)	Al : 1.75 O : 1.75
$l_{\max}^{wf}$	12
$l_{\max}^{pot}$	4
$E_{wf}^{\max}$ (Ry)	16.7
$E_{pot}^{\max}$ (Ry)	169
k-points irréductible	5

### V.1.1.2 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été largement étudiées aussi bien du point de vue théorique qu'expérimental [4,5,6,7].

#### V.1.1.2.1 Structure de bandes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La structure de bandes a été étudiée suivant les points spéciaux de hautes symétries dans la première zone de Brillouin tel qu'indiquée sur la figure 5.2a.

La structure de bandes obtenue (figure 5.2b) dans le cadre de l'approximation GGA montre une importante bande interdite estimée à 6.5 eV et qui est en bon accord avec les autres calculs théoriques 6.3 eV [98]

Le sommet de bande de valence présente une faible dispersion ce qui indique que les électrons de valence sont fortement rattachés aux ions d'oxygène. D'autre part, la bande de conduction présente une grande dispersion qui est caractéristique de la forte mobilité des électrons.

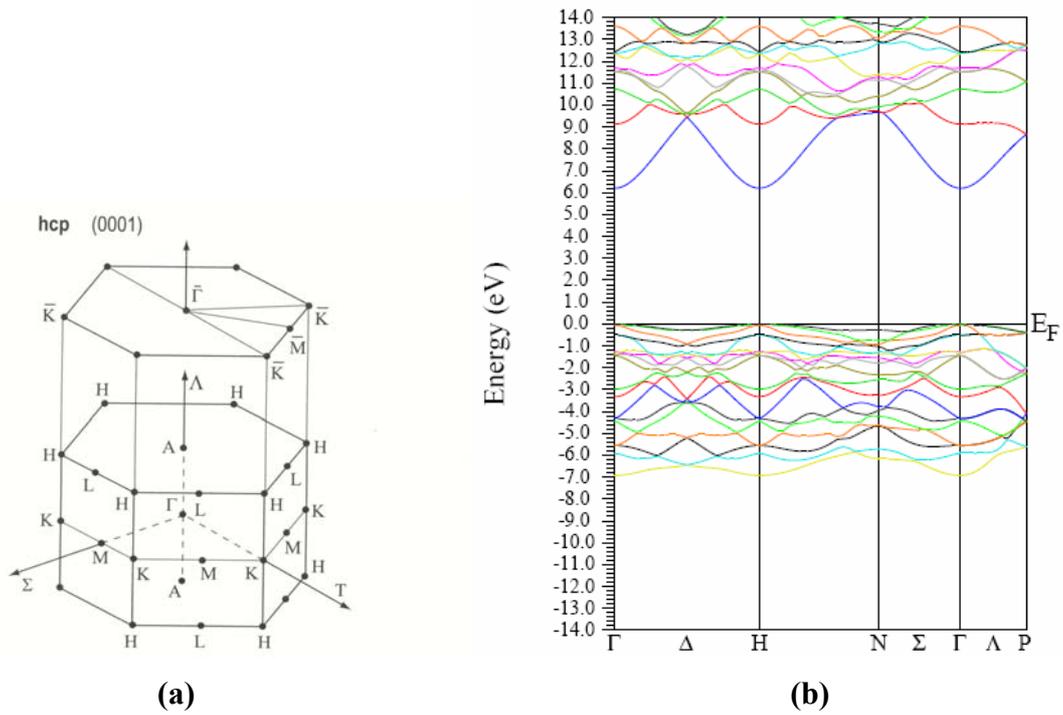
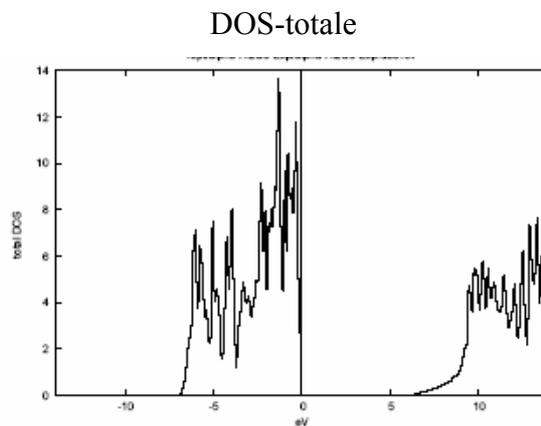


Figure 5.2 (a) les points de hautes symétries dans la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin ;  
 (b) bandes de structures de l'alumine.

**V.1.1.2.2 Densité d'états de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Les figures 5.3 et 5.4 illustrent les densités d'états projetés sur les orbitales des atomes d'aluminium et d'oxygène de la structure respectivement.

Les résultats du DOS confirment l'existence de grand gap d'énergie et la dominance du caractère « p » de l'oxygène dans la bande de valence et le caractère « s » et « p » de l'aluminium dans la bande de conduction.



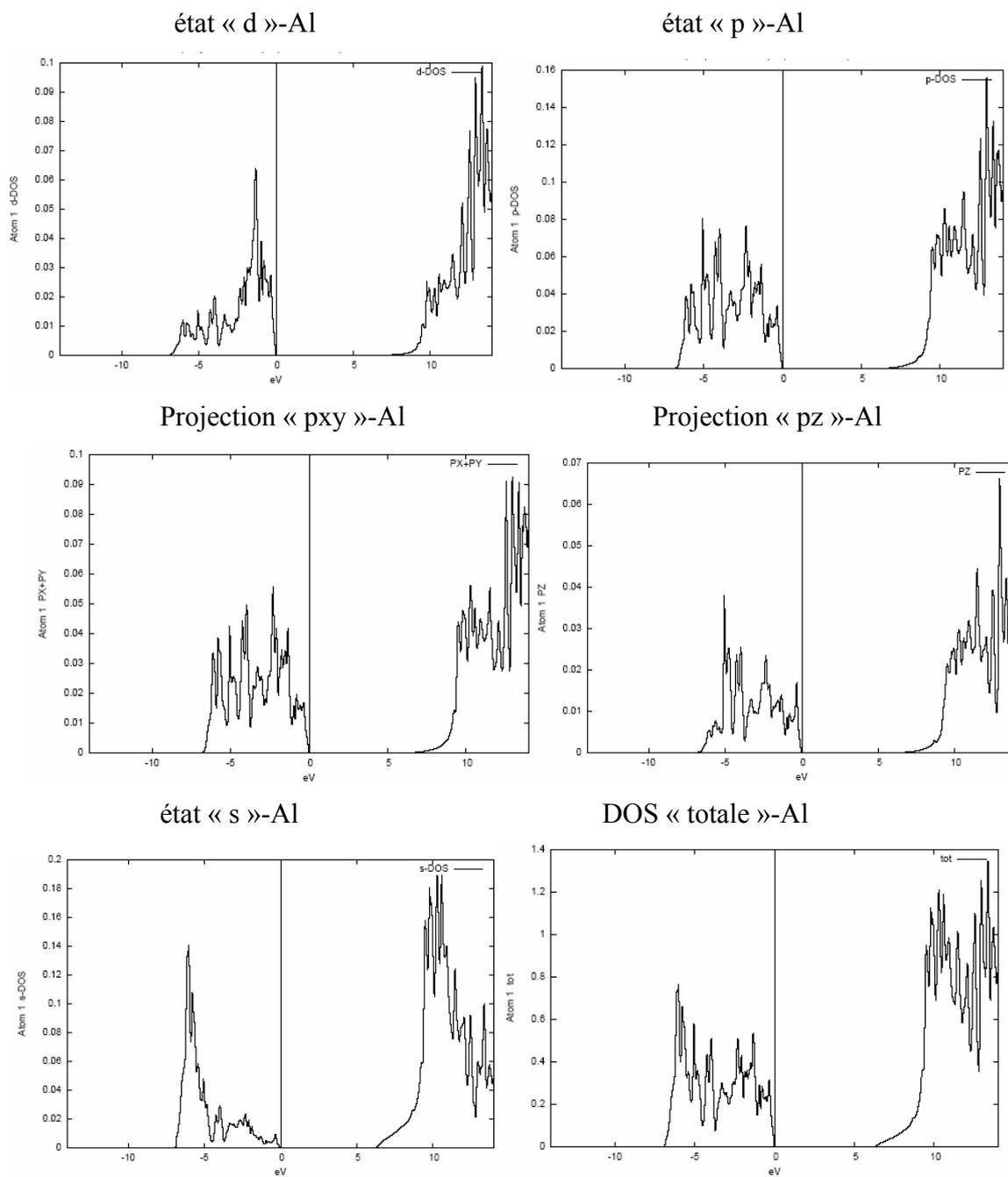


Figure 5.3 Densité d'états de l'Aluminium.

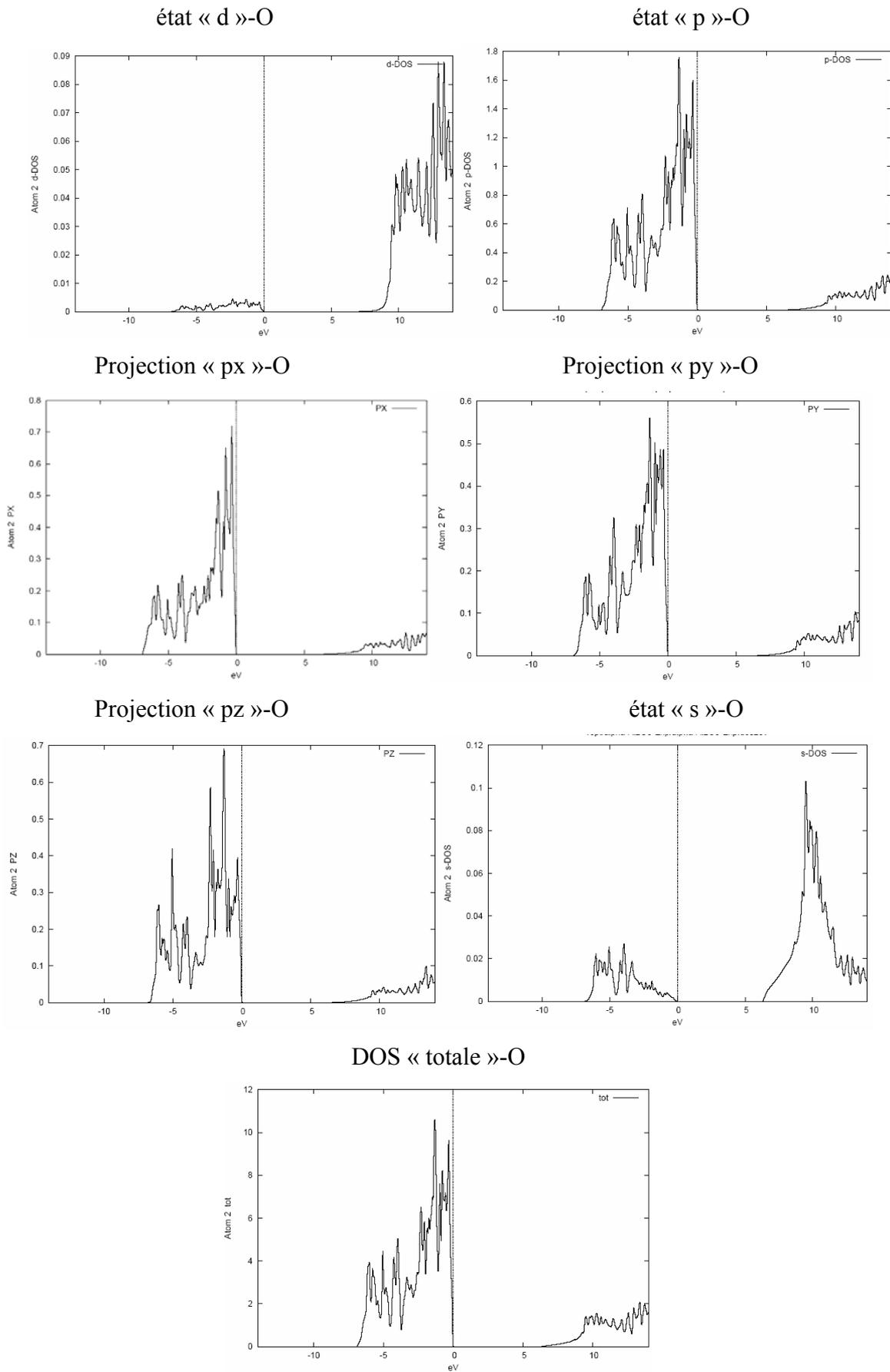


Figure 5.4 Densité d'états de l'Oxygène.

### V.1.2 Etude de l'interface Cu(111)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)

L'étude de l'interface cuivre/alumine s'est portée sur les Cu(111)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) (2x2). Ce choix est lié au fait que pour ce système la différence des paramètres de mailles est faible (<3%) ce qui ne risque pas d'introduire de grandes distorsions à l'interface.

D'autre par, la surface Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) est la surface basale de croissance préférentielle pour les techniques d'élaboration des couches minces telles que la CVD, la PVD.

Plusieurs travaux ont montré que la surface Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) est stable jusqu'à des températures au voisinage de 1000° [99]. Cette surface ne subit pas de reconstructions majeures

Lors des dépôts de l'alumine sur le cuivre, plusieurs terminaisons peuvent être considérées. Parmi ces possibilités, il a été montré [4,100] la stabilité de l'oxygène comme première couche déposée. Ceci peut être expliqué par leur grande ionicité est leur caractère polaire. La suite des couches supérieures suit l'arrangement périodique de l'alumine. La figure 5.5 illustre cet arrangement.

Le tableau 5.2 regroupe les positions des atomes à l'interface

#### V.1.2.1 Structure à l'interface

Tableau 5.2 Positions des atomes de l'alumine

Dépôt	<u>Atome Al</u>			<u>Atome O</u>		
	x	y	z	x	y	z
Alpha-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.35228	0.35220	0.35228	0.55640	0.25000	0.94360

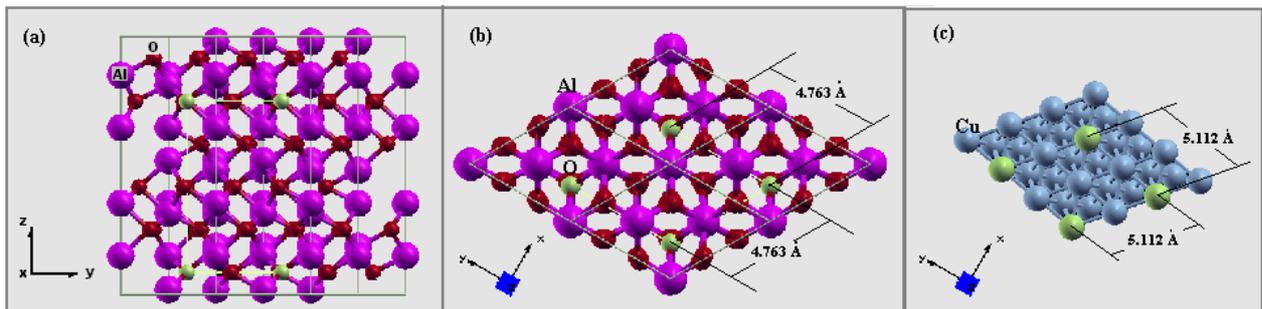


Figure 5.5 (a) vue de profil de la structure de l'Alumine ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ;

(b) vue de dessus de la surface (0001) de l'Alumine,

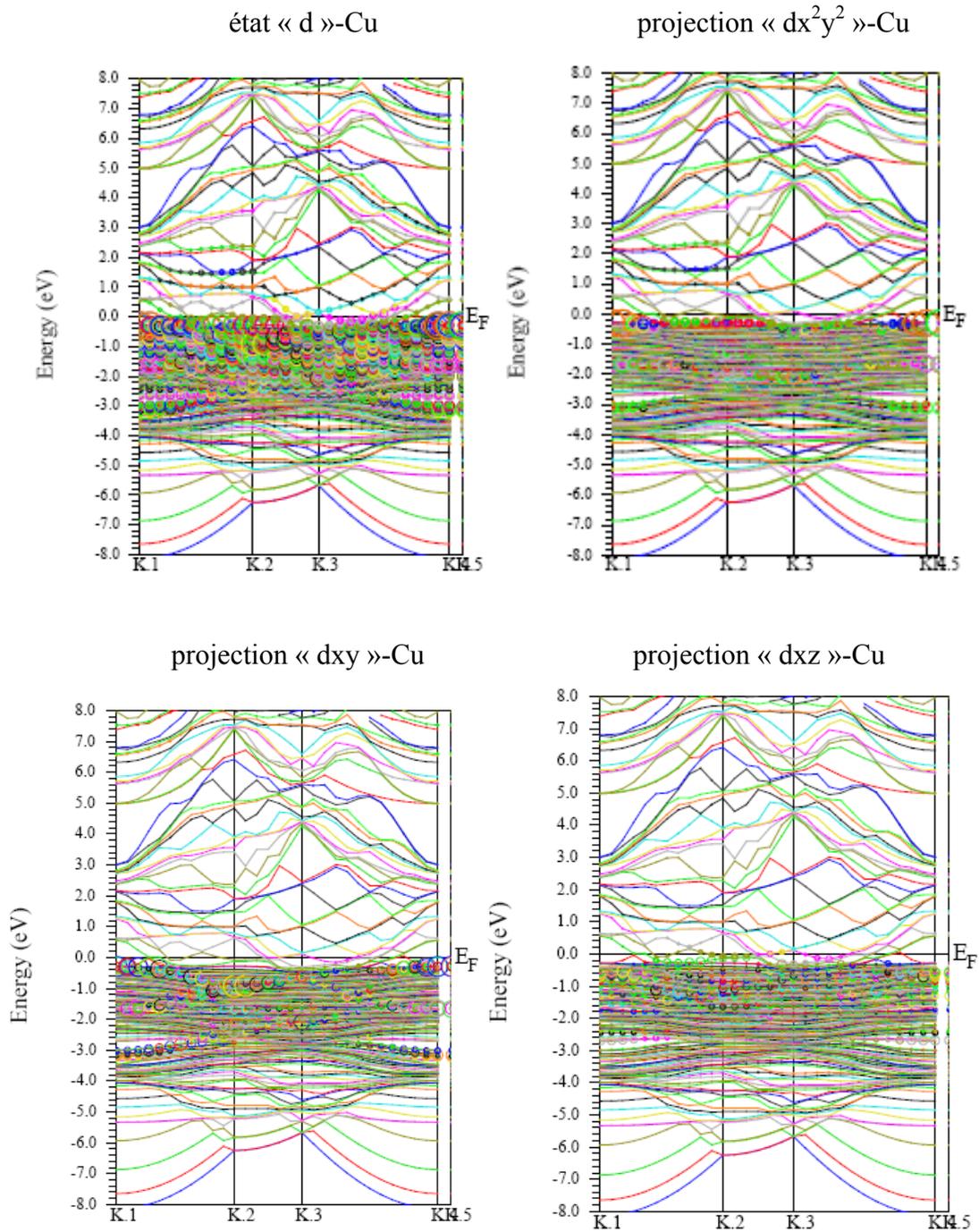
(c) vue de dessus de la surface propre Cu(111) sur laquelle va être déposée

l'alumine. (en vert, sont indiqués les atomes d'Oxygène (petites sphères (b)) qui composent l'interface avec les atomes du cuivre (grandes sphères (c)).

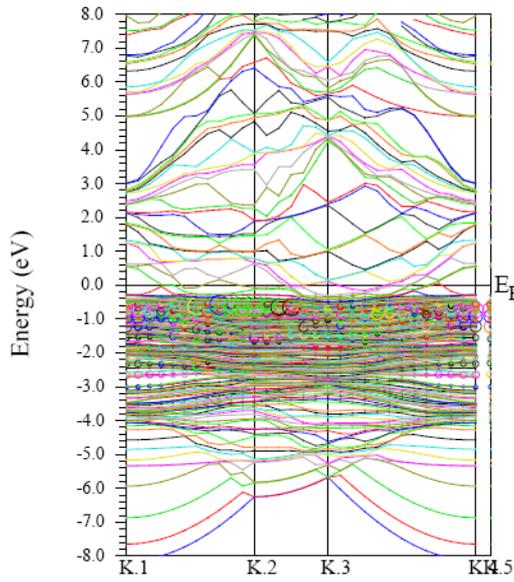
### V.1.2.2 Propriétés électroniques

#### V.1.2.2.1 Structure de bandes à l'interface Cu(111)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)

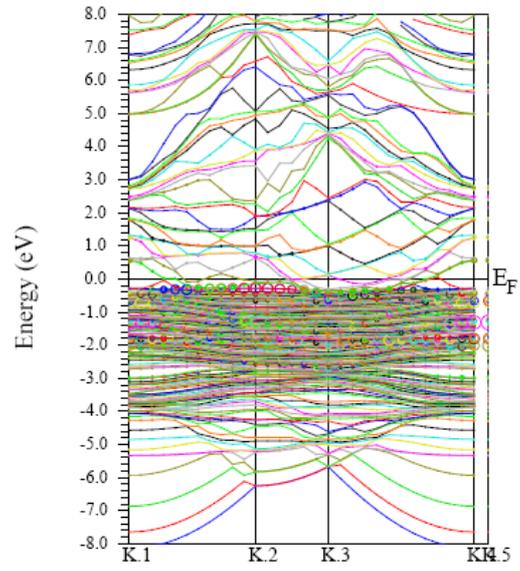
L'étude des structures de bandes du système tel qu'indiqué sur la figure 5.6 donne un mixage et une hybridation apparante des orbitales « d » du cuivre les « p » de l'oxygène. La position du niveau de Fermi confirme l'aspect conducteur du système. Ce résultat peut s'expliquer par la faible épaisseur du dépôt d'alumine. On remarque aussi l'apparition de structures de surfaces « p » associées aux atomes de l'oxygène dans l'alumine. L'hybridation ce fait principalement entre les états de surface « p » et les états « d » du cuivre.



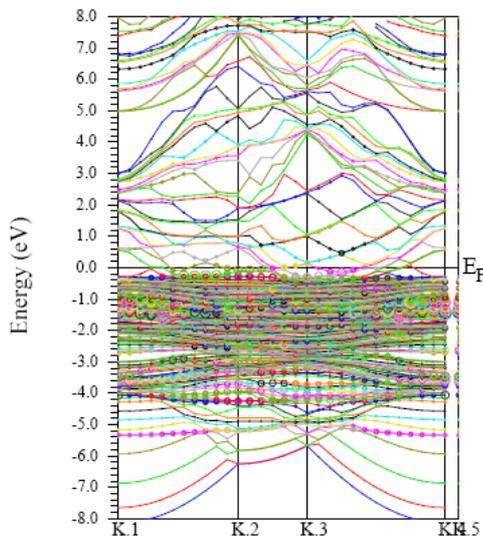
projection « dyz »-Cu



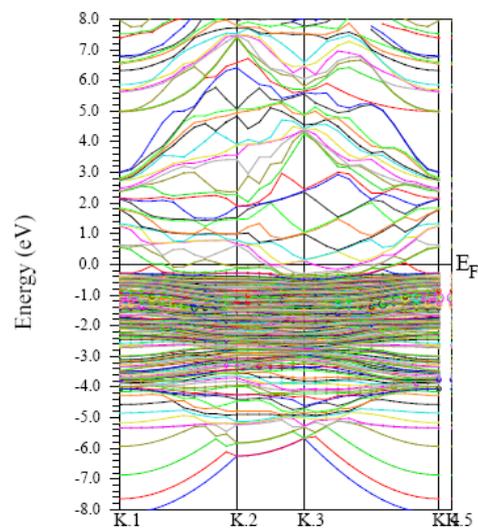
projection « dz<sup>2</sup> »-Cu



état « p »-O



projection « px »-O



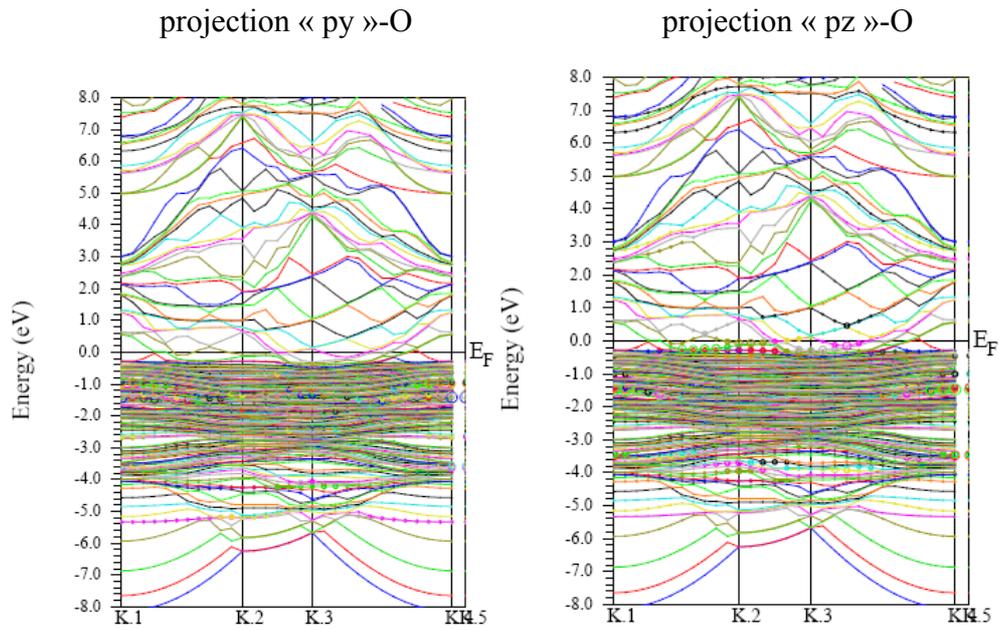
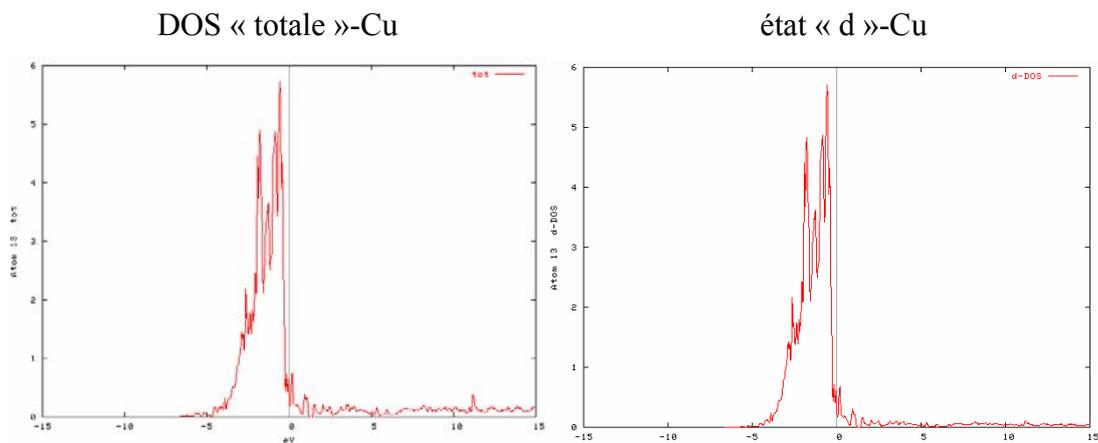


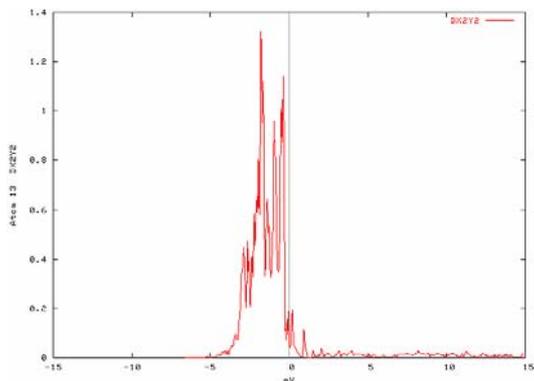
Figure 5.6 Structures de bandes des atomes à l'interface cuivre alumine et leurs projections.

### V.1.2.2.2 Densité d'états à l'interface Cu(111)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)

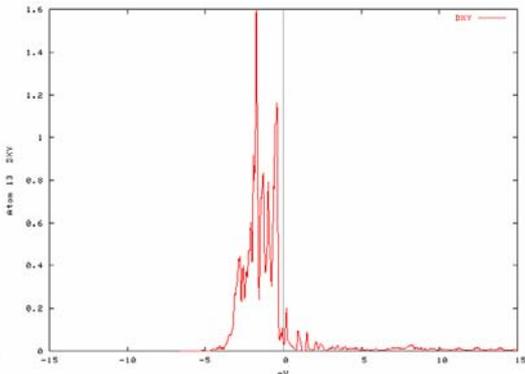
L'analyse des densités d'états associées aux atomes du cuivre et d'oxygène juste à l'interface montre, telles qu'illustrée sur la figure 5.7, le recouvrement des orbitales « p » de l'oxygène et « d » du cuivre. Le caractère métallique est clairement visible à travers la position du niveau de Fermi. La comparaison de ces densités d'états avec celles de la surface propre du cuivre et celles en volume de l'alumine montre le décalage des positions des structures lors de la création de l'interface.



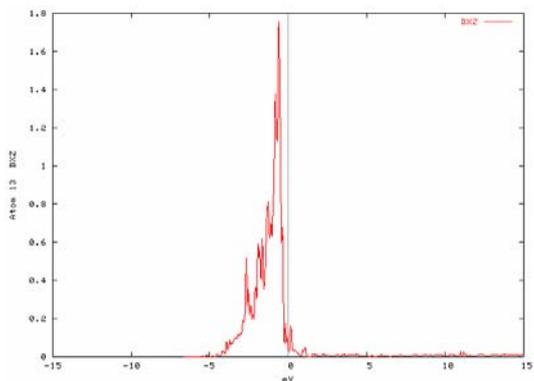
projection «  $dx^2y^2$  »-Cu



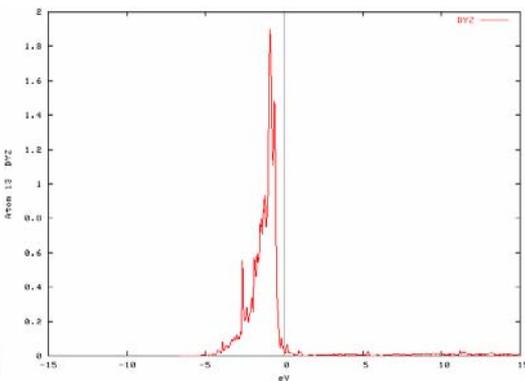
projection «  $dxy$  »-Cu



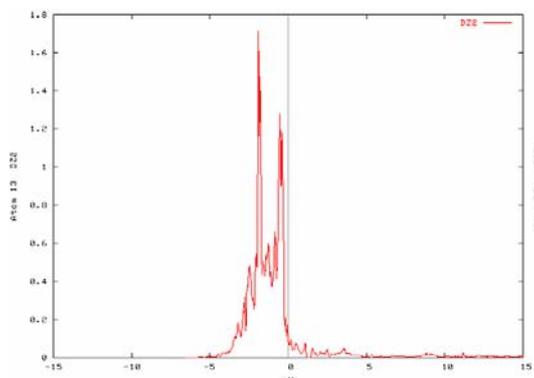
projection «  $dxz$  »-Cu



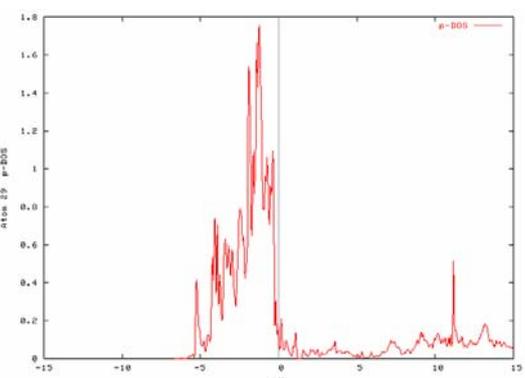
projection «  $dyz$  »-Cu



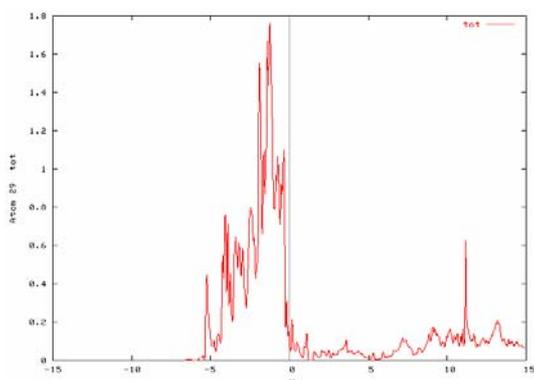
projection «  $dz^2$  »-Cu



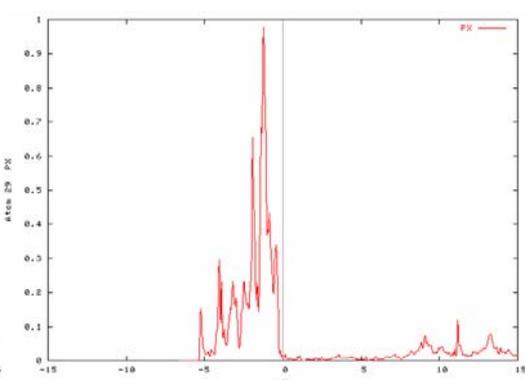
état «  $p$  »-O



DOS « totale »-O



projection «  $px$  »-O



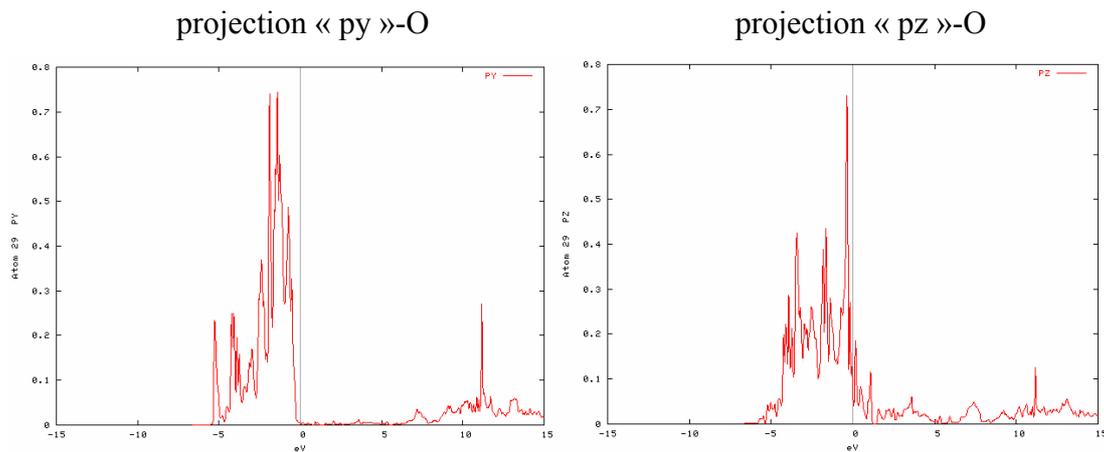


Figure 5.7 densité d'états des atomes à l'interface cuivre alumine.

### V.1.2.2.3 Densité de charges à l'interfaces $\text{Cu}(111)\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$

La figure 5.8 illustre la densité de charge différentielle du système  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ . Les isocontours des densités de charges indiquent la concentration des charges aux voisinages des atomes. Ce résultat montre le caractère ionique des liaisons à l'interface.

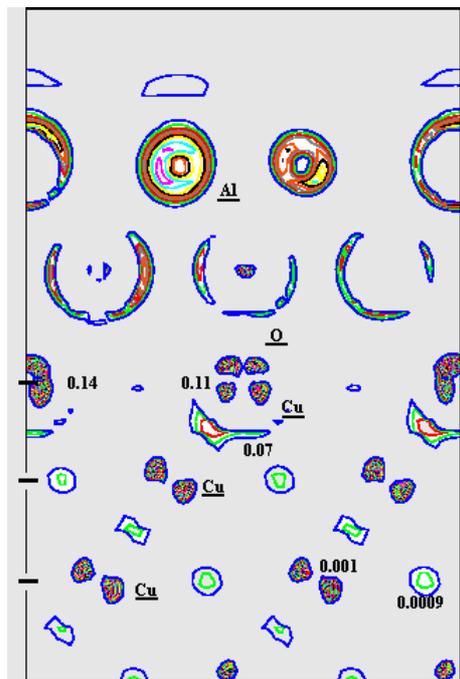


Figure 5.8 isocontours de densité de charges différentielles cuivre alumine le long d'une direction perpendiculaire à l'interface.

## V.2 Etude du système cuivre-silice

### V.2.1 Etude en volume de la silice $\alpha$ -cristobalite ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>)

#### V.2.1.1 Structure de la silice $\alpha$ -cristobalite ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>)

La silice présente aussi plusieurs phases allotropiques, alpha cristobalite, bêta cristobalite, quartz .... Dans ce travail nous avons utilisé la silice  $\alpha$ -cristobalite car c'est la plus stable et que ses paramètres de maille ne présentent pas un grand désaccord avec ceux du cuivre. Sa structure est tétragonale. La figure 5.9 présente cette structure et ses projections sur plusieurs plans.

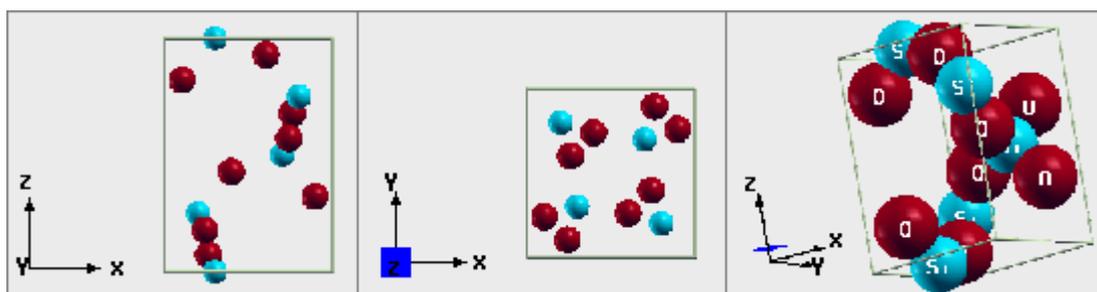


Figure 5.9 Structure cristalline de la silice ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>) ; (l'oxygène représenté par les sphères rouges, le silicium par les sphères bleues).

Dans les tableaux 5.3a,b sont regroupés les données structurales de la silice, ainsi que les paramètres utilisés dans les calculs atomistiques.

Tableau 5.3a Données structurales de la silice

Dépôt	Groupe d'espace	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Alpha-SiO <sub>2</sub>	P4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 (#92) (tetragonal)	4.971 Å	4.971 Å	6.918 Å	90	90	90

Tableau 5.3b données des calculs de la silice

Paramètre	SiO <sub>2</sub>
R <sub>mt</sub> (bohr)	Si : 1.45 O : 1.45
$I_{\max}^{wf}$	12
$I_{\max}^{pot}$	4
$E_{wf}^{\max}$ (Ry)	16
$E_{pot}^{\max}$ (Ry)	169
k-points	5

### V.2.1.2 Propriétés électroniques de la silice

La silice est un élément de base dans l'industrie de l'électronique. Plusieurs travaux aussi bien expérimentaux que théoriques ont été conduites [8,9,10].

#### V.2.1.2.1 Structure de bandes de SiO<sub>2</sub>

La structure de bandes a été étudiée suivant les points spéciaux de hautes symétries dans la première zone de Brillouin.

La structure de bandes obtenue dans le cadre de l'approximation GGA montre un importante bande interdite estimée à 5.3 eV, figure 5.10, ce qui est en bon accord avec les autres calculs théoriques 6.0 eV [98].

Le sommet de bande de valence présente une faible dispersion ce qui indique que les électrons de valence sont fortement rattachés aux ions d'oxygène. D'autre part, la bande de conduction présente une grande dispersion qui est caractéristique de la forte mobilité des électrons

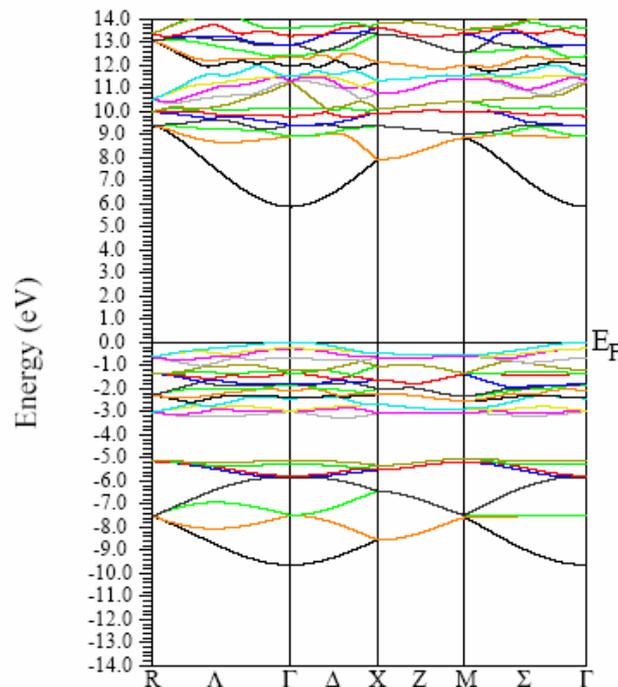


Figure 5.10 Bandes de structures de la silice.

#### V.2.1.2.2 Densité d'états de SiO<sub>2</sub>

Les figures 5.11 et 5.12 illustrent les densités d'états projetés sur les orbitales des atomes de silicium et d'oxygène de la structure respectivement.

Les résultats du DOS confirment l'existence de grand gap d'énergie et la dominance du caractère « p » de l'oxygène dans la bande de valence le caractère « s » et « p » du silicium dans la bande de conduction.

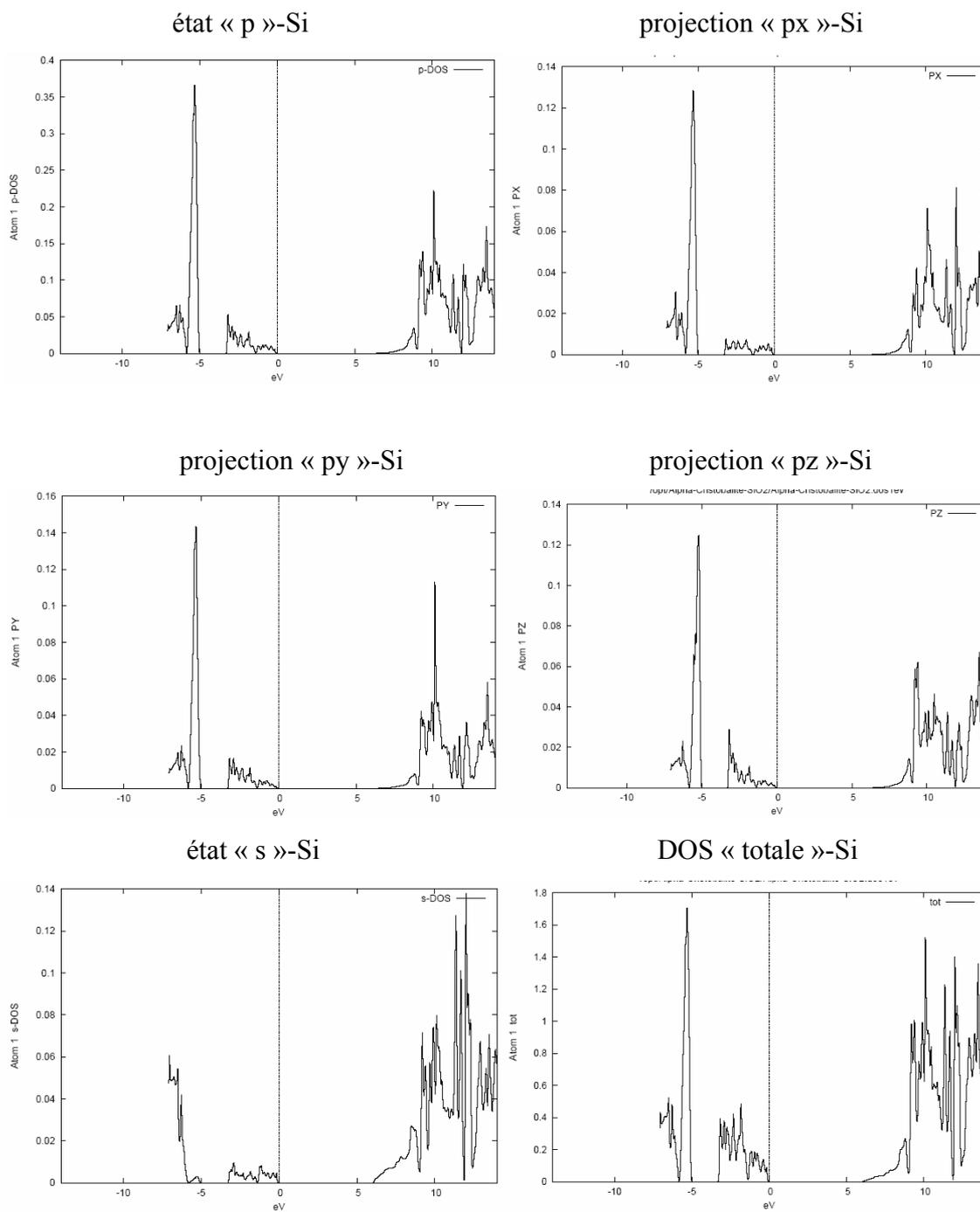


Figure 5.11 Densité d'états de le Silicium à l'interface du dépôt Cu-SiO<sub>2</sub>

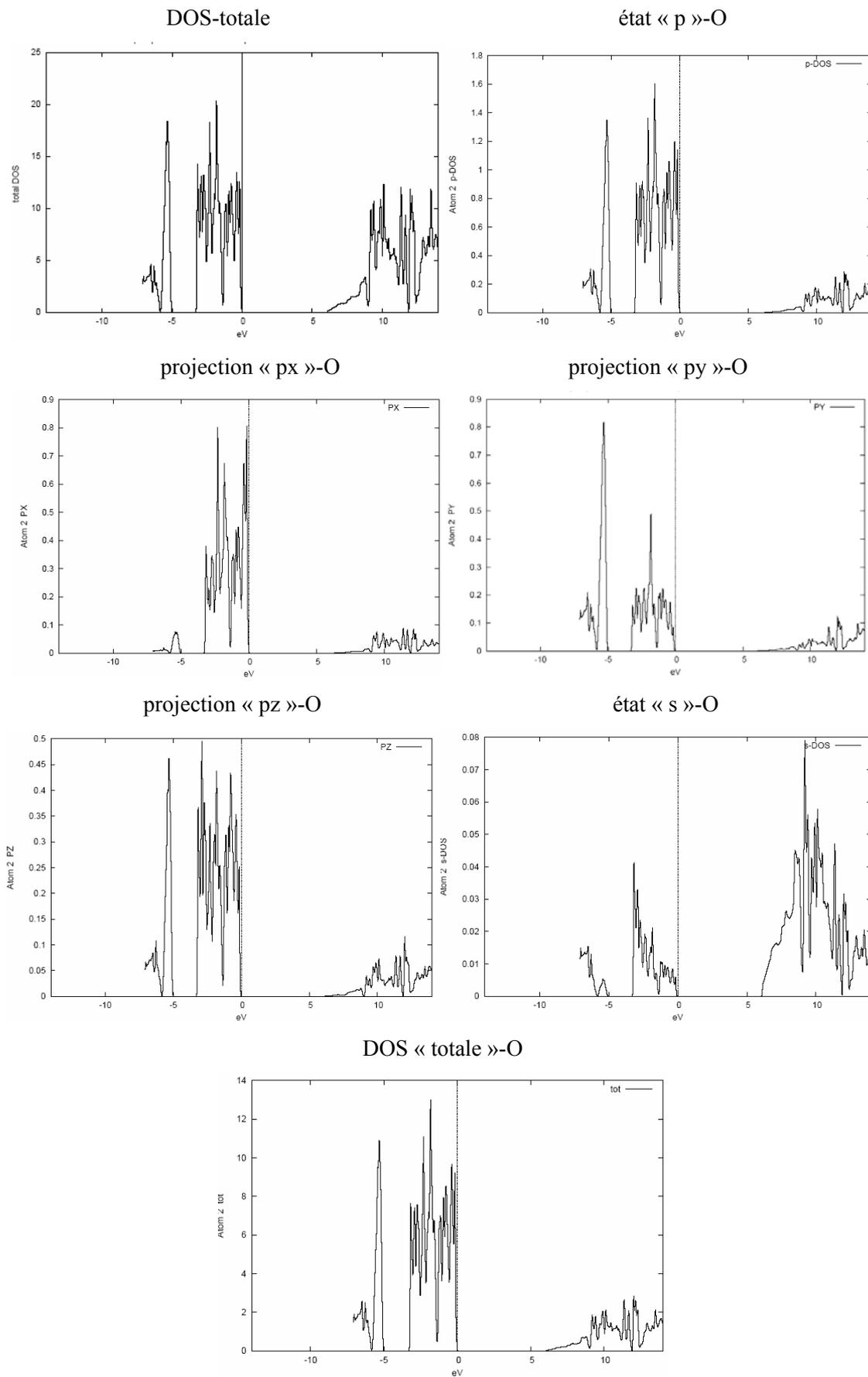


Figure 5.12 Densité d'états de l'Oxygène à l'interface du dépôt Cu-SiO<sub>2</sub>

## V.2.2 Etude de l'interface Cu(001)-SiO<sub>2</sub>(001)

### V.2.2.1 Structure à l'interface

L'étude de l'interface cuivre/silice s'est fait sur les Cu(001)-SiO<sub>2</sub>(001) (2x2). Ce choix est conduit par le fait que pour ce système la différence des paramètres de mailles est faible (<3%) ce qui ne risque pas d'introduire de grandes distorsions à l'interface.

Lors des dépôts de la silice sur le cuivre, plusieurs terminaisons peuvent être considérées. Parmi ces possibilités, il a été montré [8,9,10] la stabilité de l'oxygène comme première couche déposée. Ceci peut être expliqué par leur grande ionicité est leur caractère polaire des liaisons. La suite des couches supérieures suit l'arrangement périodique de la silice. La figure 5.13 illustre cet arrangement.

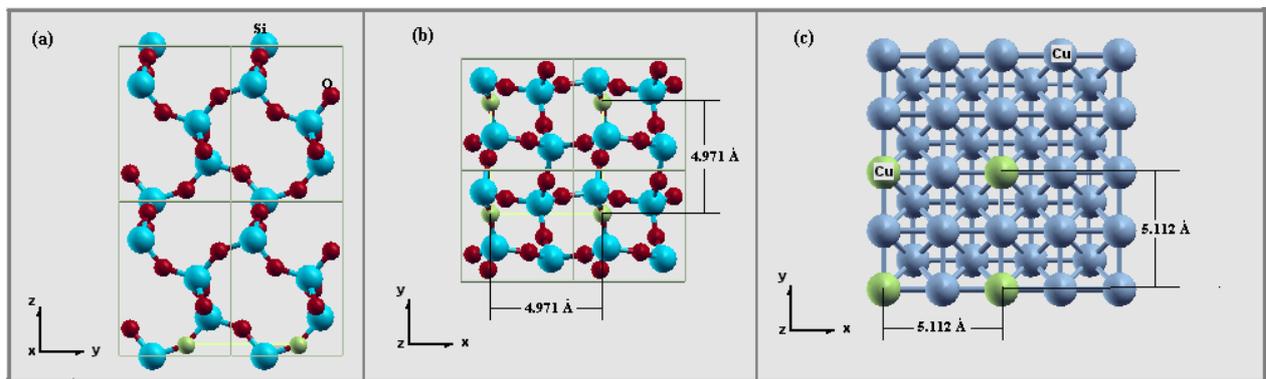


Figure 5.13 (a) vue de profile de la structure de la silice ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>) ;

(b) vue de dessus de la surface (001) de la silice,

(c) vue de dessus de la surface propre Cu(001).

(en vert, sont indiqués les atomes d'Oxygène (petites sphères (b)) qui composent l'interface avec les atomes du cuivre (grandes sphères (c)).

Dépôt	<u>Atome Si</u>			<u>Atome O</u>		
	x	y	z	x	y	z
Alpha-SiO <sub>2</sub>	0.30004	0.30004	0.00000	0.23976	0.10324	0.17844

### V.2.2.2 Propriétés électroniques

#### V.2.2.2.1 Structure de bandes à l'interface Cu(001)-SiO<sub>2</sub>(001)

L'étude des structures de bandes du système tel qu'indiqué sur la figure 5.14 donne un mixage et une hybridation apparente des orbitales « d » du cuivre les « p » de l'oxygène. Ce résultat peut s'expliquer par la faible épaisseur du dépôt de la silice. On remarque aussi l'apparition de structures de surfaces « p » associées aux atomes de l'oxygène dans la silice. L'hybridation ce fait principalement entre les états de surface « p » et les états « d » du cuivre.

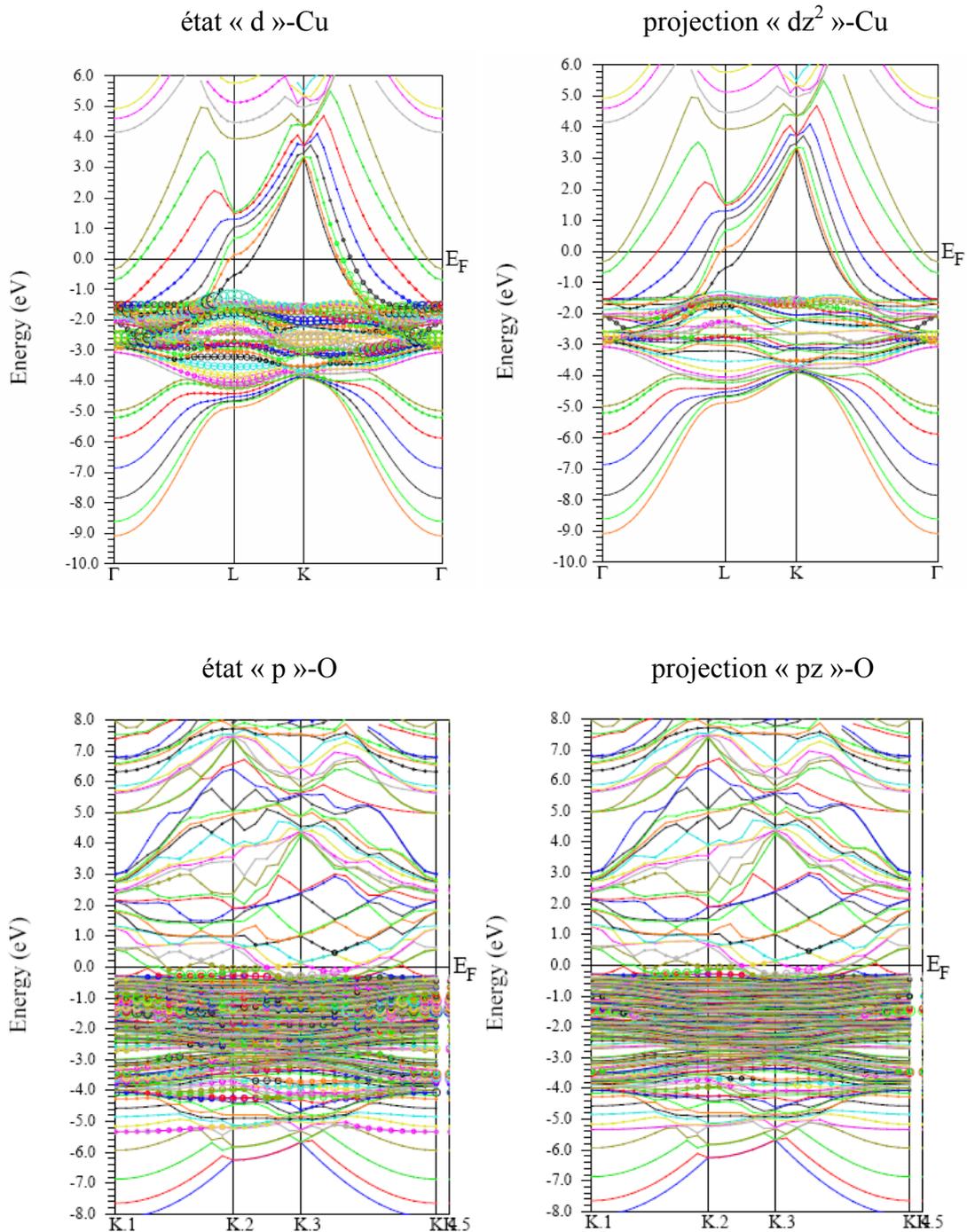
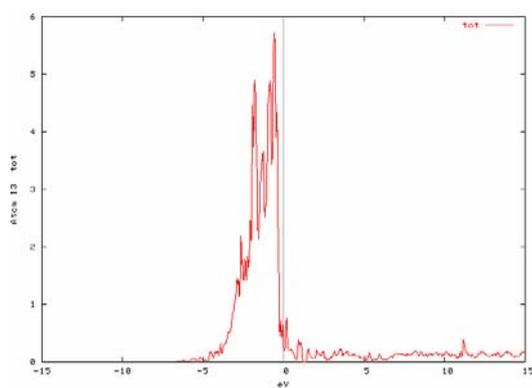


Figure 5.14 Structures de bandes des atomes à l'interface cuivre silice et leurs projections.

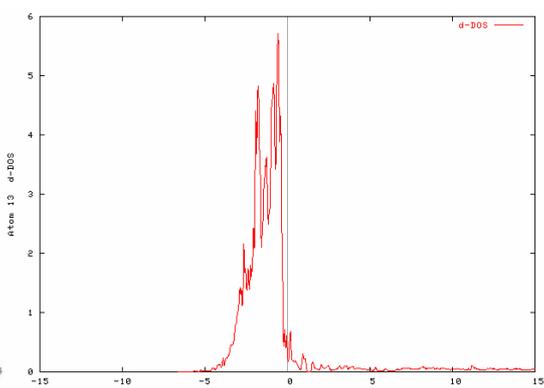
#### V.2.2.2.2 Densité d'états à l'interface Cu(001)-SiO<sub>2</sub>(001)

L'analyse des densités d'états associées aux atomes du cuivre et d'oxygène juste à l'interface montre, telles qu'illustrée sur la figure 5.15, le recouvrement des orbitales « p » de l'oxygène et « d » du cuivre. Le caractère métallique est clairement visible à travers la position du niveau de Fermi. La comparaison de ces densités d'états avec celles de la surface propre du cuivre et celles en volume du silicium montre le décalage des positions des structures lors de la création de l'interface.

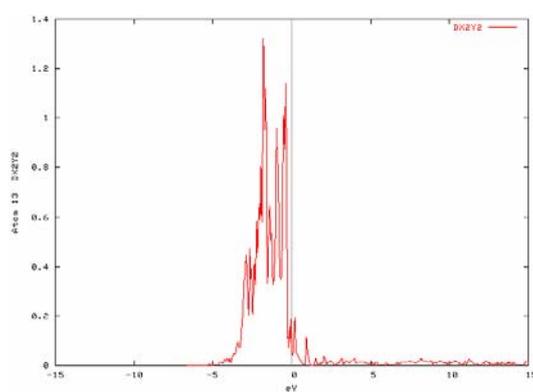
DOS « totale »-Cu



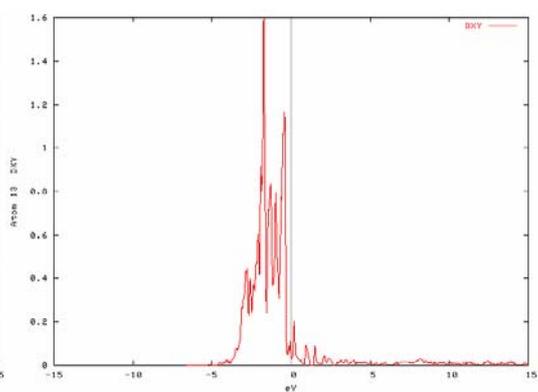
état « d »-Cu



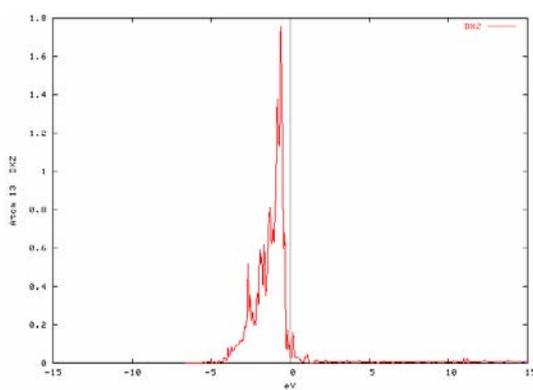
projection «  $dx^2y^2$  »-Cu



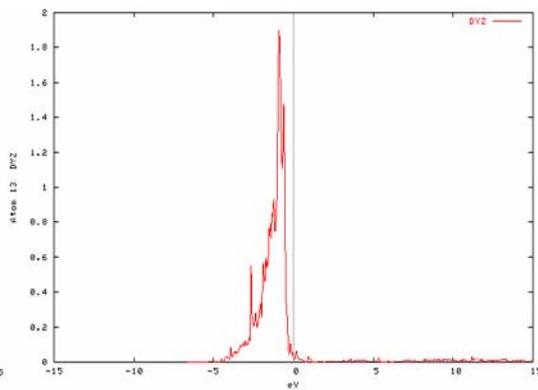
projection «  $dx_y$  »-Cu



projection «  $dx_z$  »-Cu



projection «  $dy_z$  »-Cu



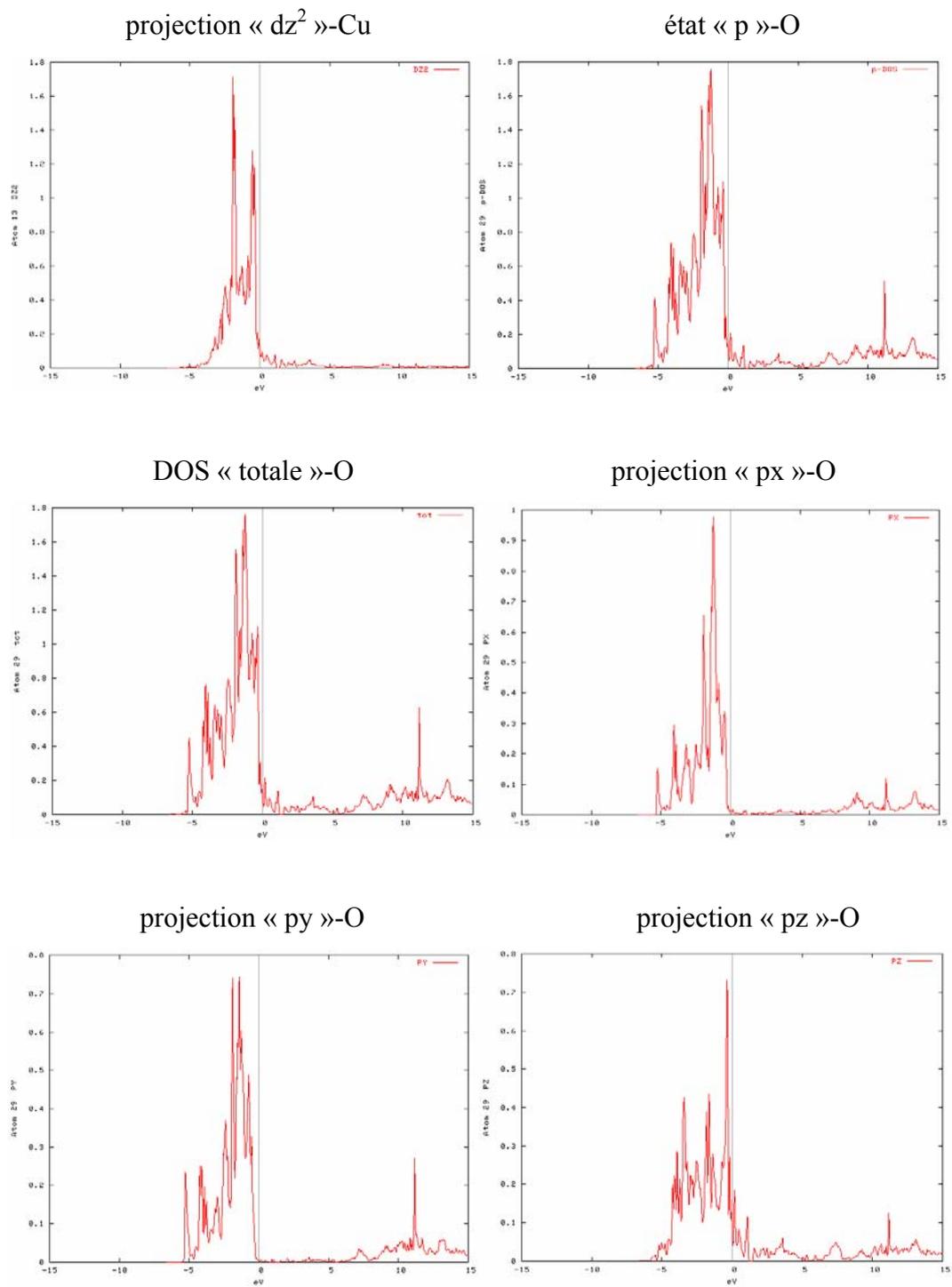


Figure 5.15 densité d'états des atomes à l'interface cuivre silice.

### V.2.2.2.3 Densité de charges à l'interface Cu(001)-SiO<sub>2</sub>(001)

La figure 5.16 illustre la densité de charge différentielle du système Cu-SiO<sub>2</sub>. Les isocontours des densités de charges indiquent la concentration des charges aux voisinages des atomes. Ce résultat montre le caractère ionique des liaisons à l'interface.

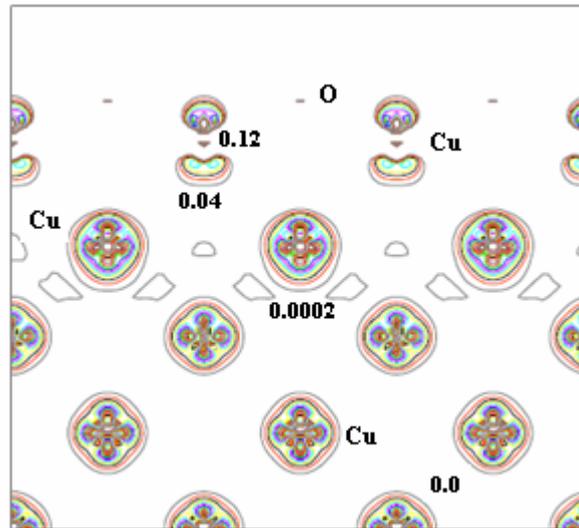


Figure 5.16 isocontours de densité de charges différentielles cuivre silice le long d'une direction perpendiculaire à l'interface.

# **Conclusion Générale**

L'étude, à partir du premier principe, de la structure cristalline en volume du cuivre nous a permis d'obtenir les propriétés structurales et électroniques de ce système à l'équilibre.

Dans le cadre des deux potentiels d'échange et de corrélation, l'analyse des résultats et leurs comparaisons avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux nous a permis d'estimer la précision des deux approximations et ainsi de valider notre démarche.

La modélisation des surfaces propres du cuivre a été effectuée à travers la recherche des paramètres optimaux du système :

- Nombre de couches
- Valeur du vide de séparation inter-couches
- Etude de la relaxation des couches à la surface.

L'analyse des résultats structuraux et électroniques nous a permis de quantifier la relaxation des couches, l'estimation de la fonction de travail, l'énergie de surface, ainsi que les modifications des propriétés électroniques induites par les états de surfaces. L'analyse de la densité de charge et le transfert de charge a permis de connaître la nature des liaisons.

La comparaison des résultats obtenus lors de cette étude avec ceux de la littérature donne des résultats très comparables.

L'étude de l'oxydation des surfaces du cuivre est passée premièrement, par la recherche des sites les plus favorables pour le dépôt des atomes d'oxygène sur ces surfaces. L'analyse détaillée de l'évolution des propriétés électroniques de ces systèmes en fonction du taux de couverture en oxygène de ces surfaces a été ensuite entamée.

L'étude de dépôts d'alumine et de silice sur les surfaces du cuivre a été ensuite conduite. Pour cette étape plusieurs approximations ont été faites :

- Pas de distorsions importantes du système à l'interface.
- On néglige la relaxation à l'interface.
- On ne considère que les premières couches du dépôt sur la surface du cuivre.

Ces différentes hypothèses ont été émises dans le but de simplifier les calculs en rapport avec la complexité des systèmes étudiés.

Les résultats obtenus dans le cadre de ces approximations reste en accords avec d'autres résultats.

Cependant, afin de faire une étude plus complète, il reste en perspective de reprendre les configurations réelles avec une capacité de calcul plus importante.

En conclusion, l'étude menée dans le cadre de cette recherche nous a permis de vérifier les propriétés structurales et électroniques des différents systèmes étudiés ; la prédiction de certaines caractéristiques, en rapport avec leurs arrangements, et cela à partir du premier principe.

# REFERENCES

- [1] Z. Xiong et al., *Phys. Lett. A*, 337, 2416057 (2005).
- [2] G. Bozzolo et al., *Progress in Surf. Sci.* 73, 79 (2003).
- [3] Z. Crljen et al., *Phys. Rev. B* 68, 195411 (2003).
- [4] X.G. Wang et J.R. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 [4], 696 (2003).
- [5] G.L. Zhao et al., *Interf. Sci.* 3, 289 (1996).
- [6] S. V. Dmitriev et al., *Acta Materialia* 52, 1959 (2004).
- [7] W. Zhang et al., *Acta Materialia* 50, 3803 (2002).
- [8] C. S. Chen et al., *Applied Catalysis A, General* 257, 97 (2004).
- [9] V. V. Kriventsov et al., *Jour. Coll. and Interf. Sci.* 215, 23 (1999).
- [10] K. Nagao et al., *Phys. Rev. B* 68, 125403 (2003)
- [11] A. Puisto, Master Thesis, Oxygen adsorption on clean and O precovered Cu(100),  
Lappeenranta university of technology Finland, (2004).
- [12] A. Soon et al., *Phys. Rev. B* 73, 165424 (2006).
- [13] G. Fratesi, PhD thesis, low temperature methane-to-methanol conversion on transition  
metal surfaces, International School for Advanced Studies, (2005).
- [14] C.D. Tanoudji, *Introduction à la mécanique quantique*, Hermann, 3 édition (1995)
- [15] W. Greiner, *quantum mechanics*, Springer-Verlag, Berlin, (1989).
- [16] D.J. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, Kluwer Academic  
Publishers, Boston (USA), 1994.
- [17] A. Ashcroft, Mermin, *Solid States Physics*, Sanders College Publishing, (1980) .
- [18] C. F. Fischer, *the Hartree-Fock method for atoms*, John Wiley & Sons,  
New York, (1977).
- [19] W. Kohn et L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [20] R.O. Jones et O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* 61, 689 (1989).
- [21] J. Hafner, *Acta Materialia* 48, 71 (2000).
- [22] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [23] L.H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23, 542 (1927).
- [24] E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei*, 6, 602 (1927).
- [25] J.C. Slater et al., *Phys. Rev.* 184, 672 (1969).
- [26] D.M. Ceperley et B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [27] S.J. Volko et al., *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).

- [28] J.P. Perdew et Y. Wang, Phys. Rev. B, 45, 13244 (1992).
- [29] L.Hedin et B. I. Lundqvist, J. Phys. C4, 2064 (1971).
- [30] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, et A.R. Williams, Calculated Electronic properties of metals Pergamon, New York, (1978).
- [31] G. Ortiz et P. Ballone, Phys. Rev. B 43, 6376 (1991).
- [32] M.Todorova, PhD thesis, Oxidation of Palladium Surfaces, Berlin, (2004).
- [33] J.P. Perdew et al., Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [34] A.D. Beke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).
- [35] Y. Wang et J.P. Perdew, Phys. Rev. B 44, 13298 (1991).
- [36] J.P. Perdew et al., Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [37] J.P. Perdew et al., Phys. Rev. Lett. 78, 1396 (1997).
- [38] J.P. Perdew et al., J. Chem. Phys. 105, 9982 (1996).
- [39] K. Burke et al., Chem. Phys. Lett. 265, 115 (1997).
- [40] M.C. Holthausen, W. Koch. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. WILEY Weinheim, Allemagne, (2000).
- [41] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98, 1372 (1993).
- [42] C. Adamo et al. , J. Mol. Struct. 493, 145 (1999).
- [43] C.F. Melius et W.A. Goddard, Phys. Rev. A 10, 1528 (1974).
- [44] R. Zunger et M.L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 41, 53 (1978).
- [45] D.D. Koelling et G.O. Arbman, J. Phys. F5, 2041 (1975).
- [46] O.K. Andersen, Phys.Rev. B12, 3060 (1975).
- [47] C.G. Broyden, Math. Comp. 19, 577 (1965).
- [48] M.C. Payne et al., Rev. Mod. Phys. 64, 1045 (1992).
- [49] G. Kresse et J. Furthmuller, Phys. Rev. B 54, 11169 (1996).
- [50] J. Koringa, Physica 13, 392 (1947).
- [51] W. Kohn et N. Rostoker, Phys. Rev. 94, 1111 (1954).
- [52] S. Cottenier, DFT and the family of (L)APW-methods: a step-by- step introduction, K.U. Leuven, (2004).
- [53] H. Skriver, The LMTO method: Muffin-tin orbitals and electronic structure, Springer Verlag, Berlin (1984).
- [54] P. Blaha, K. Schwartz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luiz, WIEN2K An Augmented Plane Wave + Local Orbitals program for calculating crystal properties, Techn. Universität Wien, Austria, 2001.

- [55] Y. Pouillon, thèse de Doctorat, Propriétés structurales et électroniques d'agrégats  $\text{CuO}_n$  ( $n=1-6$ ) et du composé solide  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$  : une étude par la fonctionnelle de densité, université Louis Pasteur, (2002).
- [56] J.C. Slater, Phys.Rev. 51, 846 (1937).
- [57] P. Blaha et al., Z.Phys. B57, 273 (1999).
- [58] nous avons utilisé les unités atomiques (u.a), c'est-à-dire :  $\hbar = m_e = e = 1$  ( $m_e$  étant la masse de l'électron et  $e$  la charge élémentaire);  $4\pi\epsilon_0 = 1$  ;  $1\text{bohr} = 1\text{u.a.} = 0.529177 \text{ \AA}$  ;  $1\text{Ry} = 13.6 \text{ eV}$  .
- [59] L. F. Matheiss et D. R. Hamann, Phys. Rev. B 30, 561 (1986).
- [60] C. Kittel, Physique de l'état solide, 7ème édition, DUNOD, Paris, 1998.
- [61] F.D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. 30,244 (1944).
- [62] W.X. Li et al., Phys. Rev. B 65, 075407 (2002).
- [63] M.V. Ganduglia-Pirovano et M. Scheffler, Phys. Rev. B 59, 15533 (1999).
- [64] A. Khein et al., Phys. Rev. B 51, 4105 (1995).
- [65] C. Domain et C.S. Becquart, Phys. Rev. B 65, 024103 (2001).
- [66] T. Korhonen et al., Phys. Rev. B 51, 9526 (1995).
- [67] R. Pentcheva et M. Scheffler, Phys. Rev. B 61, 2211 (1999).
- [68] R. Pentcheva et M. Scheffler, Phys. Rev. B 65, 155418 (2002).
- [69] C.S. Bae et al., J.Chem. Phys. 113, 6926 (2000).
- [70] J. M. Carlsson, Theoretical Methods for Surface Science, Fritz-Haber-Institut, Berlin.
- [71] J. Rath et A. Freeman, Phys. Rev. B 11, 2109 (1975).
- [72] H. Monkhorst et J.D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).
- [73] F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen, Cohesion in Metals, North-Holland, Amsterdam, 1988.
- [74] G. Bozzolo et al., J. Comput. Aided Mater. Des. 1 (1993) 285.
- [75] H.M. Polatoglou et al., Phys. Rev. B 48, 1877 (1993).
- [76] S.M. Foiles et al., Phys. Rev. B 33, 7893 (1986).
- [77] T. Ning et al., Surf. Sci. 206, L857 (1988).
- [78] W. R. Tyson et W. A. Miller, Surf. Sci. 62, 267 (1977).
- [79] S.A. Lindgren et al., Phys. Rev. B 29, 576 (1984).
- [80] S.P.Tear et al., J. Phys. C, Cond.. Matter 14, 3297 (1981).
- [81] HL Davis et al, J.Vac. Sci. Tech. 20, 842 (1982).
- [82] R. Mayer et al., Phys. Rev. B 35, 3102 (1987).

- [83] H.L. Davis et J.R. Noonan, *Surf. Sci.* 126, 245 (1983).
- [84] D.M. Lind et al., *Phys. Rev. B* 35, 9037 (1987).
- [85] Q.T. Jiang et al., *Phys. Rev. B* 44, 5773 (1991).
- [86] P.O. Gartland et al., *Phys. Rev. Lett.* 28, 738 (1973).
- [87] G.A. Haas et R.E. Thomas, *J. Appl. Phys.* 48, 86 (1977)
- [88] G.G. Tibbets et al., *Phys. Rev. B* 15, 3652 (1977).
- [89] S. Walter et al., *Surf. Sci.* 458, 155 (2000).
- [90] L.D. Schmidt et R. Gomer, *J. Chem. Phys.* 45, 1605 (1966).
- [91] L.W. Swanson et R.W. Strayer, *J. Chem. Phys.* 48, 2421 (1968).
- [92] Z. Sidorski et al., *J. Chem. Phys.* 50, 2382 (1969).
- [93] A. Euceda et al., *Phys. Rev. B* 28, 528 (1983).
- [94] L. Burgi et al., *Surf. Sci.* 447, L157 (2000).
- [95] G. Dehm et al., *Acta Mater.*, 46, 759 (1998).
- [96] International Tables for Crystallography, Vol. A, « Space-Group Symmetry », edited by T. Hahn (Reidel, Dordrecht, Holland, 1983).
- [97] W. E. Lee et K. P. D. Lagerlof, Structural and Electron Diffraction Data for Sapphire ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), *J. Electron Microsc. Techn.* 2, 247 (1985).
- [98] J. Abrahamson, Modeling Alternative High Dielectric Constant Thin films, University of Illinois, Chicago, (2004).
- [99] C. Ruberto, PhD thesis, Metastable Alumina from Theory, Bulk, Surface and Growth of  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Geoteborg, (2001).
- [100] X.G. Wang et al., *Phys. Rev. B* 66, 073411 (2002).