



FACULTÉ DES SCIENCES
MATHÉMATIQUES,
PHYSIQUES ET NATURELLES
DE TUNIS

FACULTÉ DES SCIENCES

LMMA

IM2NP

Thèse en cotutelle présentée pour obtenir le grade universitaire de Docteur en :

Physique et Sciences de la Matière
Matière Condensée et Nanosciences

Hela OUALI

Simulations numériques *ab initio* de l'adsorption de l'ozone O_3 par des couches d'oxydes de cuivre Cu_xO pour une application capteurs de gaz

Soutenue le 14/12/2015 devant le jury :

Pr. S. CHARFI KADDOUR - Université de Tunis El Manar

Dr. A. ESTÈVE - CR1 CNRS - Université de Toulouse

Pr. S. JAZIRI - Université de Carthage

Dr. C. LAMBERT-MAURIAT - MCF - Université d'Aix-Marseille

Pr. M. MAAREF - Université de Carthage

Dr. L. RAYMOND - MCF HDR - Université d'Aix-Marseille

Dr. A. LABIDI - Maître Assistant - Université de Carthage

Examineur

Rapporteur

Rapporteur

Co-encadrante

Directeur de thèse

Directeur de thèse

Invité

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein des deux équipes "Microcapteurs" et "Capteur de gaz" de l'Institut Matériaux Microélectroniques et Nanosciences de Provence (IM2NP) à Marseille et du "Laboratoire Matériaux, Molécules et Application" (LMMA) à l'IPEST à la Marsa.

J'adresse mes plus respectueux remerciements à Mr Khalifa Aguir, professeur à l'Université d'Aix-Marseille et responsable de l'Équipe "Microcapteurs" et à mon directeur de thèse Mr Mohamed Ali Maaref, professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie de Tunis et responsable de l'équipe "Capteurs de gaz" qui m'ont accueillie dans leurs équipes et m'ont offert l'opportunité de mener ces travaux de thèse et m'ont toujours manifesté un soutien réconfortant.

Je voudrais également témoigner de ma profonde gratitude envers mon directeur de thèse Mr Laurent Raymond, maître de conférences à l'Université d'Aix-Marseille et co-responsable de l'équipe "Théorie, Modélisation et Simulation" au sein de l'Im2np et ma co-encadrante Mme Caroline Lambert-Mauriat, maître de conférences à l'Université d'Aix-Marseille, qui m'ont accompagnée et aidée pour mener à terme ces travaux de thèse et la rédaction de ce manuscrit et qui m'ont fait profiter de leurs compétences et de discussions scientifiques enrichissantes. Je les remercie également pour leur patience et leur soutien moral pendant les phases tumultueuses de cette thèse.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à mon co-encadrant Mr Ahmed Labidi, maître assistant à la Faculté des Sciences de Bizerte, pour m'avoir toujours soutenue, pour sa disponibilité et pour l'aide précieuse qu'il m'a toujours apportée.

Je tiens également à exprimer ma joie d'avoir rencontré et cotoyé des collègues chaleureux et sincères, en particulier Amina Bejaoui, Virginie Laithier, Ania Amrous et Mehdi Othman, qui ont fait de mon cadre de travail un espace convivial et m'ont apporté beaucoup de soutien.

Persévérer dans l'aboutissement de cette thèse n'aurait pas pu être possible sans l'énorme soutien de toute ma famille que je remercie du fond du cœur, et plus particulièrement ma mère pour sa présence continue et ses encouragements incessants et mon mari pour le sens du sacrifice dont il a fait preuve et sa présence au quotidien.

à mes parents,

à Riadh,

et à tous ceux qui ont cru en moi.

Table des matières

Introduction Générale	8
1 Capteurs de gaz et phénomènes de détection	13
1.1 Introduction	13
1.2 Capteurs de gaz chimiques	14
1.2.1 Présentation générale	14
1.2.2 Les oxydes métalliques semiconducteurs (MO_x) dans le cadre de la théorie des bandes	15
1.2.3 Interactions gaz/ MO_x	22
1.3 Capteurs de gaz à base de couches d'oxydes de cuivre (Cu_xO)	24
1.3.1 Description du dispositif	24
1.3.2 L'oxyde cuivreux ou cuprite (Cu_2O)	26
1.3.3 L'oxyde cuivrique ou ténorite (CuO)	28
1.3.4 La pulvérisation cathodique comme technique de dépôt	30
1.4 Caractérisations des capteurs de gaz à base de Cu_xO	34
1.4.1 Caractérisations structurales	34
1.4.2 Caractérisations électriques sous ozone	35
1.5 Conclusion	38
2 Théorie de la fonctionnelle de la densité et techniques de calcul	41
2.1 Introduction	41
2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	41
2.2.1 L'approximation de Hartree	43
2.2.2 L'approximation Hartree-Fock	44
2.2.3 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	46
2.2.4 Modèle de Kohn-Sham	48
2.2.5 Approximation de la densité locale (LDA)	49
2.2.6 Approximation des gradients généralisés (GGA)	49
2.2.7 Méthode du champ auto-cohérent	50
2.2.8 Relaxations ioniques	51
2.3 La correction de Hubbard (DFT+U)	52
2.4 Le code SIESTA et les techniques de calcul	54
2.4.1 Les électrons de cœur	55
2.4.2 Les électrons de valence	55
2.4.3 Erreur de superposition de base (BSSE)	58
2.4.4 Champ auto-cohérent (SCF)	60
2.4.5 Relaxations atomiques par gradients conjugués (CG)	61
2.4.6 Étalonnage de la zone de Brillouin	61

2.4.7	Charges de Mulliken	61
2.4.8	La technique de supercellule	62
2.5	Conclusion	63
3	Simulations <i>ab initio</i> de l'adsorption de l'ozone sur des surfaces d'oxydes de cuivre	66
3.1	Introduction	66
3.2	La molécule d'ozone (O ₃)	67
3.2.1	Présentation générale	67
3.2.2	Simulation de la molécule	68
3.3	Oxyde cuivrique ou ténorite (CuO)	70
3.3.1	Simulation du CuO en volume	70
3.3.2	Étude de la surface (111) du CuO	75
3.3.3	Adsorption de la molécule O ₃ sur la surface (111) du CuO	87
3.4	Oxyde cuivreux ou cuprite (Cu ₂ O)	97
3.4.1	Simulation du Cu ₂ O en volume	97
3.4.2	Étude de la surface (111) du Cu ₂ O	100
3.4.3	Adsorption de la molécule O ₃ sur la surface (111) du Cu ₂ O	106
3.5	Conclusion	119
	Conclusion Générale	123
	Liste des figures	127
	Liste des tableaux	130
	Bibliographie	133

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Le développement de l'activité industrielle a entraîné beaucoup de changements dans l'environnement. Les changements les plus notables sont la pollution atmosphérique et ses effets dangereusement indésirables sur la nature et la santé humaine. En effet, l'OMS rapporte un taux de mortalité, dû à la dégradation de la qualité de l'air, qui dépasse les deux millions de personnes par an. Les polluants atmosphériques causent non seulement des dégâts sur leurs lieux de production mais ils peuvent, en plus, migrer à de très grandes distances et produire, par des réactions chimiques, des polluants secondaires comme les pluies acides ou l'ozone et provoquer des phénomènes indésirables tels que l'effet de serre et le réchauffement climatique. Pour cela, on a vu apparaître des législations de contrôle de la qualité de l'air depuis plusieurs décennies déjà. Il s'en est suivi l'apparition d'un nouvel axe de recherche et d'une nouvelle industrie technologique, à savoir, les capteurs de gaz. En effet, pour toutes les raisons citées plus haut, un moyen de contrôle qualitatif et quantitatif de la qualité de l'air semble primordial.

En plus des raisons de prévention de la pollution atmosphérique, les capteurs de gaz possèdent des applications dans divers domaines et industries, tels que l'agroalimentaire, l'aéronautique, l'automatique, la médecine légale, les sevrages, la diabétologie, etc. Ces industries encouragent et financent les recherches sur les capteurs de gaz. D'autre part, l'étude du phénomène de détection gazeuse par un matériau présente un intérêt scientifique dans l'avancée de la compréhension des interactions solide-gaz.

Parmi les capteurs et détecteurs de gaz qui existent sur le marché, on trouve des systèmes basés sur la détection infrarouge, la photo-ionisation, la chromatographie en phase gazeuse ou la spectroscopie de masse. Ces techniques consomment beaucoup d'énergie, coûtent cher et les circuits électroniques qui leurs sont associés sont très complexes et encombrants.

Les études menées dans les années cinquante, par Brattain et al. [1], Heiland et al. [2], Bielanski et al. [3] et Seiyama et al. [4], ont été à l'origine de la réalisation d'un autre type de capteurs communément appelés *capteurs chimiques*. Elles ont montré que l'adsorption d'un gaz à la surface d'un oxyde métallique pouvait entraîner des modifications réversibles et appréciables de la résistance électrique du matériau. Ce type de capteurs a été développé pour la première fois dans les années soixante par un ingénieur japonais (N. Taguchi) [5]. Ces capteurs chimiques sont souvent à base d'oxydes métalliques semiconducteurs. Ils ont l'avantage de pouvoir être miniaturisés, de consommer une puissance électrique réduite, d'avoir un faible coût de fabrication, d'être compatibles

avec les procédés microélectroniques et de pouvoir être intégrés avec leurs circuits électroniques dans un seul composant. Leur principe de base repose sur des réactions d'oxydo-réduction entre le gaz cible et la surface solide du capteur. À cause de cela, ils ont l'inconvénient d'être peu sélectifs, c'est-à-dire que la réponse au gaz est similaire pour tous les gaz oxydants ou pour tous les gaz réducteurs. Ils possèdent d'autres inconvénients comme celui d'avoir un signal qui dérive dans le temps, ce qui entraîne une faible reproductibilité, alors qu'ils doivent être stables et fiables.

Depuis, un grand nombre d'études a été mené sur une grande variété de matériaux oxydes métalliques semiconducteurs en tant que couches sensibles de capteurs de gaz. Les couches sensibles à base de semiconducteurs de type n sont beaucoup plus documentées dans la littérature, et nous pouvons citer les travaux réalisés sur le SnO_2 [6–14], le WO_3 [15–24], le TiO_2 , le ZnO [25–29], etc. En revanche, les couches sensibles à base de semiconducteurs de type p le sont beaucoup moins. Il nous a donc semblé utile d'étudier ce type de matériaux, en vue d'éventuelles sensibilités différentes au gaz par rapport aux semiconducteurs de type n et aussi pour mieux comprendre leurs mécanismes de détection. Néanmoins, l'étude de couches sensibles à base de semiconducteurs de type p comme le Cr_2O_3 [30], le $SrTi_{1-x}Fe_xO_2$ [31], le CuO [32–37] et le Cu_2O [38–51], a commencé seulement récemment.

Nos travaux s'inscrivent dans ce cadre. Comme nous l'avons dit plus haut, le choix d'une couche sensible de capteur de gaz semiconductrice type p peut constituer une piste prometteuse pour développer des capteurs avec des réponses différentes dans le but d'améliorer leur sélectivité. De plus, du fait que ce type de semiconducteurs soit moins documenté, leurs mécanismes de détection et de conduction ne sont pas complètement connus et présentent donc un intérêt à nos yeux.

Nous avons porté notre choix sur les oxydes de cuivre CuO et Cu_2O car d'après les travaux de Bejaoui et al. [32–34, 52], l'oxyde cuivrique (CuO) est un oxyde métallique prometteur pour l'application capteurs de gaz. En effet, en reliant les conditions de fabrication de couches minces de CuO à leurs propriétés structurales et morphologiques, qui elles mêmes peuvent être reliées à leurs propriétés électriques, ses travaux ont permis de fixer des conditions de dépôt optimales pour l'application capteur de gaz et de modéliser la réponse du capteur à base de CuO , pour ensuite valider le modèle avec des caractérisations électriques sous gaz (ozone et éthanol). Nous considérons que cette modélisation peut mener au développement et à la reconnaissance d'un signal propre au matériau (en termes de forme, de temps de réponse et de temps de recouvrement) et donc à une meilleure sélectivité.

Le but de nos travaux est d'essayer de mieux comprendre le phénomène de détection mis en jeu entre les oxydes de cuivres CuO et Cu_2O et la molécule

d'ozone (O_3) à l'échelle atomique et d'en étudier les mécanismes physiques et chimiques. Cela, par le biais d'une approche *ab initio* qui permet de simuler les propriétés électroniques de ces matériaux et leurs modifications sous l'effet de l'ozone, ainsi que leurs structures cristallographiques.

Ces travaux ont été réalisés au sein de l'équipe *Microcapteurs* de l'*Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (IM2NP)* de Marseille en collaboration avec l'équipe *TMS (Théorie, Modélisation et Simulation)* et avec l'équipe *Capteurs de gaz* du *Laboratoire des Matériaux, Molécules et Applications (LMMA)* de Tunis. Les deux équipes *Microcapteurs* et *Capteurs de gaz* travaillent depuis des années sur les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs de type n principalement, comme le trioxyde de tungstène (WO_3) et récemment sur des semiconducteurs de type p comme les oxydes de cuivre (Cu_xO). Le but de ces travaux est d'arriver à mettre au point des dispositifs multicapteurs qui constitueront les futurs nez électroniques, capables de détecter la présence de gaz dans l'air ambiant et de mesurer leurs concentrations. La collaboration avec l'équipe *TMS* se fait dans le cadre des travaux de simulations *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*). Les calculs ont également été réalisés au sein du *Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur (CINES-France)*.

Pour réaliser l'étude *ab initio*, nous avons opté pour le code *SIESTA* (Spanish Initiative for Electronic Simulation of Thousands of Atoms) [53, 54] qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et les conditions aux limites périodiques et permet la séparation des électrons de coeur des électrons de valence.

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres.

Dans le premier chapitre nous introduisons en premier lieu notre sujet dans le cadre général des capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques. Nous rappelons des généralités sur les capteurs de gaz chimiques, leur principe de fonctionnement et leurs critères de performance. En second lieu, nous présentons les matériaux oxydes métalliques dont sont constituées les couches sensibles des capteurs, en rappelant brièvement des généralités sur la théorie des bandes, les semiconducteurs et la notion de porteurs de charge. Ensuite, nous parlons de l'interaction entre les couches sensibles semiconductrices qui les constituent et le gaz à détecter. Cette interaction consiste en un phénomène d'adsorption physique ou chimique. Nous parlerons également des réactions d'oxydo-réduction qui se produisent entre la couche sensible, qu'elle soit semiconductrice de type n ou de type p , et le gaz cible, qu'il soit oxydant ou réducteur. Ces réactions sont au cœur du phénomène de détection. Enfin, nous présentons les oxydes de cuivre, CuO et Cu_2O , sur lesquels porte notre étude en exposant leurs principales caractéristiques physico-chimiques, les techniques que nous avons utilisées pour les fabriquer et les caractériser structuralement et électriquement, ainsi que les

résultats de ces caractérisations.

Le second chapitre présente la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans le cadre de laquelle se font les simulations *ab initio* réalisées au cours de cette étude. Dans une première partie, les fondements de cette théorie sont présentés : les approximations de Hartree et Hartree-Fock, les théorèmes de Hohenberg-Kohn et le modèle de Kohn-Sham, ainsi que les deux approximations (*LDA* et *GGA*) qui ont pour but d'estimer l'énergie d'échange-corrélation des électrons. Nous passons également en revue le terme U de Hubbard, ajouté dans le but de corriger l'énergie d'échange-corrélation calculée par la *DFT* standard qui s'est avérée insuffisante pour décrire correctement certains comportements des matériaux étudiés. Dans une seconde partie, nous exposons le code SIESTA pour lequel nous avons opté pour réaliser nos calculs et les fondements physiques sur lesquels il repose. Ce code se base sur une séparation des électrons de cœur et de valence qui sont traités par des fonctions d'ondes différentes que nous avons ajustées de façon à décrire au mieux certaines propriétés de volume des matériaux. D'autres paramètres physiques du code et des techniques de calcul sont également détaillés, comme les relaxations électroniques et ioniques, l'erreur de superposition de base, la technique de supercellule, etc.

Nous exposons, dans le troisième et dernier chapitre, les résultats des simulations *ab initio* des propriétés de volume des deux oxydes de cuivre et des surfaces pour lesquelles nous avons opté. Dans cette partie nous présentons certaines propriétés des surfaces comme leurs énergies par unité de surface, les modifications électroniques et structurales qu'elles subissent après relaxation et nous les comparons avec des travaux réalisés à l'aide d'autres codes ou avec des données expérimentales. Nous présentons également l'étude de défauts ponctuels neutre en surface du CuO . Ensuite nous détaillons la simulation de l'adsorption de la molécule d'ozone sur les deux surfaces de CuO et de Cu_2O . Ces adsorptions donnent lieu à deux types de configurations possibles : une configuration où la molécule d'ozone se dissocie et une autre où elle ne se dissocie pas. Nous présentons ce que ces adsorptions induisent comme changements structuraux et électroniques, notamment le dopage de la surface, le transfert de charge ainsi que les variations d'énergies d'adsorption et d'enthalpies de dissociation qui les accompagnent. Nous montrerons que ce dopage est cohérent avec les variations des résistances des couches d'oxydes de cuivre sous gaz présentées dans la section 1.4.2.

CHAPITRE 1

**CAPTEURS DE GAZ &
PHÉNOMÈNES DE DÉTECTION**

1 Capteurs de gaz et phénomènes de détection

1.1 Introduction

Comme son nom l'indique, un capteur est un système capable de « capter » (détecter) une donnée physique mesurable et de la transformer en une grandeur exploitable. Il existe une variété de capteurs, reposant sur des phénomènes physiques différents selon la grandeur à détecter (capteurs de mouvement, de pression, de lumière, de gaz, etc.)

Dans le cas de notre étude, nous nous intéressons particulièrement à la détection gazeuse par le biais de capteurs chimiques à base d'oxydes métalliques semiconducteurs. D'autres techniques de détection et d'analyse en phase gazeuse existent, mais elles sont en général plus coûteuses, complexes et encombrantes (voire impossibles à intégrer dans des dispositifs électroniques de petite taille) et consomment beaucoup plus d'énergie. Parmi ces techniques nous pouvons citer :

- **La détection infrarouge** : son fonctionnement repose sur le traitement de l'image d'un nuage gazeux sous l'effet d'un rayonnement infrarouge.
- **La photo-ionisation** : le principe de cette technique consiste à bombarder un nuage gazeux avec des photons qui permettent de l'ioniser et de le transformer en plasma. Les ions sont détectés et le plasma permet l'établissement d'un courant électrique mesurable.
- **La spectroscopie de masse** : elle permet de séparer et d'identifier les molécules préalablement ionisées grâce au rapport entre leur charge et leur masse.
- **La chromatographie en phase gazeuse** : cette technique permet la séparation des molécules constituant un mélange gazeux grâce à la mobilité qu'elles acquièrent en se mélangeant à un gaz vecteur. La vitesse de cette mobilité dépend de l'affinité entre ces molécules et le gaz vecteur.
- **Les GasFets** : ces capteurs sont des transistors à effet de champs dont la grille a été remplacée par une surface sensible au gaz à détecter. L'adsorption du gaz sur cette surface modifie son potentiel de surface et par conséquent la conductance du transistor.
- **Les capteurs à ondes acoustiques de surface** : leur principe repose sur la modification de la propagation d'une onde acoustique en surface d'un matériau suite à l'adsorption d'un gaz.

- **Les capteurs à conductivité thermique** : ces capteurs, quand ils sont chauffés, subissent une variation de température suite à l'interaction avec un gaz environnant sans qu'il y ait de réaction chimique.

1.2 Capteurs de gaz chimiques

1.2.1 Présentation générale

Un capteur de gaz chimique est un dispositif capable de mesurer la variation d'une propriété physique due à une réaction chimique, en surface, avec un gaz environnant. Cette propriété physique peut être de nature optique, électrique, magnétique, mécanique ou thermique.

Les systèmes sur lesquels portent nos travaux sont des capteurs de gaz chimiques à base d'oxydes métalliques semiconducteurs et fournissent un signal électrique. Le phénomène principal mis en jeu est la nature de l'interaction entre la molécule gazeuse et la surface du capteur. Cette interaction est un phénomène d'adsorption, physique ou chimique, qui modifie le degré d'oxydation de la surface, et par conséquent, entraîne une perturbation électrique de celle-ci, qui se traduit par une modification de ses propriétés de conduction.

Le fonctionnement d'un capteur de gaz repose principalement sur les caractéristiques suivantes :

- Sa **sensibilité** aux gaz cibles, c'est-à-dire, son aptitude à détecter de faibles concentrations de gaz en fournissant un signal électrique mesurable. Elle est définie par l'équation 1.1

$$S = \left| \frac{R_{gaz} - R_{air}}{R_{gaz}} \right|, \quad (1.1)$$

où R_{gaz} et R_{air} sont, respectivement, les résistances du capteur sous gaz et sous air.

- Sa **sélectivité** par rapport au gaz cible en présence d'autres gaz. Ce critère est souvent le plus difficile à réaliser.
- Son **temps de réponse**, qui est le temps que met le capteur pour atteindre 90% de la réponse maximale. Il dépend de la température de fonctionnement et de la cinétique des réactions chimiques mises en jeu.
- Sa **réversibilité**, qui est sa capacité à revenir ou non à la même situation qu'avant l'exposition au gaz.

- Son **temps de recouvrement**, qui est le temps qu'il met pour retrouver la valeur initiale de la grandeur mesurée depuis le moment où il n'est plus en présence du gaz cible.
- Sa **reproductibilité**, qui est sa capacité à garder la même réponse sous gaz au fil du temps.

Les techniques d'élaboration des capteurs influencent fortement toutes les caractéristiques citées. C'est pourquoi une bonne maîtrise de ces techniques est importante pour l'amélioration des capteurs de gaz.

1.2.2 Les oxydes métalliques semiconducteurs (MO_x) dans le cadre de la théorie des bandes

Le phénomène de détection gazeuse est en réalité le résultat de plusieurs mécanismes physico-chimiques – à savoir l'adsorption et les réactions d'oxydo-réduction entre le gaz cible et la couche sensible MO_x semiconductrice – qui induisent une modification du degré d'oxydation de la surface et par conséquent un transfert de charge entre le gaz et le matériau, semiconducteur. Nous allons donc tout d'abord introduire les matériaux oxydes métalliques semiconducteurs dans le cadre de la théorie des bandes.

La théorie des bandes

La théorie des bandes est un modèle en physique du solide qui essaie de décrire le comportement des électrons dans un matériau solide et de déterminer leurs énergies. Elle a évolué au cours de l'histoire en partant d'une première conception classique, avancée par Drude et Lorentz en 1905, qui assimile les électrons d'un solide à un ensemble de particules classiques ponctuelles et libres. Puisqu'il ne tient pas compte du caractère quantique des électrons, ce modèle ne décrit pas correctement certaines réalités physiques comme la température (à température nulle les électrons ont une énergie nulle).

Avec l'avènement de la théorie quantique, les électrons, décrits par Sommerfeld comme des particules libres dans un puit de potentiel, sont considérés comme des fermions, obéissant à la statistique de Fermi-Dirac.

Jusque-là, on considère que les électrons sont sans interactions et on ne tient pas compte de la structure cristalline de chaque matériau.

Vers 1930, grâce au théorème de Bloch, on considère désormais que les électrons baignent dans un potentiel périodique, $U(\vec{r})$, qui traduit la périodicité de la structure cristalline du solide. La prise en compte de l'énergie potentielle

dans l'équation de Schrödinger (Éq. 1.2) donne lieu à des fonctions d'onde, $\psi(\vec{r})$, appelées fonctions de Bloch (Éq. 1.3).

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \right] \psi(r) = \epsilon \psi(r). \quad (1.2)$$

Dans l'équation 1.2 :

- \hbar est la constante de Planck réduite ;
- m est la masse d'un électron ;
- \vec{r} est le vecteur position ;
- ∇ est l'opérateur de dérivation spatiale ;
- $U(\vec{r})$ est le potentiel périodique dans lequel baignent les électrons ;
- ϵ est l'énergie propre du système ;
- $\psi(\vec{r})$ est la fonction d'onde des électrons et s'écrit :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}, \quad (1.3)$$

où \vec{k} est le vecteur d'onde et $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ une fonction radiale qui possède la périodicité de $U(\vec{r})$ et du cristal.

Pour que les solutions de l'équation de Schrödinger aient la forme des fonctions de Bloch, il faut que $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ vérifie l'équation :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \left(-\vec{k}^2 + 2i\vec{k} \cdot \nabla + \nabla^2 \right) + U(\vec{r}) \right] u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon_{\vec{k}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.4)$$

La dépendance des fonctions $\epsilon_{\vec{k}}$, solutions de l'équation 1.4, au vecteur d'onde \vec{k} constitue la *structure de bande*. Les branches de ces fonctions forment des *bandes* et sont appelées *bandes d'énergie* (repérées par l'indice n) ou *bandes permises* et les intervalles d'énergie pour lesquels il n'existe aucune branche $\epsilon_{\vec{k}}$ (notées ϵ_k) sont appelés *bandes interdites* (voir figure 1.1).

Le vecteur d'onde \vec{k} peut être décomposé en fonction des vecteurs du réseau réciproque du réseau de Bravais du cristal. Le réseau réciproque est défini de manière à ce que pour tout vecteur \vec{G} de ce réseau et pour tout vecteur position \vec{R} du réseau de Bravais,

$$e^{(i\vec{G} \cdot \vec{R})} = 1. \quad (1.5)$$

De cette manière, tout vecteur d'onde \vec{k}' , équivalent à \vec{k} (tel que $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$), possède la même solution que ce dernier. Le réseau réciproque peut alors être réduit à une zone élémentaire qu'on appelle *1^{ère} zone de Brillouin*.

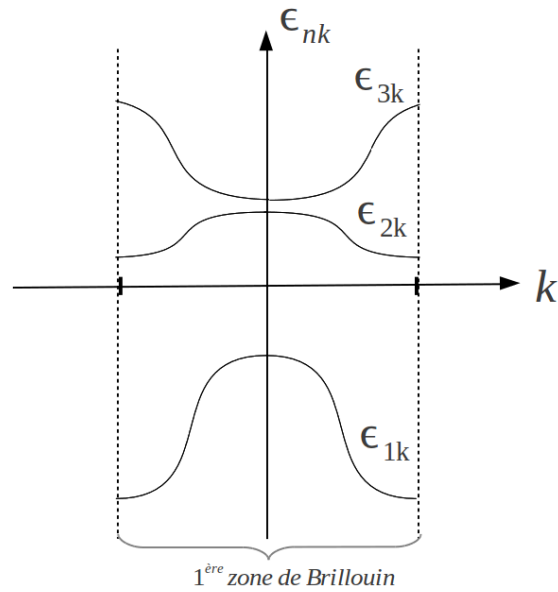


Figure 1.1 – Structure de bande d’un solide.

Au zéro absolu, les électrons possèdent une énergie cinétique non nulle. En suivant le principe d’exclusion de Pauli, chaque électron occupe un seul niveau d’énergie (ϵ_{nk}), en commençant par le plus bas. Le plus haut niveau occupé à température nulle (0 K) est appelé *niveau de Fermi* (ϵ_F). La probabilité de présence des électrons sur chacun de ces niveaux d’énergie, à température donnée, est donnée par la distribution de Fermi-Dirac représentée par la figure 1.2 et s’exprimant comme suit :

$$f(E) = \left[1 + \exp \left(\frac{(\epsilon - \epsilon_F)}{k_B T} \right) \right]^{-1}, \quad (1.6)$$

avec :

- k_B la constante de Boltzman ;
- T la température absolue ;
- ϵ_F l’énergie de Fermi.

Les bandes permises les plus proches du niveau de Fermi sont de deux sortes :

- **La bande de valence**, constituée des niveaux d'énergie occupés par les électrons localisés et permettant la cohésion du solide ;
- **La bande de conduction**, constituée des niveaux d'énergie correspondant aux électrons qui contribuent aux phénomènes de conduction.

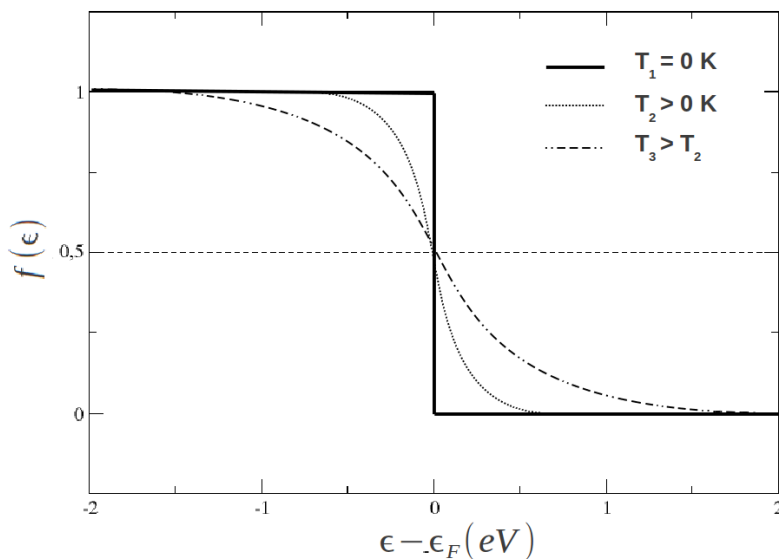


Figure 1.2 – Distribution de Fermi-Dirac en fonction de la température.

Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite (ϵ_g). En fonction de la largeur de celle-ci, du remplissage des bandes permises et de la position du niveau de Fermi, on peut classer tous les matériaux suivant trois catégories : isolants, semiconducteurs et conducteurs (voir figure 1.3).

Les semiconducteurs

Les semiconducteurs sont des matériaux largement utilisés dans l'électronique moderne pour réaliser des composants comme les diodes, les transistors, les circuits intégrés, les lasers à semiconducteur, les cellules photo-voltaïques, les capteurs de gaz, etc. Ils peuvent être élémentaires (*Si*, *Ge*) ou composites (*SiGe*).

Comme présenté sur la figure 1.3, ce matériau est intermédiaire entre les isolants et les conducteurs. S'il ne contient ni impuretés ni défauts, il se comporte

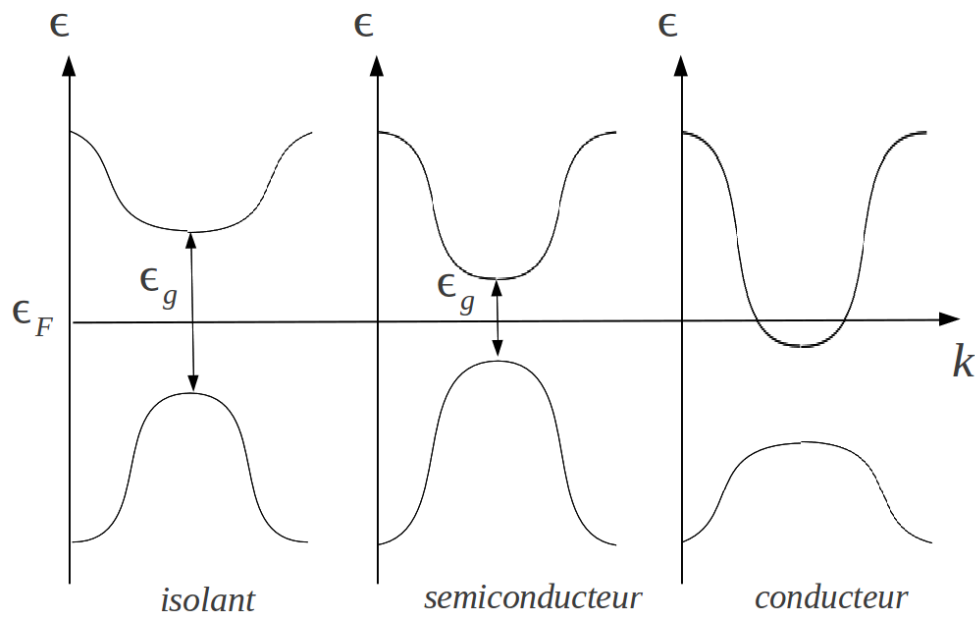


Figure 1.3 – Distribution des bandes d'énergie d'un isolant, d'un semiconducteur et d'un conducteur.

comme un conducteur dont la résistivité va de $10^{-2} \Omega \text{ cm}$ à $10^9 \Omega \text{ cm}$ à température ambiante. Au zéro absolu, il se comporte comme un isolant. Dans ce cas, sa bande de valence est remplie d'électrons et sa bande de conduction est totalement vide [55].

Le phénomène de conduction dans un semiconducteur est assuré soit par la présence de trous dans la bande de valence (conduction de type p), soit par la présence d'électrons dans la bande de conduction (conduction de type n). Deux phénomènes physiques différents peuvent être à l'origine de cette conduction. On parlera alors de conduction intrinsèque et de conduction de dopage.

La conduction intrinsèque : l'agitation thermique est responsable de cette conduction propre au matériau. Si la température est assez élevée ($\geq 300 \text{ K}$, température ambiante), l'énergie thermique est suffisante pour faire passer des électrons du haut de la bande de valence vers le bas de la bande de conduction. Ces électrons sont responsables de la conduction électrique.

La conduction de dopage : elle consiste à augmenter ou à diminuer le nombre de porteurs de charge, c'est-à-dire les électrons dans la bande de conduction ou les trous dans la bande de valence, suite à la présence d'impuretés ou à l'écart à la stoechiométrie au sein du réseau pouvant modifier la structure de bande et par conséquent les propriétés de conduction. Dans ce cas, le semiconducteur n'est ni pur ni parfait.

Si on prend le cas du silicium (Si) pur et parfait au sein duquel on introduit

une impureté, il verra ses propriétés de conduction se modifier en fonction de la nature de l'impureté (ou dopant). Le *Si* (colonne 4 du tableau périodique) dopé avec un atome de phosphore (*P* : colonne 5), par exemple, possédant un électron en moins que ce dernier, se retrouve en excès d'un électron qui reste libre (toutes les liaisons étant comblées par les autres électrons) et participe donc à la conduction. On parle de dopage *n*. En revanche, si on dope le silicium avec un atome de bore (*B* : colonne 3) il se retrouve déficient d'un électron (3 liaisons sur 4 seulement étant restaurées) et donc en excès d'un trou. Il s'agit du dopage *p*.

Pour mieux décrire le comportement électrique d'un semiconducteur, nous devons estimer le nombre de ses porteurs de charge. La concentration des électrons (n_e , voir équation 1.7) et des trous (n_t , voir équation 1.8) dans un semiconducteur s'exprime comme suit :

$$n_e = N_c \exp \left[-\frac{\epsilon_c - \epsilon_F}{k_B T} \right] \quad (1.7)$$

et

$$n_t = N_v \exp \left[-\frac{\epsilon_F - \epsilon_v}{k_B T} \right], \quad (1.8)$$

où

- N_c est la densité d'états électroniques dans la bande de conduction ;
- ϵ_c est le niveau d'énergie minimal de la bande de conduction ;
- N_v est la densité d'états électroniques dans la bande de valence ;
- ϵ_v est le niveau d'énergie maximal de la bande de valence.

La conductivité électrique (σ) d'un semiconducteur s'exprime alors de la façon suivante (Éq. 1.9) :

$$\sigma = e(n_e \mu_e + n_t \mu_t), \quad (1.9)$$

où μ_e et μ_t sont respectivement les mobilités des électrons et des trous.

La présence d'une molécule gazeuse à la surface de la couche sensible d'un capteur de gaz, donnant lieu à une interaction, peut modifier, par son cortège électronique, la concentration en porteurs de charge (n_e ou n_t) et par conséquent la conduction électrique σ du matériau.

Oxydes métalliques (MO_x)

Les oxydes métalliques (MO_x) sont des composés semiconducteurs constitués d'atomes métalliques (M) et d'atomes d'oxygène (O). Ces matériaux sont

largement utilisés en tant que capteurs de gaz, dont nous répertorions plusieurs exemples dans le tableau 1.1. Ils sont généralement sous-stoechiométriques car ils

Matériaux	Type de conduction	Gaz détectés
WO_3	n	$O_3, NH_3, C_2H_6O, C_3H_6O, H_2S$
SnO_2	n	H_2, CO, H_2S, CH_4, O_3
ZnO	n	$CH_4, C_4H_{10}, O_3, NO_x$
TiO_2	n	CO, SO_2
Cr_2O_3	p	C_2H_6O, CO
Co_3O_4	p	O_2, CO
CuO	p	C_2H_6O, O_3, H_2S

Table 1.1 – Exemples d’oxydes métalliques utilisés comme couches sensibles de capteurs de gaz [56].

présentent des défauts ponctuels dans leurs réseaux cristallins. On peut classer ces défauts en deux catégories :

- Les **lacunes anioniques** (lacunes d’oxygène) et les **cations interstitiels** (présence d’un ou plusieurs atomes métalliques dans des sites interstitiels) constituent le premier type de défauts. Ils libèrent des électrons dans le cristal. Par conséquent, la conduction électrique dans les semiconducteurs possédant ce type de défauts est assurée par les électrons et on parle de « semiconducteur de type n » (exemple : ZrO_2). Ils sont notés MO_{n-x} dans le cas de lacunes d’oxygène et $M_{1+x}O_n$ dans le cas d’atomes métalliques interstitiels.
- Le second type de défauts est constitué par les **lacunes cationiques** (lacune d’un ou plusieurs atomes métalliques) ou par les **anions interstitiels** (présence d’un ou plusieurs atomes d’oxygène dans les sites interstitiels). Ils captent les électrons et par conséquent induisent la création de trous. Ces derniers sont les porteurs de charge et assurent la conduction dans les semiconducteurs possédant ce type de défauts. On parle de « semiconducteurs de type p » (exemples : CuO et Cu_2O). Ils sont notés $M_{1-x}O_n$ quand ils contiennent des lacunes métalliques et MO_{n+x} quand ils contiennent des oxygènes interstitiels.

1.2.3 Interactions gaz/MO_x

L'adsorption

L'interaction entre une espèce gazeuse (ou liquide) et un solide peut conduire à la fixation de l'atome ou de la molécule sur la surface de celui-ci pendant un temps qui peut dépasser les 10^{-7} s. Ce phénomène s'appelle l'« adsorption ». L'atome, ou la molécule, est appelé « adsorbat » et le solide « adsorbant ». Selon la nature des interactions mises en jeu pendant cette fixation, nous pouvons parler de « physisorption » ou de « chimisorption ».

La physisorption – On parle de physisorption quand la fixation de l'adsorbat sur un ou plusieurs atomes de la surface du solide correspond à des interactions de Van Der Waals. Ces interactions font intervenir des liaisons faibles avec des énergies qui vont de 0.01 eV à 0.1 eV [57]. Par conséquent, la physisorption peut se produire à des températures basses, proches de la température d'ébullition de l'adsorbat. C'est une interaction réversible qui ne dissocie pas l'adsorbat dans le cas où c'est une molécule. Dans le cas où l'adsorbat est un gaz, l'interaction se fait à une pression inférieure à la pression de vapeur saturante du gaz.

La chimisorption – La chimisorption, elle, apparaît à des distances plus courtes car elle met en jeu des énergies plus importantes, qui vont de 1 à plusieurs eV, et donc des liaisons plus fortes entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ces liaisons proviennent d'un recouvrement d'orbitales par la mise en commun d'électrons entre le ou les atomes de l'adsorbat et les atomes de l'adsorbant (liaisons covalentes) ou un transfert de charge (liaisons ioniques). Une espèce chimisorbée reste sur la surface un temps plus long qu'une espèce physisorbée (jusqu'à 15 min). Dans le cas où l'espèce adsorbée est une molécule, cette interaction peut être irréversible dans la mesure où elle peut changer la molécule en la dissociant ou en faisant en sorte qu'elle récupère un atome de la surface. Si la molécule est dissociée, le ou les atomes isolés peuvent même diffuser à l'intérieur du solide. Il existe donc deux types de chimisorption dans le cas où l'adsorbat est une molécule :

- **La chimisorption non-dissociative** : les états électroniques de la molécule interagissent avec les états de surface. Les états électroniques de frontière de la molécule seront plus ou moins remplis et la liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant en sera plus ou moins forte.
- **La chimisorption dissociative** : la perturbation des états électroniques de la molécule et des états de surface est assez importante pour que le transfert de charge perturbe la cohésion électronique de la molécule et provoque sa dissociation. Il en résulte une liaison plus importante entre un ou plusieurs de ses atomes et les atomes de la surface du matériau. Cette dissociation est influencée par la stabilité et la réactivité de la molécule

gazeuse et par la structure cristallographique de la surface du matériau.

L'oxydo-réduction

La chimisorption d'un gaz sur la surface d'un oxyde métallique est donc une réaction d'oxydo-réduction au cours de laquelle il y a un déplacement d'électrons de la molécule gazeuse vers les atomes de la surface ou l'inverse. L'espèce qui cède des électrons est appelée « le réducteur » et celle qui les capte est appelée « l'oxydant ». Ces réactions font partie du processus de détection gazeuse, où les gaz cibles peuvent jouer le rôle de gaz réducteurs ou de gaz oxydants.

Les gaz réducteurs

Suite à l'interaction de la surface avec un gaz réducteur, celui-ci peut lui céder un ou plusieurs électrons. Ces électrons qui pénètrent dans la couche semi-conductrice peuvent modifier sa structure électronique en introduisant un niveau d'énergie, qu'on appelle « niveau donneur » (E_d), dans sa bande interdite. Ceci entraîne une courbure des bandes à la surface en faisant apparaître une charge d'espace négative, qui aura pour effet d'augmenter le nombre de porteurs pour un semiconducteur de type n et par conséquent d'augmenter la conductivité de la couche. En revanche, pour un semiconducteur de type p , ce dopage n diminuera le nombre de porteurs en comblant les trous et par conséquent diminuera la conductivité du matériau.

Les gaz oxydants

Inversement, un gaz oxydant adsorbé sur une surface semi-conductrice capte un ou plusieurs électrons de la surface et introduit un niveau d'énergie, appelé « niveau accepteur » (E_a), dans sa bande interdite. Cette adsorption provoque une courbure de bande et crée une charge d'espace positive en surface. L'augmentation du nombre de charges positives (dopage p) implique une augmentation du nombre de porteurs de charge et donc de la conductivité pour un semiconducteur de type p (voir figure 1.4) et une diminution pour un semiconducteur de type n .

Le cas particulier de l'adsorption de l'ozone (O_3) sur les surfaces de couches minces d'oxydes de cuivre, qui constitue le sujet de nos travaux de recherche, est une interaction entre un gaz oxydant et un semiconducteur de type p . Il est donc nécessaire de présenter les oxydes de cuivre à travers leurs caractéristiques physiques les plus importantes ainsi que les techniques et conditions de leur fabrication au sein de l'équipe *Microcapteurs de l'Im2np*.

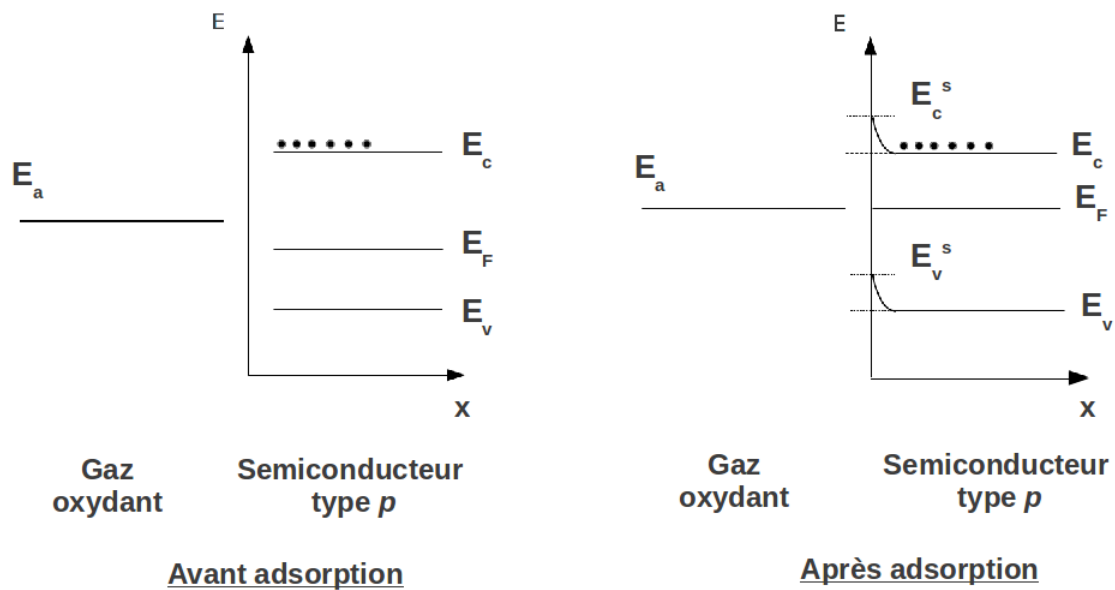


Figure 1.4 – Diagramme d'énergie de la chimisorption d'un gaz oxydant à la surface d'un semiconducteur type p .

1.3 Capteurs de gaz à base de couches d'oxydes de cuivre (Cu_xO)

1.3.1 Description du dispositif

Les capteurs de gaz développés au sein de l'équipe *Microcapteurs* de l'*Im2np* sont constitués principalement de deux composantes (voir figures 1.6 et 1.5) : le transducteur et la couche sensible.

Le transducteur

Il est constitué d'un substrat en silicium et silicium oxydé (Si/SiO_2) et d'électrodes inter-digitées en platine (Pt). Il assure la mesure de la variation de la résistance électrique de la couche sensible en fonction du temps ou de la concentration du gaz cible (voir figure 1.5). La forme « en peigne » des électrodes optimise la détection du courant électrique en maximisant la surface de contact avec la couche sensible. Les électrodes possèdent 40 doigts, d'épaisseur 50 nm, de largeur 50 μm chacun et séparés de 50 μm .

L'interaction entre la couche sensible et le gaz à détecter produit une réaction en surface qui entraîne une modification de la résistance électrique de la couche sensible. On mesure cette résistance en appliquant une tension électrique

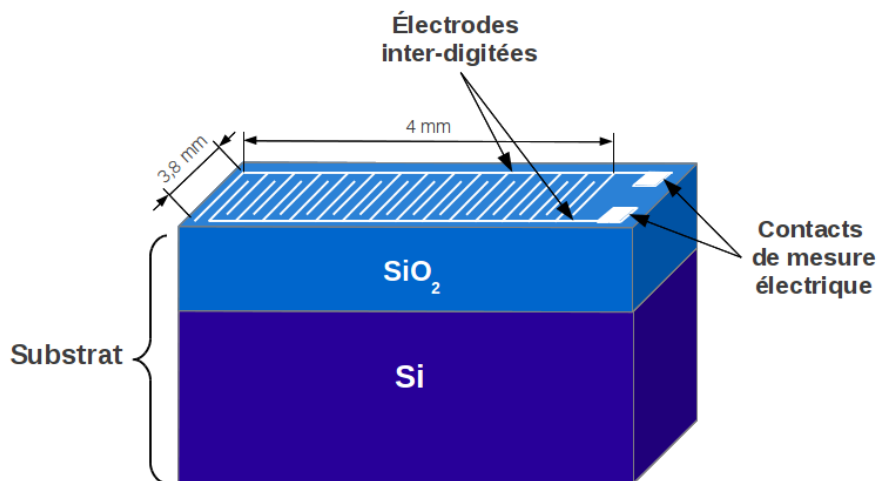


Figure 1.5 – Schéma du transducteur dans un capteur de gaz chimique.

de 0.1 V entre les électrodes et en mesurant le courant électrique qui y circule (voir figure 1.6).

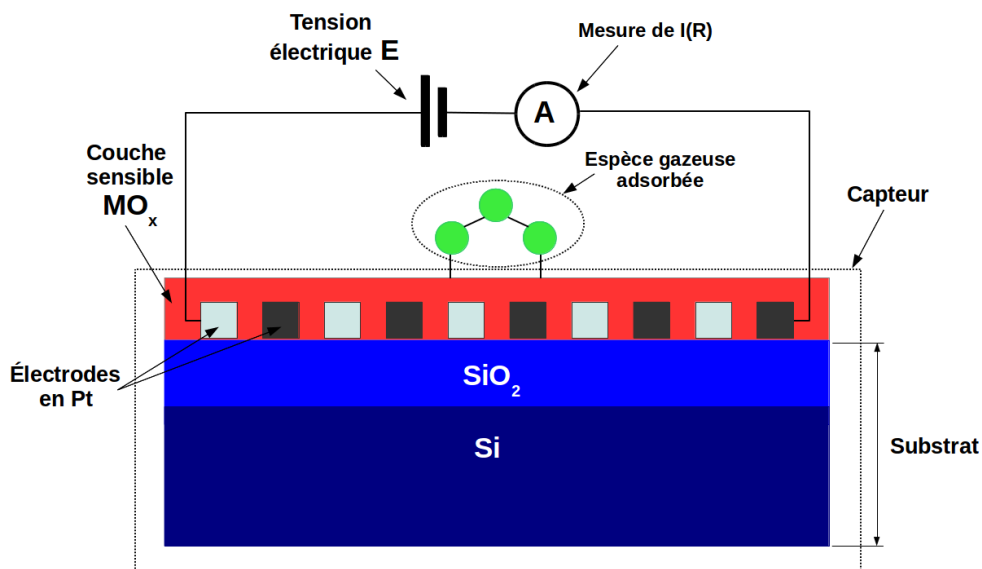


Figure 1.6 – Vue en coupe d'un capteur de gaz chimique à base de MO_x .

La couche sensible : oxydes de cuivre

Dans le cadre de nos travaux, la couche sensible du capteur de gaz est un oxyde de cuivre. Les oxydes de cuivre possèdent l'avantage d'être non toxiques naturellement et d'avoir un faible coût de production. Ils ont des applications

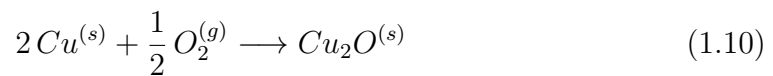
dans divers domaines comme la supraconductivité à haute température critique, les cellules électrochimiques, les électrodes Lithium-ion, les cellules photovoltaïques, la catalyse et les capteurs de gaz [35, 58–60].

Ces matériaux sont des semiconducteurs de type p qui résultent de l'oxydation du métal cuivre pur (Cu). Du fait des deux états d'oxydation possibles du cuivre (I et II), on trouve deux phases stables d'oxyde de cuivre. En s'associant avec l'oxygène, l'ion cuivreux Cu^+ forme l'oxyde cuivreux, ou cuprite, de formule Cu_2O et l'ion cuivrique Cu^{2+} forme l'oxyde cuivrique, ou ténorite, de formule CuO . Le premier est la principale forme rencontrée dans la nature et le second est le plus présent dans la vie quotidienne. Des oxydes de cuivre moins stables existent également comme la paramélaconite (Cu_4O_3) qui est une phase intermédiaire entre la cuprite et la ténorite.

L'oxydation du cuivre obéit à une loi parabolique et dépend essentiellement de la température et de la pression partielle d'oxygène [61, 62]. Le diagramme de phase $Cu - O$ montre qu'un équilibre de phase existe à haute température pour $Cu_2O - Cu$ et $CuO - Cu_2O$ [63]. Les pressions partielles d'oxygène correspondantes sont supérieures à la pression ambiante des méthodes de fabrication (dépôt et recuit) utilisées au sein de notre équipe. Pour cela, nous pouvons obtenir l'une de ces phases par simple contrôle de la température ou du temps de recuit [32, 64].

1.3.2 L'oxyde cuivreux ou cuprite (Cu_2O)

L'oxyde cuivreux, ou cuprite, se forme à partir de l'oxydation du cuivre pur selon la réaction chimique de l'équation 1.10 avec des valeurs d'enthalpie de formation standard (ΔH_f^0) qui varient de -1.56 eV à -1.86 eV [65, 66]. Ces valeurs négatives indiquent que l'oxydation du cuivre pur en cuprite est spontanée dans les conditions de pression et de température standard.



Ce mécanisme d'oxydation se fait en deux étapes. Au cours de la première étape l'oxygène pénètre dans les sites interstitiels du réseau cristallin superficiel du cuivre. L'oxyde commence alors à se former à la surface du métal jusqu'à constituer une couche d'oxyde de quelques nanomètres d'épaisseur. Durant la deuxième étape, cette épaisseur augmente selon le mécanisme suivant (voir figure 1.7) : les ions Cu^+ réduisent l'oxyde et créent des lacunes électroniques à sa surface qui seront repoussées vers l'interface métal/oxyde et comblées par des atomes de cuivre qui deviennent des ions Cu^+ . La diffusion de l'oxygène à l'intérieur du réseau du cuivre contribue également à former de l'oxyde. D'où

la diminution du volume de cuivre et l'augmentation de la taille de la couche d'oxyde Cu_2O .

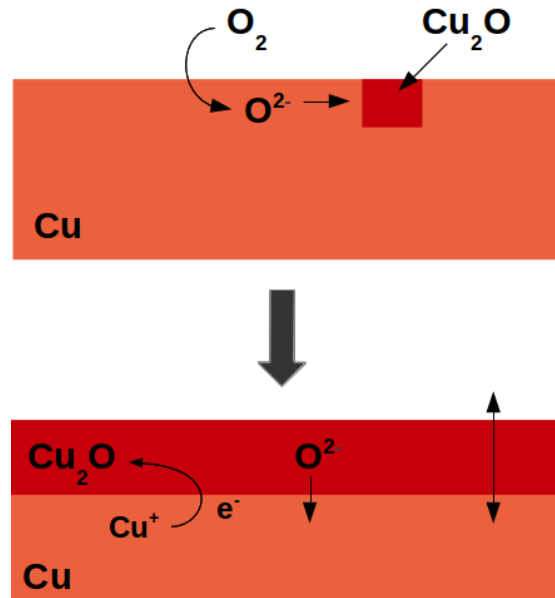


Figure 1.7 – Schéma du processus d'oxydation d'une couche de Cu en Cu_2O .

La cuprite cristallise dans une maille cubique de paramètre $a = 4.27 \text{ \AA}$ [67–69]. Cette maille est constituée de deux réseaux interpénétrés d'atomes de cuivre formant un cube à faces centrées et d'atomes d'oxygène formant un cube centré. Chaque atome d'oxygène se trouve au centre d'un tétraèdre formé par les atomes de cuivre. La maille primitive comporte six atomes, quatre de cuivre et deux d'oxygène (voir figure 3.23). Son groupe d'espace est le O_h^4 .

Le Cu_2O est un semi-conducteur de type p . Les mesures optiques indiquent qu'il a un gap direct en $\Gamma(000)$ (voir figure 3.24), dont les valeurs vont de 2.0 eV à 2.7 eV [70–76]. Cette large gamme de valeurs est due à l'influence des techniques de fabrication qui peuvent plus ou moins doper le semiconducteur avec des défauts ou des impuretés et donc modifier sa conductivité.

Les prédictions théoriques couvrent également un grand intervalle de valeurs qui va de 0.5 eV à 2 eV [77–82]. Les plus faibles d'entre elles ont été estimées dans le cadre d'approximations qui ne décrivent pas assez correctement les propriétés électroniques des oxydes de cuivre.

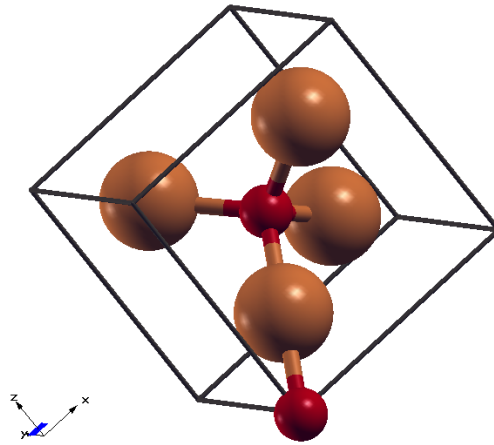
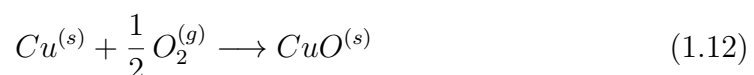
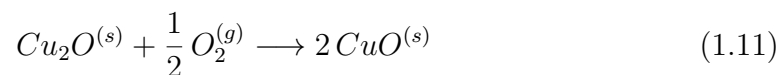


Figure 1.8 – Maille primitive de l'oxyde cuivreux Cu_2O (Cu en doré et O en rouge).

1.3.3 L'oxyde cuivrique ou ténorite (CuO)

L'oxyde cuivrique se forme, théoriquement, soit par l'oxydation du Cu_2O , suivant la réaction chimique décrite par l'équation 1.11, soit par l'oxydation du cuivre pur suivant la réaction décrite par l'équation 1.12. Mais cette dernière transformation n'est pas observée sous pression et températures standard, où seulement la phase Cu_2O est stable. Elle nécessite une pression d'oxygène supérieure à la pression de dissociation du CuO .



Les figures 1.9.(a) et 1.9.(b) schématisent, respectivement, la formation du CuO à partir du Cu_2O et à partir du Cu pur.

Comme présenté sur la figure 1.10, le CuO cristallise dans une maille monoclinique de paramètres expérimentaux $a = 4.68 \text{ \AA}$, $b = 3.42 \text{ \AA}$, $c = 5.13 \text{ \AA}$ et $\beta = 80.46^\circ$ [83]. Son groupe d'espace est le $C2/c$. La maille primitive est constituée de 8 atomes : 4 atomes de cuivre et 4 atomes d'oxygène. Chaque atome de cuivre est relié à 4 atomes d'oxygène.

Ce matériau possède un ordre antiferromagnétique sur ses atomes de cuivre, dont les moments magnétiques se situent entre $0.50\mu_B$ et $0.68\mu_B$ par atome de cuivre [84] (voir figure 1.10).

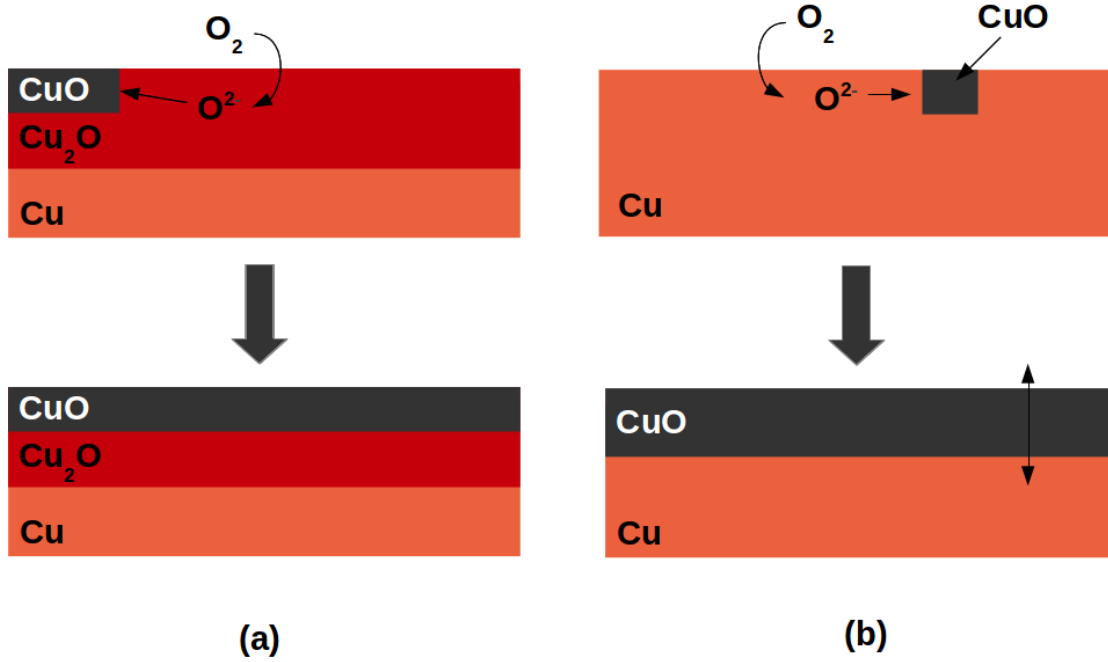


Figure 1.9 – Schémas de formation du CuO à partir du Cu_2O (a) et à partir du Cu pur (b).

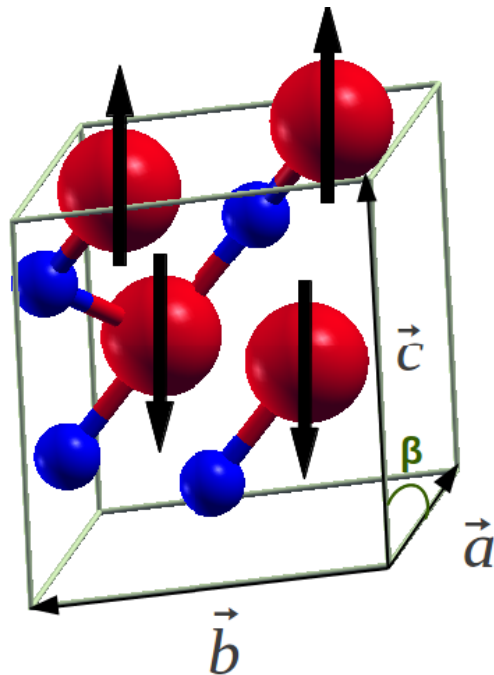


Figure 1.10 – Maille primitive de l'oxyde cuivrique CuO (Cu en rouge et O en bleu).

La ténorite est un semiconducteur de type p . Les mesures optiques du gap montrent qu'il est direct et a une largeur qui varie de 1.0 eV à 1.9 eV [70–76, 85]. Cette large gamme de valeurs est due aux mêmes raisons que celles mentionnées plus haut dans le cas du Cu_2O , c'est-à-dire les différents types et quantité de dopage apportés par les techniques d'élaboration. Par exemple, la plus petite valeur du gap optique (1.0 eV) est mesurée sur des couches de CuO propres et stœchiométriques [76]. Jenong et al. a évalué une largeur de gap de 1.2 eV par des mesures de conductivité intrinsèque à haute température [86].

Les différents calculs *ab initio* menés sur la structure électronique du CuO demeurent incertains quant au caractère direct ou indirect de son gap mais rapportent des largeurs qui varient de 1.0 eV à 1.6 eV en fonction des méthodes de calcul utilisées (codes, nature des bases de fonctions d'onde, approximation de l'énergie d'échange corrélation...) [37, 77, 87].

1.3.4 La pulvérisation cathodique comme technique de dépôt

La fabrication de couches minces d'oxydes métalliques, et plus particulièrement d'oxydes de cuivre, fait appel à plusieurs techniques fréquemment utilisées, parmi lesquelles nous pouvons citer l'épitaxie par jet moléculaire [88], l'évaporation thermique [89], la pulvérisation cathodique [75, 90–93], la réaction d'oxydation [94], la technique sol-gel [95] ou la décomposition thermique [96]. L'obtention d'une phase quasi-pure (Cu_2O ou CuO) peut être contrôlée par la température de recuit du matériau après sa fabrication [32].

Au sein de l'équipe *Microcapteurs* de l'*Im2np*, nous réalisons des dépôts de couches minces d'oxydes de cuivre soit par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence (réactive ou non réactive), soit par évaporation thermique. Les travaux réalisés au cours de cette thèse n'ont fait appel qu'à la première technique.

Le principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique consiste à arracher des atomes d'une cible (de Cu pur dans le cas de nos travaux) à l'aide d'ions d'argon (Ar^+). Pour cela, il est nécessaire d'ioniser les atomes d'argon et de les déplacer vers la cible à l'aide d'un champ électrique (E).

Le dispositif expérimental est composé d'une enceinte à vide équipée d'un système porte-cible, sur lequel est placé le matériau cible, et d'un porte-substrat chauffant (voir figure 1.11). L'enceinte est alimentée par de l'argon (Ar) dont on peut contrôler la pression à l'aide d'un système de pompage. Un générateur radiofréquence (RF) applique un champ électrique qui permet d'ioniser les atomes d' Ar et d'accélérer les ions en les dirigeant sur la cible. Au moment des collisions entre les atomes d'argon et les atomes de la cible, un transfert d'énergie permet

d'arracher ces derniers du matériau et de les laisser se déplacer jusqu'au substrat où ils se condensent peu à peu pour former la couche mince.

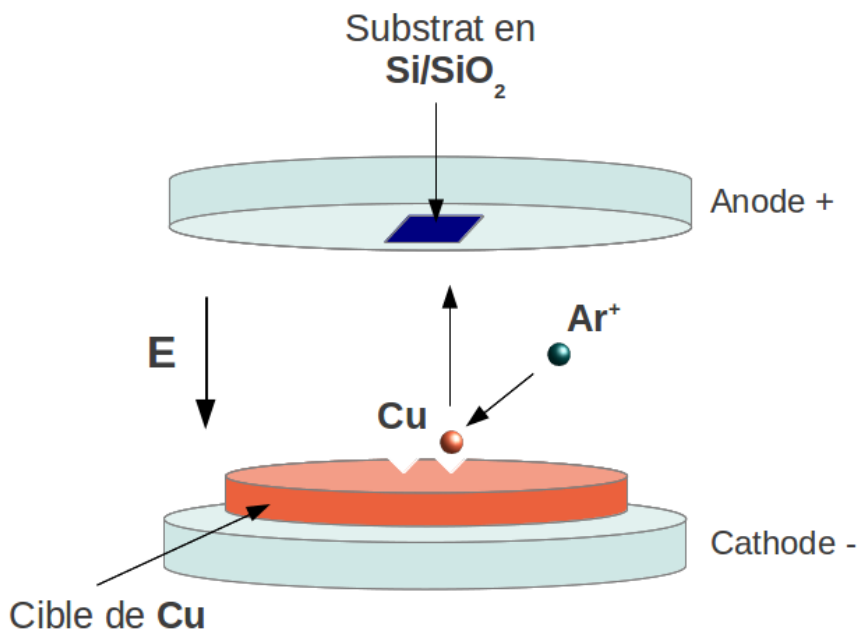


Figure 1.11 – Schéma du dispositif expérimental de la pulvérisation cathodique.

La pulvérisation cathodique magnétron

Dans le cas de la pulvérisation cathodique magnétron, les électrons, libérés lors de l'ionisation de l'argon, sont retenus près de la cible grâce au champ magnétique appliqué par le magnétron. Ceci est fait pour augmenter leur parcours et par conséquent leur probabilité de collision avec les atomes d'argon pour accroître l'ionisation de ces derniers et donc accélérer tout le processus. De plus cela permet de diminuer l'incidence des électrons sur le substrat en les emprisonnant autour des lignes du champ magnétique ce qui empêche l'endommagement de la structure du substrat par les collisions et permet le dépôt d'une couche homogène.

La pulvérisation cathodique réactive

On parle de pulvérisation cathodique réactive (voir figure 1.12) quand l'enceinte est alimentée par du dioxygène (O₂), en plus de l'argon, dont on peut contrôler les pressions partielles à l'aide de débitmètres massiques. Un spectromètre d'émission optique permet de contrôler la composition du plasma (le gaz

constitué d'ions Ar^+ et O^{2-}). Les atomes du matériau cible arrachés, en l'occurrence les atomes de cuivre, réagissent avec l'oxygène pour former de l'oxyde de cuivre, d'où le nom de *réactive*.

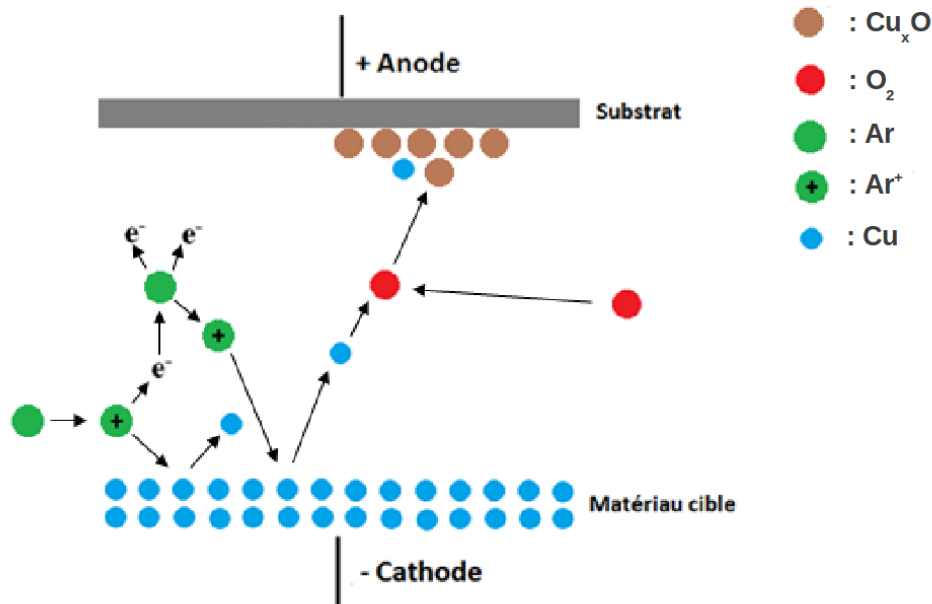


Figure 1.12 – Principe de la pulvérisation cathodique réactive.

L'épaisseur de la couche déposée peut être contrôlée en agissant sur les paramètres suivants :

- le temps de dépôt ;
- la puissance du générateur radiofréquence ;
- le rapport entre la pression du dioxygène et la pression de l'argon ($\frac{P_{O_2}}{P_{Ar}}$) ;
- la distance entre la cible et le substrat.

Fabrication de couches de Cu_2O et CuO

Une partie de nos travaux et ceux de Bejaoui et al. [33, 34, 52] au sein de l'équipe *Microcapteurs* a porté sur le dépôt et la caractérisation de capteurs à base de couches minces d'oxydes de cuivre (Cu_2O et CuO). Ces travaux ont déterminé les conditions de fabrication optimales pour obtenir des couches minces de Cu_2O pur ou de CuO pur ayant les meilleures propriétés structurales, morphologiques et électriques pour leur fonctionnement en tant que capteurs de gaz.

L'obtention d'une phase pure d'oxyde de cuivre est plus facile, voire n'est possible qu'au moyen de la technique de pulvérisation cathodique radiofréquence. Et cela, pour la phase Cu_2O comme pour la phase CuO . Néanmoins les paramètres utilisés lors du dépôt et du recuit sont différents pour l'obtention d'une phase ou d'une autre (voir tableau 1.2). Les dépôts ont été réalisés avec une cible de cuivre pur à 99.995 % mesurant 100 mm de diamètre. Le substrat (décrit dans la section 1.3.1 et représenté par la figure 1.3.1) est maintenu à une température ambiante et placé parallèlement à la cible à une distance de 100 mm.

	Cu_2O	CuO [34, 52]
Magnétron	Oui	Oui
Réactive	Non	Oui
$O_2/Ar(\%)$	-	10
Pression totale du gaz (mbar)		4×10^{-3}
Flux total du gaz ($L \min^{-1}$)	0,02	
Fréquence RF (MHz)		13,56
Puissance (W)	30	80
Temps de dépôt (s)	30	30
Recuit ($^{\circ}C/min$)	250/43	400/30

Table 1.2 – Paramètres de fabrication des couches d'oxydes de cuivre par pulvérisation cathodique radiofréquence et recuit sous air ambiant

Dans le cas du Cu_2O , des couches de cuivre pur ont été obtenues avant le recuit. Après un recuit à $250^{\circ}C$ ne dépassant pas les 43 min [64], ces couches s'oxydent pour donner du Cu_2O , ce que l'on a pu vérifier grâce aux caractérisations structurales décrites dans la section 1.4.1.

En revanche, le CuO a été obtenu après recuit à $400^{\circ}C$ pendant 30 min de couches d'oxyde de cuivre déposées par la technique de pulvérisation cathodique réactive [52]. Il semblerait que cette méthode, où deux oxydations se suivent, augmente les chances d'oxyder davantage les éventuelles autres phases d'oxydes de cuivre (Cu_2O et Cu_4O_3) présentes dans la couche, pour n'obtenir que la phase CuO .

1.4 Caractérisations des capteurs de gaz à base de Cu_xO

1.4.1 Caractérisations structurales

Les caractérisations structurales des échantillons d'oxydes de cuivre obtenus après dépôt et recuit des couches de Cu et de Cu_xO ont été réalisées par des mesures de diffraction sous rayons X, dans la configuration $\theta - 2\theta$ (Bragg-Brentano) à l'aide d'un diffractomètre Philips X'Pert PRO, avec un angle 2θ qui varie de 10° à 80° .

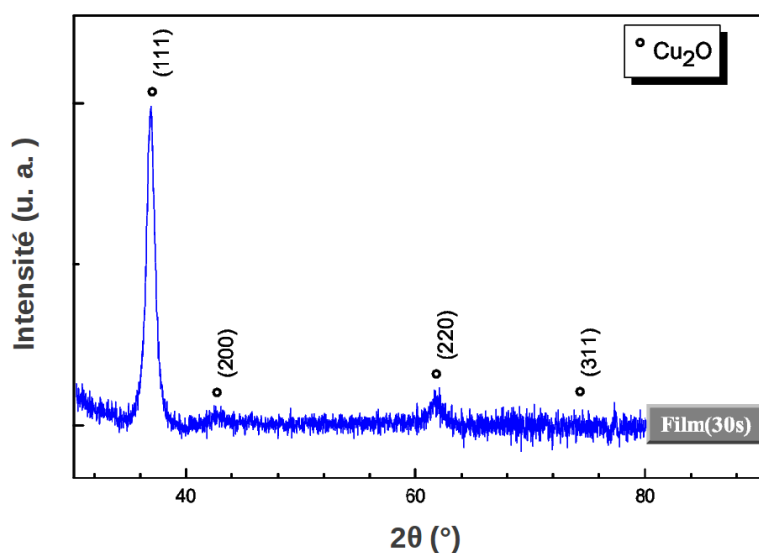


Figure 1.13 – Spectre de diffraction aux rayons X sur une couche mince d'oxyde de cuivre recuite à 250°C .

Les sources utilisées sont $\text{Cu} - K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), $\text{Cu} - K_{\alpha 2}$ ($\lambda = 1.5443 \text{ \AA}$) pour le CuO [52] et $\text{Cu} - K_{\alpha}$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) pour le Cu_2O .

La figure 1.13 montre que les couches réalisées à partir de dépôt sde Cu recuits à 250°C sont constituées uniquement de la phase cubique Cu_2O .

La figure 1.14 montre l'existence exclusive de la phase monoclinique CuO dans les couches recuites à 400°C [52].

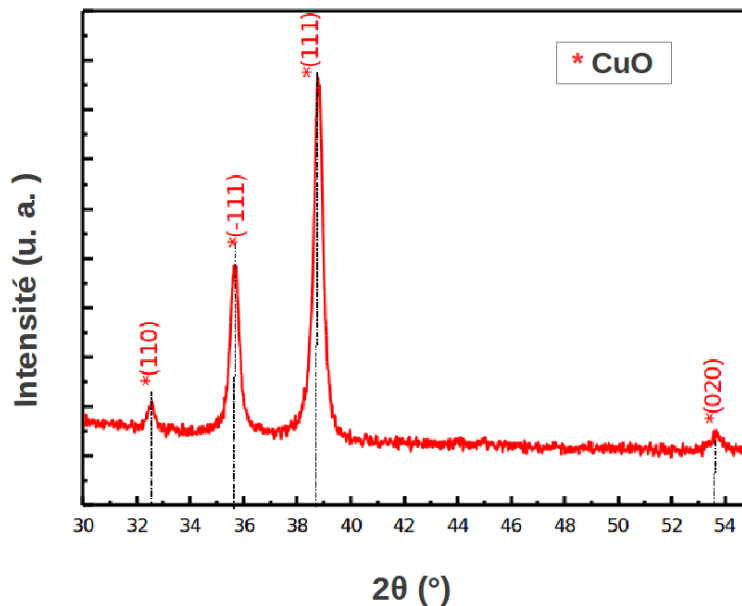


Figure 1.14 – Spectre de diffraction aux rayons X sur une couche mince d'oxyde de cuivre recuite à 400 °C [52].

1.4.2 Caractérisations électriques sous ozone

Le banc de mesures électriques sous gaz

Les caractérisations électriques des capteurs ont été réalisées au sein de l'équipe sur un banc de mesure fait maison dédié à la détection de l'ozone. Le banc de mesure est constitué de trois parties : le circuit du gaz, l'enceinte de mesure et la chaîne de mesure (voir figure 1.15).

Le circuit du gaz est réglé par un système de commande d'un débitmètre numérique (Brooks 58515) pour fixer le débit de l'air sec et le débit de l'ozone. L'utilisation de l'air sec permet d'éviter les effets d'humidité qui peuvent interagir avec la couche sensible et influencer la mesure. Il comporte aussi une lampe à décharge *UV (UVP)*, qui permet de générer de l'ozone à partir de l'air sec. La concentration en ozone est calibrée à l'aide d'un analyseur de concentration (Serez oz 2000 G et Model 306 Ozone Calibration Source).

L'enceinte de mesure utilisée doit obligatoirement être étanche et de taille réduite pour minimiser le temps de remplissage, afin que la couche sensible soit rapidement en contact avec le gaz. De plus, elle ne doit pas contenir un matériau qui risque de réagir avec le capteur. Le gaz arrive dans l'enceinte dans un tuyau dirigé directement sur le capteur placé sur un support chauffant. Le chauffage du capteur permet d'accélérer et améliorer les phénomènes d'adsorption et de

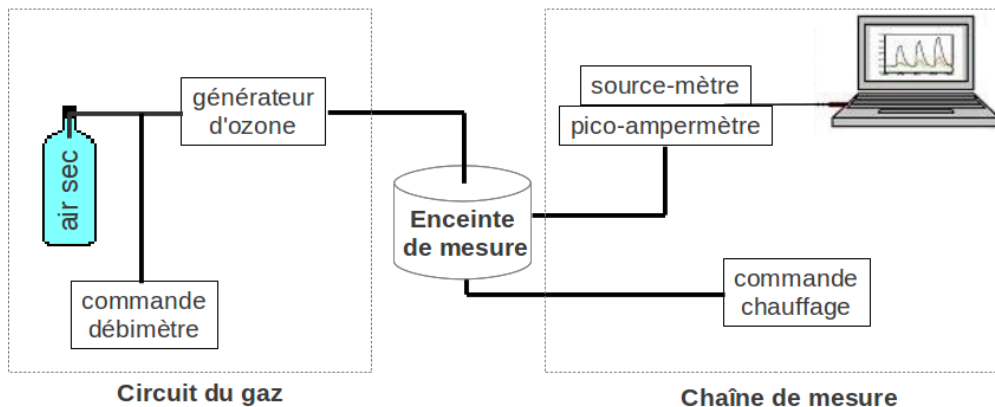


Figure 1.15 – Schéma du banc de mesures électriques sous gaz.

désorption. La prise des contacts sur les électrodes du capteur est assuré par des pointes en tungstène dorées.

La chaîne de mesure est constituée d'un système de chauffage (Eurotherm 903P) assuré à l'aide d'une lampe halogène alimentée par un générateur stabilisé et contrôlé par un régulateur qui nous permet aussi de mesurer la température de l'enceinte. La polarisation en tension (0.1 V) de la couche et les mesures de résistance se font à l'aide d'une source/pico-ampèremètre (Keithley 6430 et HP4140B).

L'étude de la réponse à l'ozone des capteurs se fait par la mesure de la résistance électrique du capteur en fonction du temps, sous air sec puis sous un flux de O_3 , et ce de façon cyclique.

Caractérisation électrique sous O_3 du capteur à base de Cu_2O

Le capteur est monté dans l'enceinte chauffée à $175\text{ }^\circ\text{C}$. Cette valeur est la température optimale du fonctionnement du capteur, parmi 3 températures testées ($150\text{ }^\circ\text{C}$, $175\text{ }^\circ\text{C}$ et $200\text{ }^\circ\text{C}$). Le débit total du gaz envoyé est autour de 1 L min^{-1} (1000 sccm).

La figure 1.16 présente la réponse électrique de la couche sensible de Cu_2O , exposée à l'air sec, puis à des concentrations de O_3 dans l'air sec variant de 0,1 ppm à 1 ppm pendant 1 min pour chaque concentration. La ligne de base de la résistance de la couche sensible sous air sec se situe à peu près à $200\ \Omega$. Ensuite, elle chute brusquement et presque instantanément jusqu'à une valeur d'à peu près $160\ \Omega$ pour une exposition de 1 ppm à l'ozone. Dès que nous arrêtons le flux d'ozone, la résistance retrouve sa valeur initiale. C'est le comportement d'un MO_x semiconducteur de type p en présence d'un gaz oxydant.

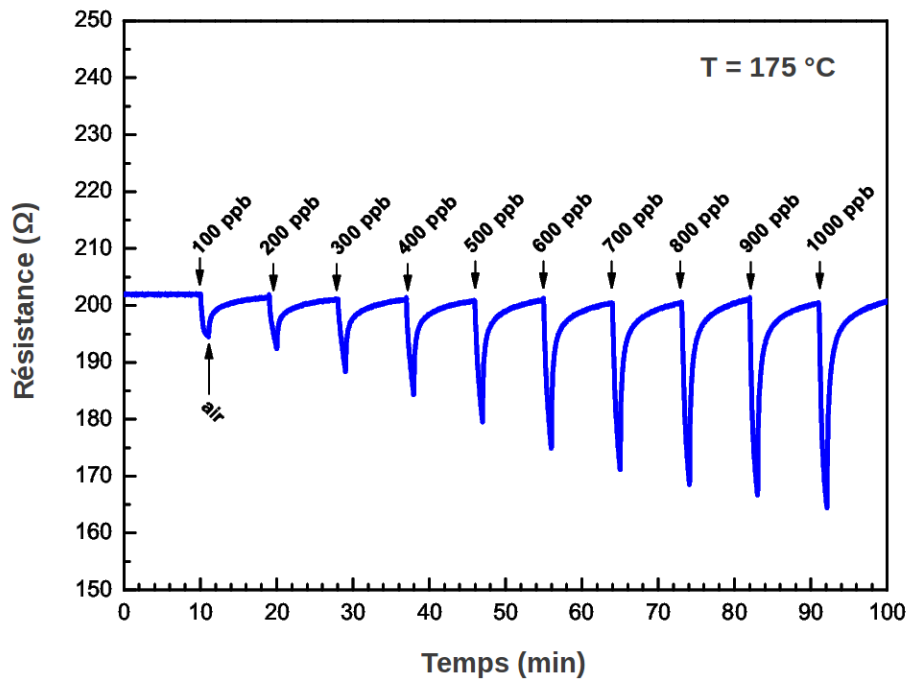


Figure 1.16 – Mesures de la résistance électrique de la couche de Cu_2O sous O_3 et air sec.

Caractérisation électrique sous O_3 du capteur à base de CuO

La température de chauffage à l'intérieur de l'enceinte est de $250\text{ }^\circ\text{C}$, qui est la température de travail optimale [52]. Le débit total du gaz envoyé est autour de 0.5 L min^{-1} (500 sccm).

Exposé à l'air sec, puis à des concentrations de O_3 dans l'air variant de 0.05 ppm à 0.3 ppm , pendant 1 min , le capteur de gaz à base de couches de CuO a aussi le comportement d'un MO_x semiconducteur de type p en présence d'un gaz oxydant (voir figure 1.17). En effet, la couche voit sa résistance chuter d'à peu près $550\ \Omega$ en présence de l'ozone à une concentration de 0.3 ppm . Dès que nous arrêtons le flux d'ozone, la résistance retrouve sa valeur initiale d'à peu près $1050\ \Omega$.

Ces courbes sont reproductibles au cours du temps, gardent la même allure pour différentes concentrations d'ozone injectées avec une diminution plus importante de la résistance pour des concentrations plus élevées.

La diminution de la résistance des deux matériaux sous ozone est le comportement typique d'un MO_x semiconducteur de type p en présence d'un gaz oxydant comme expliqué précédemment dans la section 1.2.3. Les oxygènes ad-

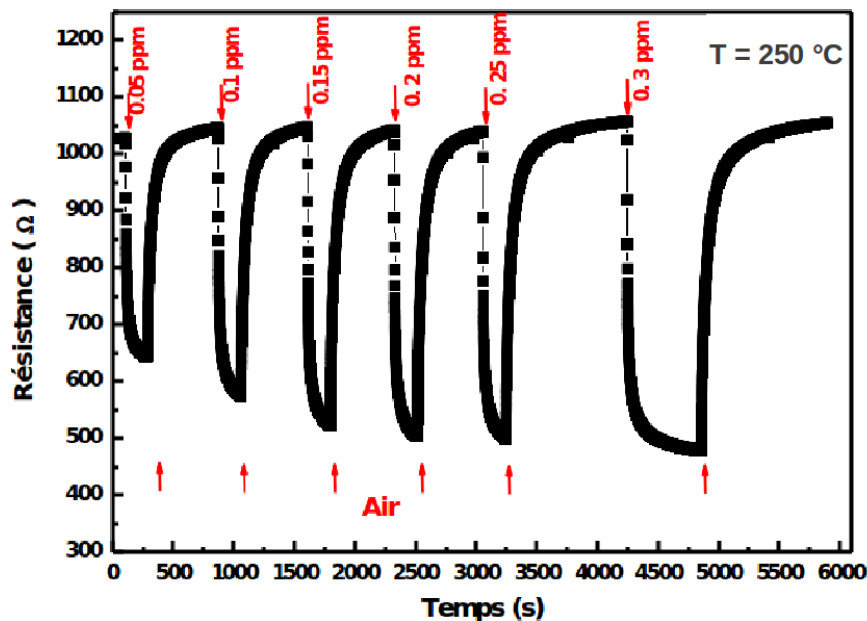


Figure 1.17 – Mesures de la résistance électrique de la couche de CuO sous O_3 et air sec [52].

sorbés captent les électrons de la surface et par conséquent peuvent augmenter le nombre de porteurs de charge pour les semiconducteurs de type p que sont le Cu_2O et CuO . Néanmoins, l'oxyde cuivrique (CuO) semblerait répondre plus intensément à une même concentration de O_3 (0.3 ppm) et à des températures de fonctionnement proches (200 °C pour CuO et 250 °C pour Cu_2O) en diminuant sa résistance de 550 Ω contre seulement 20 Ω pour Cu_2O . Cette différence n'est pas nécessairement due aux matériaux eux-mêmes mais peut-être à d'autres grandeurs physiques comme les morphologies des couches, leurs épaisseurs, leur écart à la stœchiométrie, etc.

1.5 Conclusion

Dans ce premier chapitre nous avons présenté les capteurs de gaz chimiques, leur principe de fonctionnement, leur constitution et les principaux phénomènes physiques mis en jeu dans le phénomène de détection gazeuse. Nous avons présenté les oxydes de cuivre, sur lesquels portent nos travaux de recherche, en les définissant comme des oxydes métalliques semiconducteurs et nous avons exposé leurs principales caractéristiques structurales et électroniques. Pour ceci, nous avons commencé par rappeler brièvement la théorie des bandes,

les semiconducteurs et les porteurs de charge qui sont l'élément déterminant de la détection gazeuse. Ensuite, l'adsorption – phénomène majeur de la détection gazeuse –, la réaction d'oxydo-réduction qui l'accompagne et les effets sur les propriétés électroniques d'un matériau MO_x , sont introduits. Enfin, nous avons décrit la technique de fabrication des couches d'oxydes de cuivre utilisées au sein de l'équipe *Microcapteurs* et nous avons exposé les caractérisations structurales et électroniques qui ont été menées sur ces couches.

CHAPITRE 2

THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE
DE LA DENSITÉ
& TECHNIQUES DE CALCUL

2 Théorie de la fonctionnelle de la densité et techniques de calcul

2.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une méthode de résolution quantique qui décrit la structure électronique d'un système en considérant ses électrons comme une densité électronique au lieu de N corps en interaction. Elle simplifie la résolution de l'équation de Schrödinger via les approximations de Hartree-Fock, les théorèmes de Hohenberg-Kohn et le modèle de Kohn-Sham. Le code SIESTA [53], pour lequel nous avons opté, permet, en se basant sur cette théorie, de simuler les propriétés électroniques et géométriques de systèmes constitués d'un grand nombre d'atomes en un temps plus court que d'autres codes comme VASP, par exemple. Ceci est dû au fait que SIESTA utilise des orbitales atomiques pour décrire les électrons de valence, contrairement à VASP qui utilise des bases d'ondes planes. L'étendue limitée de ces bases permet la simulation de systèmes plus grands avec des temps de calculs raisonnables.

2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Avant de présenter la *DFT*, nous allons parler des fondements théoriques qui l'ont précédée et qui ont eu pour but la détermination des structures électroniques et géométriques d'un système à N corps en interaction (N_e électrons et N_n noyaux) en le simplifiant via plusieurs approximations.

L'équation fondamentale établie par Erwin Schrödinger en 1925 (Eq. 2.1) [97] tente de décrire la structure électronique d'un système à N_n noyaux et N_e électrons et peut s'exprimer de la manière suivante :

$$H\psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_N) = E_n\psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_N), \quad (2.1)$$

où

- H est l'opérateur Hamiltonien du système ;
- ψ_n est la fonction d'onde associée au niveau d'énergie E_n ;
- n est le nombre quantique principal ;
- \vec{r}_i est le vecteur position d'un électron ;

— \vec{R}_N est le vecteur position d'un noyau.

L'opérateur Hamiltonien est la somme de différents opérateurs et s'écrit :

$$H = T_e + T_N + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN}, \quad (2.2)$$

où T_e et T_N sont, respectivement, les opérateurs correspondants aux énergies cinétiques des électrons et des noyaux (voir les équations 2.3 et 2.4).

$$T_e = - \sum_i^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2, \quad (2.3)$$

$$T_N = - \sum_i^{N_n} \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_i^2, \quad (2.4)$$

où

- m est la masse d'un électron ;
- M est la masse d'un noyau ;
- \hbar est la constante de Planck réduite ;
- ∇ est l'opérateur de dérivation spatiale.

Les opérateurs V_{eN} , V_{ee} et V_{NN} sont, respectivement, les opérateurs correspondants au potentiel d'interaction entre les électrons et les noyaux (voir équation 2.5), au potentiel d'interaction électron-électron (voir équation 2.6) et au potentiel d'interaction noyau-noyau (voir équation 2.7).

$$V_{eN} = - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}, \quad (2.5)$$

où

- Z_I est le numéro atomique de l'atome correspondant au $I^{\text{ème}}$ noyau ;
- e est la charge électrique élémentaire ;
- \vec{r}_i est le vecteur position du $i^{\text{ème}}$ électron ;
- \vec{R}_I est le vecteur position du $I^{\text{ème}}$ noyau.

$$V_{ee} = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (2.6)$$

où \vec{r}_i et \vec{r}_j correspondent respectivement aux vecteurs positions des $i^{\text{ème}}$ et $j^{\text{ème}}$ électrons. La condition $i < j$ est précisée dans la somme pour éviter le double comptage de chaque interaction entre deux électrons i et j .

$$V_{NN} = \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}, \quad (2.7)$$

où \vec{R}_I et \vec{R}_J correspondent respectivement aux vecteurs positions des $I^{\text{ème}}$ et $J^{\text{ème}}$ noyaux et Z_I et Z_J aux numéros atomiques du $I^{\text{ème}}$ et $J^{\text{ème}}$ atome.

L'approximation de Born-Oppenheimer [98] considère que la masse M des noyaux est largement supérieure à celle des électrons m (environ 1800 fois). Par conséquent, les noyaux sont considérés fixes et nous pouvons négliger leur énergie cinétique et nous passer de l'opérateur T_N dans l'expression de H .

L'opérateur d'interaction potentielle noyau-noyau étant constant et leur énergie cinétique étant nulle, l'expression de l'Hamiltonien du système est un peu plus simplifiée. Mais les interactions électron-électron sont plus complexes que la simple répulsion coulombienne classique exprimée par l'opérateur V_{ee} et nécessitent la prise en compte d'interactions quantiques comme celle d'échange et de corrélation électroniques. En plus, la résolution de l'équation de Schrödinger s'avère impossible à résoudre analytiquement avec une fonction d'onde poly-électronique du système telle que $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})$. Pour cela, il est nécessaire d'avoir recours à des approximations comme les approximations Hartree et Hartree-Fock que nous exposons dans ce qui suit.

2.2.1 L'approximation de Hartree

Hartree ramène le système de N_e électrons en interaction à un système où chaque électron est indépendant mais soumis à un champ moyen créé par les autres électrons [99, 100]. Désormais, on ne parle plus d'interactions électron-électron mais de l'interaction entre un électron i et la distribution électronique ($n(\vec{r})$) l'entourant, qui est déterminée en sommant sur tous les électrons j ($j \neq i$) :

$$n(\vec{r}) = \sum_j \phi_j^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}). \quad (2.8)$$

De cette manière le problème de la fonction d'onde poly-électronique est résolu en écrivant cette dernière comme un produit de fonctions d'ondes mono-électroniques des N_e électrons du système ($\phi(\vec{r}_i)$, $i = 1, \dots, N_e$) :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \prod_i \phi(\vec{r}_i). \quad (2.9)$$

Par conséquent, l'opérateur des interactions électroniques (V_{ee}) est rem-

placé par l'opérateur du potentiel de Hartree (V_H) :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r', \quad (2.10)$$

qui est un potentiel coulombien classique exprimé en fonction de la distribution électronique ($n(\vec{r})$).

Le nouvel Hamiltonien du système s'exprime alors ainsi :

$$H = T_e + V_H + V_{eN}, \quad (2.11)$$

et les fonctions d'onde mono-électroniques sont des solutions de l'équation de Schrödinger correspondante.

Cette approche, qui tente de décrire correctement le problème, n'est toujours pas complète et ne prend pas en considération les interactions électroniques de nature quantique. Par conséquent, l'énergie du système ne sera pas calculée de manière exacte. En effet, le spin des électrons n'est pas pris en compte et le principe d'exclusion de Pauli, qui stipule que deux électrons ne peuvent pas se trouver dans le même état quantique, non plus. Pour cela, une approximation supplémentaire est nécessaire.

2.2.2 L'approximation Hartree-Fock

Cette approximation consiste à introduire une variable de spin dans les fonctions d'onde mono-électroniques pour rendre compte du principe d'exclusion de Pauli [101]. Pour cela, nous définissons un vecteur à quatre composantes (\vec{X}_i) regroupant les coordonnées spatiales et de spin de chaque électron

$$\vec{X}_i = \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \\ \sigma_i \end{pmatrix}, \quad (2.12)$$

où x_i , y_i et z_i sont les composantes du vecteur position et σ_i le spin de l'électron i .

Le principe d'exclusion de Pauli stipule que deux électrons ayant des spins parallèles ($\uparrow\uparrow$ ou $\downarrow\downarrow$) ne peuvent pas occuper le même site. Ceci se traduit mathématiquement par l'antisymétrie de la fonction d'onde globale du système par rapport à la permutation des coordonnées spatiales et de spin des électrons :

$$\psi(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_i, \dots, \vec{X}_j, \dots, \vec{X}_{N_e}) = -\psi(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_j, \dots, \vec{X}_i, \dots, \vec{X}_{N_e}). \quad (2.13)$$

En négligeant le couplage spin-orbite, les fonctions d'ondes mono-électroniques (*spin-orbitales*) peuvent être exprimées comme le produit de deux fonctions d'orbitale et de spin découplées :

$$\psi_i(\vec{X}_i) = \phi(\vec{r}_i)\alpha_i(\zeta_i), \quad (2.14)$$

où $\alpha_i(\zeta_i)$ sont les fonctions de spin orthonormées vérifiant :

$$\alpha_i(\zeta_i)\alpha_j(\zeta_j) = \delta(\zeta_i, \zeta_j). \quad (2.15)$$

La fonction d'onde globale (Éq. 2.16) peut alors s'exprimer comme un déterminant de Slater [102] :

$$\psi(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{X}_1) & \psi_2(\vec{X}_1) & \dots & \psi_{N_e}(\vec{X}_1) \\ \psi_1(\vec{X}_2) & \psi_2(\vec{X}_2) & \dots & \psi_{N_e}(\vec{X}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(\vec{X}_{N_e}) & \psi_2(\vec{X}_{N_e}) & \dots & \psi_{N_e}(\vec{X}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (2.16)$$

La prise en compte du spin et du principe d'exclusion de Pauli correspondent en réalité à une interaction électronique non locale, purement quantique et qui couple les électrons de spins parallèles. Elle est mise en équation au moyen de l'opérateur d'échange V_x :

$$V_x(\vec{r}) = \sum_i \delta(\zeta_i \zeta_j) \int \frac{\phi_j^*(\vec{r}')\phi_i(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (2.17)$$

La non-localité de ce terme d'échange se manifeste dans sa dépendance à $\phi_i(\vec{r})$.

Les interactions électroniques de nature quantique ne s'arrêtent pas aux interactions d'échange entre électrons de spins parallèles. Il y a aussi les interactions entre électrons de spins opposés ($\uparrow\downarrow$) qu'on appelle interactions de *corrélacion* et qui ne sont pas prises en compte dans l'approximation de Hartree-Fock. Par conséquent l'énergie totale du système n'est pas déterminée de manière exacte. Il a alors fallu aller plus loin que cette approche pour mieux décrire les corrélacions électroniques. C'est ce que tente de faire la *DFT* via d'autres approximations.

Comme nous l'avons vu plus haut, l'Hamiltonien (H) d'un système cristallin contenant N_e électrons et N_n noyaux, après les approximations Hartree et Hartree-Fock, s'exprime comme suit :

$$H = T_e + V_H + V_{ncl} + V_{eN}, \quad (2.18)$$

où V_{ncl} désigne l'opérateur énergie d'interactions électroniques non classiques.

La résolution de l'équation de Schrödinger correspondant à cet Hamiltonien ne nous ramène pas forcément à des solutions uniques et par conséquent les fonctions d'onde et les énergies, solutions de cette équation, ne sont pas forcément celles de l'état fondamental. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn trouvent une solution à ce problème.

2.2.3 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Premier Théorème

« L'état fondamental d'un système de N_e particules soumises à un potentiel extérieur ($V_{ext}(\vec{r})$) est totalement décrit par une fonctionnelle unique de la densité électronique ($n(\vec{r})$). »

L'énergie du système s'écrit alors sous la forme suivante :

$$E[n] = \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d^3r + F[n], \quad (2.19)$$

où $F[n]$ est une fonctionnelle universelle, valable pour n'importe quel potentiel extérieur et pour n'importe quel nombre de particules.

À une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Donc à la densité électronique de l'état fondamental $n_0(\vec{r})$ correspond un potentiel extérieur $V_0(\vec{r})$ unique fixant l'Hamiltonien (H_0) du système donnant lieu à la fonction d'onde (ψ_0) et l'énergie (E_0) de l'état fondamental (voir figure 2.1).

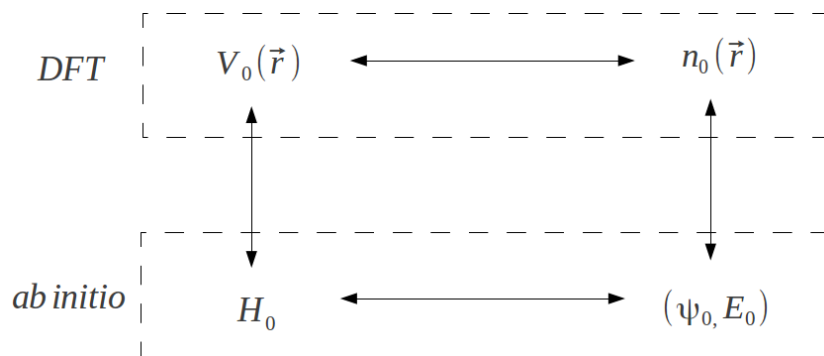


Figure 2.1 – Schéma de correspondance un à un entre la densité électronique, le potentiel extérieur, l'Hamiltonien, la fonction d'onde et l'énergie d'un système.

L'énergie du système à l'état fondamental s'écrit alors en fonction de la densité électronique du même état :

$$E_0[n_0] = E_{eN}[n_0] + F_{HK}[n_0], \quad (2.20)$$

où $E_{eN}[n_0]$ est l'énergie de l'interaction entre les électrons et le potentiel extérieur (V_0) créé par les noyaux, à l'état fondamental, et $F_{HK}[n_0]$ est la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn :

$$F_{HK}[n_0] = T_e[n_0] + E_H[n_0] + E_{ncl}[n_0]. \quad (2.21)$$

Dans l'équation 2.21,

- $T_e[n_0]$ est l'énergie cinétique des électrons à l'état fondamental ;
- $E_H[n_0]$ est l'énergie de Hartree, c'est-à-dire l'énergie d'interaction coulombienne classique entre les électrons à l'état fondamental ;
- $E_{ncl}[n_0]$ est l'énergie d'interaction électronique non classique à l'état fondamental.

Contrairement à l'approximation de Hartree-Fock, la connaissance initiale de la fonction d'onde du système n'est pas nécessaire pour déterminer toutes les propriétés du système. Il suffit de déterminer la densité électronique de l'état fondamental. Sa connaissance repose sur le second théorème de Hohenberg.

Second Théorème

« Il existe une fonctionnelle universelle ($E[n]$) exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique ($n(\vec{r})$), valide pour tout potentiel externe ($V_{ext}(\vec{r})$). L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle. La densité électronique qui lui est associée correspond à la densité électronique exacte de l'état fondamental du système. »

Cela veut dire que la détermination de la densité électronique de l'état fondamental ($n_0(\vec{r})$) repose sur la détermination de l'énergie de l'état fondamental ($E_0[n_0]$). Pour cela, on choisit une densité électronique initiale vérifiant :

$$\begin{cases} n(\vec{r}) \geq 0 \\ \int n(\vec{r}) d^3r = N_e \end{cases} \quad (2.22)$$

Cette densité électronique fixe le potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$, qui lui même fixe l'Hamiltonien et l'énergie $E[n]$. En appliquant le principe variationnel, la valeur minimale de l'énergie, correspondant à celle de l'état fondamental ($E_0[n_0]$), est déterminée.

Le calcul de l'énergie totale du système nécessite la connaissance analytique de tous les opérateurs, notamment l'opérateur d'énergie cinétique des électrons,

qui reste difficile à mettre en équation. Le modèle de Kohn-Sham tente de résoudre ce problème.

2.2.4 Modèle de Kohn-Sham

Le modèle de Kohn-Sham ramène le système de N_e électrons en interaction à un système de N_e électrons indépendants soumis à un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$ (voir équation 2.24) [103]. De cette manière, les équations mono-électroniques (de Kohn-Sham) sont définies pour chaque électron i et s'expriment de la manière suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.23)$$

où $-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2$ est l'opérateur énergie cinétique de l'électron indépendant i dans le modèle de Kohn-Sham et $V_{eff}(\vec{r})$ est le potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{ncl}(\vec{r}). \quad (2.24)$$

L'expression de l'énergie totale de l'état fondamental du système s'en trouve alors modifiée :

$$E[n] = T_S[n] + \int V_{eff}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + E_H[n] + E_{XC}[n]. \quad (2.25)$$

Dans cette équation, $T_S[n]$ désigne l'énergie cinétique de N_e électrons indépendants, $E_H[n]$ (énergie de Hartree) est l'énergie d'interaction classique coulombienne entre électrons et $E_{XC}[n]$ est l'énergie d'échange-corrélation entre ces électrons :

$$E_{XC}[n] = T[n] - T_S[n] + E_{ncl}. \quad (2.26)$$

Les trois premiers termes de l'équation 2.25 sont parfaitement connus et toute la complexité du problème réside dans la connaissance du dernier ($E_{XC}[n]$).

Nous avons vu que grâce à l'approximation de Hartree-Fock, nous pouvons estimer l'énergie d'échange électronique ($E_x[n]$) mais que l'énergie de corrélation entre électrons de spins opposés était encore inconnue. Jusqu'à ce jour, il n'existe pas d'estimation correcte de l'énergie de ces deux interactions. Néanmoins, des estimations proposées par différentes approximations donnent des valeurs de certaines propriétés physiques de systèmes cristallins, assez proches de la réalité. Nous pouvons citer les fonctionnelles semi-locales comme l'approximation de densité locale (*LDA*), l'approximation des gradients généralisés (*GGA*) ou la densité de l'énergie cinétique (*meta-GGA*) et les fonctionnelles

non-locales comme la densité d'énergie d'échange exacte (*hyper - GGA*) et l'approximation de la phase aléatoire (*RPA*), etc.

Les simulations que nous avons réalisées sont effectuées dans le cadre des approximations de densité locale (*LDA*) et des gradients généralisés (*GGA*).

2.2.5 Approximation de la densité locale (LDA)

Cette approximation est l'approche la plus simple pour estimer l'énergie d'échange-corrélation. Elle assimile l'ensemble des N_e électrons à un gaz homogène d'électrons. Par conséquent, la densité électronique est constante et l'énergie d'échange-corrélation a pour expression :

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r})\epsilon_{xc}[n]d^3r, \quad (2.27)$$

où $\epsilon_{xc}(n)$ est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante. Elle est en réalité la somme de deux énergies : l'énergie d'échange ($\epsilon_X[n]$) qui est connue de manière exacte, et l'énergie de corrélation ($\epsilon_C[n]$). Dans le cadre de nos travaux, nous avons suivi les résultats numériques des simulations Monte-Carlo réalisées par Ceperley et Alder et paramétrées par Perdew et Zunger [104].

L'approximation de la densité locale fonctionne correctement pour les matériaux faiblement inhomogènes mais surestime généralement les énergies de liaison et donc sous-estime leurs longueurs [105].

2.2.6 Approximation des gradients généralisés (GGA)

Cette approximation constitue une amélioration de l'approximation de la densité locale via l'ajout de termes de non-localité. En effet, l'énergie d'échange-corrélation n'est pas seulement une fonctionnelle de la densité électronique mais également des gradients de la densité. De cette manière l'inhomogénéité de la densité électronique des systèmes moléculaires et cristallins est prise en compte. L'énergie d'échange-corrélation s'écrit alors comme suit :

$$E_{XC}(n) = \int \epsilon_{xc}[n(\vec{r}), \vec{\nabla}n(\vec{r}), \vec{\nabla}^2n(\vec{r}), \dots, \vec{\nabla}^n n(\vec{r})]d^3r. \quad (2.28)$$

Contrairement à la *LDA*, qui possède une seule forme de l'énergie d'échange ($\epsilon_X[n\vec{r}]$), la *GGA* possède un grand nombre de fonctionnelles différentes qui sont optimisées de façon empirique via des tests numériques sur les énergies et

les longueurs des liaisons. Dans nos travaux nous utilisons la fonctionnelle des gradients généralisés paramétrée par Perdew, Burke et Ernzerhof [106].

L'avantage de cette approximation est qu'elle donne une meilleure estimation des énergies de liaison avec un faible surcoût en ressources numériques mais elle surestime les longueurs de liaisons[107, 108].

2.2.7 Méthode du champ auto-cohérent

La détermination des propriétés électroniques et géométriques d'un système repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger et la connaissance des fonctions et valeurs propres de ce système, donc sur la connaissance de l'opérateur Hamiltonien le décrivant, qui lui-même provient de ces mêmes fonctions propres. La récursivité de ce problème peut être résolue par un système d'auto-cohérence itératif (voir figure 2.2).

Au départ, une densité électronique initiale (n_{in}^i , i faisant référence à l'ordre dans l'itération) du système est donnée. Elle donne lieu à un opérateur potentiel effectif et à un opérateur d'échange-corrélation initiaux (définissant un opérateur Hamiltonien initial (H^i)) qui permettent la résolution des équations de Kohn-Sham donnant lieu aux énergies et fonctions propres (ϵ_j^i et ϕ_j^i , j correspondant à l'électron j). À partir de ces fonctions propres, les orbitales sont occupées et une autre densité électronique (n_{out}^i) est alors calculée. L'auto-cohérence de cette densité électronique est testée avec un critère de convergence choisi au préalable (n_{cv}), qu'on compare à la différence entre des deux densités électroniques *in* et *out*.

Si

$$\left| n_{out}^i - n_{in}^i \right| < n_{cv} \quad (2.29)$$

alors la convergence est atteinte et la densité électronique (n^i) est celle de l'état fondamental donnant lieu à une énergie totale du système minimale (E_0).

Si

$$\left| n_{out}^i - n_{in}^i \right| > n_{cv} \quad (2.30)$$

alors une nouvelle densité électronique (n_{in}^{i+1}) est définie à partir d'une combinaison linéaire entre n_{in}^i et n_{out}^i

$$n_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) n_{in}^i + \alpha n_{out}^i \quad (2.31)$$

et le même processus est répété plusieurs fois jusqu'à atteindre le critère de convergence.

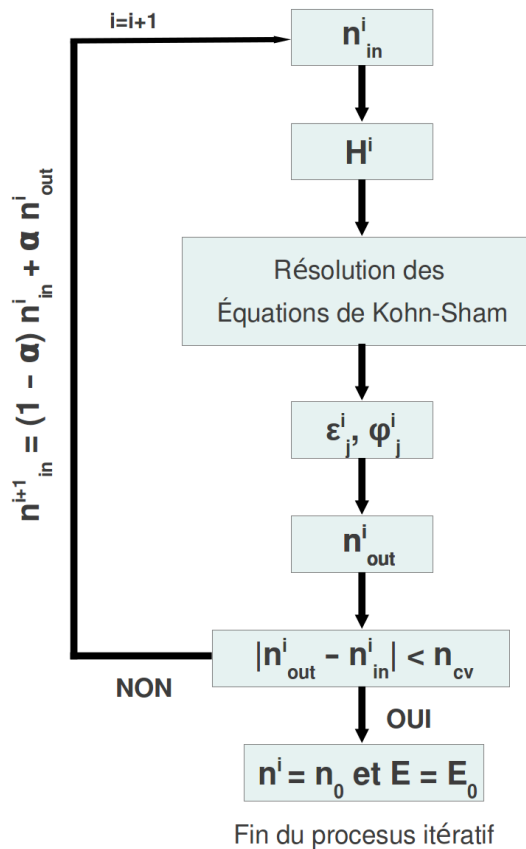


Figure 2.2 – Processus itératif de la résolution des équations de Kohn-Sham.

2.2.8 Relaxations ioniques

L'état fondamental d'un système cristallin ou moléculaire déterminé avec la méthode d'auto-cohérence correspond à une géométrie donnée de celui-ci dont dépendent l'Hamiltonien et l'énergie totale du système. Aux différentes configurations géométriques du système correspondent des énergies totales différentes. La convergence de la densité électronique ne garantit donc pas à elle seule l'atteinte de l'état fondamental. Pour cela il est nécessaire de déterminer la structure géométrique la plus stable, c'est-à-dire celle qui correspond à l'énergie totale minimale.

Pour chaque calcul itératif de densité de charge qui a atteint la convergence, les positions ioniques sont relaxées, c'est-à-dire que les atomes sont déplacés de manière à minimiser les forces interatomiques. Pour chaque nouvelle configuration géométrique, le même cycle itératif du calcul de la densité de charge est réalisé jusqu'à atteindre un critère de convergence sur les forces interatomiques.

La minimisation de l'énergie totale en fonction des positions ioniques se fait grâce au théorème d'Hellmann-Feynman [109]. Ce théorème permet de calculer les forces exercées sur les ions ($F(\lambda)$) en dérivant l'énergie totale par rapport à un paramètre λ dont dépend l'Hamiltonien :

$$F(\lambda) = -\frac{\partial E}{\partial \lambda}. \quad (2.32)$$

Si λ_{eq} correspond aux positions ioniques de l'état d'équilibre, alors les forces interatomiques correspondantes sont nulles et l'énergie d'un tel système est minimale :

$$F(\lambda_{eq}) = -\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{\lambda=\lambda_{eq}} = 0. \quad (2.33)$$

2.3 La correction de Hubbard (DFT+U)

Les limites de la *DFT* standard apparaissent lorsqu'elle est appliquée aux structures électroniques des métaux de transition avec des bandes d'énergie étroites. Dans ces structures les électrons $3d$ et $5f$ sont fortement corrélés. Ces corrélations consistent, non seulement dans la probabilité que les électrons échangent leurs positions, sur le même site et entre sites différents du réseau cristallin (prise en compte dans le terme d'énergie d'échange-corrélation approximé par *LDA* et *GGA*), mais en plus dans des répulsions coulombiennes entre les électrons.

Ces limites se manifestent dans l'incapacité de ce modèle à décrire certaines propriétés de volume d'oxydes métalliques formés à partir de ces matériaux (Cu_xO ou UO_2 [110]). Comme nous le verrons plus en détail dans la section 3.3.1, la *DFT* standard prévoit un oxyde cuivrique conducteur et paramagnétique alors qu'il est semiconducteur et anti-ferromagnétique.

Pour pallier cette insuffisance, nous avons eu recours au modèle de Hubbard [111]. Ce modèle repose sur une situation simplifiée : une seule bande est considérée et les effets d'écrantage dus aux électrons des couches internes réduisent la portée des interactions effectives entre les électrons ne se trouvant pas sur le même site malgré la longue portée de la répulsion coulombienne. L'Hamiltonien de Hubbard s'exprime alors de la manière suivante :

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} C_{i,\sigma}^\dagger C_{j,\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (2.34)$$

où :

- $\langle i, j \rangle$ indique les sites i et j premiers proches voisins ;
- σ est le spin, pouvant prendre la valeur \uparrow ou \downarrow ;
- t est l'amplitude de saut entre les sites i et j ;
- U est la répulsion coulombienne entre deux électrons du même site, représentant le coût en énergie de Coulomb pour placer deux électrons sur le même site ;
- $C_{i,\sigma}^\dagger$ est l'opérateur de création d'un électron i de spin σ et $C_{i,\sigma}$ est l'opérateur d'annihilation du même électron ;
- $n_{i,\sigma}$ est l'opérateur nombre d'électrons de spin σ occupant le site i .

Les termes U et t représentent, respectivement, les deux tendances à la localisation et à la délocalisation des électrons.

L'énergie du système a pour expression :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + E_{Hub}, \quad (2.35)$$

où :

$$E_{Hub} = \frac{1}{2} U \sum_{i,\sigma \neq \sigma'} n_i^\sigma n_i^{\sigma'}. \quad (2.36)$$

Quand nous considérons, en plus, l'interaction coulombienne entre deux électrons localisés sur deux orbitales différentes (m et m'), un autre paramètre de couplage (J) est introduit et l'énergie de Hubbard (E_{Hub}) s'exprime de cette manière :

$$E_{Hub} = \frac{1}{2} \sum_{i,m,\sigma \neq m',\sigma'} W_{mm'}^{\sigma\sigma'} n_m^\sigma n_{m'}^{\sigma'}, \quad (2.37)$$

où n_m^σ est le nombre d'électrons se trouvant sur l'orbitale m ayant un spin σ et $W_{mm'}^{\sigma\sigma'}$ est l'élément de matrice d'interaction coulombienne définie par :

$$W_{mm'}^{\sigma\sigma'} = U_{mm'} - J_{mm'} \delta_{\sigma\sigma'}. \quad (2.38)$$

U représente le coût en énergie coulombienne pour placer deux électrons de spins opposés sur le même site et U_{eff} (voir équation 2.39) représente celui de placer sur le même site deux électrons de spins parallèles.

$$U_{eff} = U - J \quad (2.39)$$

U_{eff} est calculé en supprimant les intégrales de transfert entre les orbitales d et le reste du système et en variant leur occupation de δn_d . Il s'écrit alors

comme suit [112] :

$$U_{eff} = \frac{\delta^2 E_{tot}}{\delta n_d^2}, \quad (2.40)$$

où E_{tot} est l'énergie totale du système calculée par la *DFT* standard.

Dans nos calculs nous avons suivi le schéma de Dudarev et al. [113] et le paramétrage de Wu et al. avec $U = 7.50$ eV et $J = 0.98$ eV [37].

2.4 Le code SIESTA et les techniques de calcul

Les simulations que nous avons menées au cours de ce travail consistent à réaliser des calculs *ab initio* à l'aide du code SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms) [53, 54]. Ce code est un programme informatique écrit en langage FORTRAN 90. Il se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) auto-cohérente de Kohn-Sham et les conditions aux limites périodiques. Il permet de réaliser des calculs de structure électronique et géométrique de systèmes moléculaires et cristallins.

Ce code sépare les électrons de cœur et les électrons de valence en les décrivant par des fonctions d'ondes différentes. L'énergie d'échange-corrélation est estimée via des approximations sur la densité électronique, à savoir, l'approximation de densité locale (*LDA*) suivant le paramétrage de Ceperley-Alder [104] et l'approximation des gradients généralisées (*GGA*) en utilisant le paramétrage de Perdew-Burke-Ernzerhof [106]. Ceci permet au code de calculer de manière auto-cohérente la densité de charge et les positions ioniques jusqu'à converger vers celles qui correspondent à l'état fondamental du système.

Le temps de calcul et la mémoire varient linéairement avec le nombre d'atomes. Ceci rend les calculs avec des centaines d'atomes parfaitement possibles avec des stations de calcul modestes.

Le code SIESTA fournit en sortie de calcul plusieurs grandeurs comme les énergies totales et partielles, les forces atomiques, les tenseurs, les moment électriques dipolaires, les charges de Mulliken, la densité électronique, etc.

Nous allons aborder, dans ce qui suit, les différents modèles et approximations sur lesquels se base le code SIESTA pour décrire les électrons de valence et de cœur ainsi que d'autres paramètres importants.

2.4.1 Les électrons de cœur

Les électrons de cœur sont les électrons correspondant aux orbitales de plus basses énergies. Ils sont aussi les électrons qui sont les plus fortement liés au noyau d'un atome. De ce fait, ils sont moins sensibles à l'environnement chimique de l'atome et ne contribuent presque pas aux liaisons chimiques responsables de la cohésion d'un solide. Par conséquent, nous pouvons considérer qu'ils possèdent un potentiel coulombien effectif constant dans lequel baignent les électrons de valence. Ceci est l'approximation dite *des cœurs gelés*. La structure électronique de ces électrons est donc décrite à l'aide de pseudo-potentiels à norme conservée [114] de type Troullier-Martins [115, 116]. Il existe d'autres types de pseudo-potentiels utilisés comme les pseudo-potentiels dits *ultra-doux* [117] ou les pseudo-potentiels *dual-space* [118, 119]. Mais, dans ce travail, nous avons utilisé les pseudo-potentiels type Troullier-Martins, imposés par le code SIESTA.

2.4.2 Les électrons de valence

Les électrons de valence sont décrits par des orbitales atomiques qui sont des fonctions d'ondes localisées sur les atomes et possédant une portée limitée par un rayon de coupure (r_c). Leur avantage réside dans leur efficacité pour reproduire certaines propriétés physiques et chimiques de solides et molécules tout en ayant des temps de calculs raisonnables. Ces fonctions d'ondes sont calculées de manière auto-cohérente. Plus le rayon de coupure est petit plus le temps de calcul est économisé mais moins les calculs sont précis, notamment dans les régions éloignées des centres atomiques. Ces fonctions décrivant les électrons de valence sont décomposées sur une base d'ondes localisées et s'écrivent ainsi [120] :

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \sum_i C_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.41)$$

où :

- n est le nombre quantique principal ;
- \vec{k} est le vecteur d'onde ;
- \vec{r} est le vecteur position ;
- i est le site atomique sur lequel est centrée l'orbitale atomique ;
- C_i est le coefficient de décomposition sur le site i ;
- $\phi_i(\vec{r})$ est l'orbitale atomique de l'atome i .

Cette orbitale atomique s'exprime comme le produit d'une fonction radiale

numérique $\rho_{n_a,l}^{\vec{R}}(r)$ et d'une harmonique sphérique $Y_{l,m}(\theta, \phi)$:

$$\phi_i(\vec{r}) = \rho_{n_a,l}^{\vec{R}}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi), \quad (2.42)$$

avec :

- n_a , le nombre de fonctions d'onde par triplet (R, l, m) ;
- l , le moment angulaire ;
- m , le moment magnétique.

À chaque moment angulaire l , correspondent n_a fonctions mathématiques possédant des rayons de coupure différents, appelées *fonctions* ζ par les auteurs du code. En fonction du nombre de ces fonctions, à moment angulaire donné, nous pouvons parler de bases *simple- ζ* (*SZ*), ou *multiple- ζ* (*DZ* pour *double- ζ* et *TZ* pour *triple- ζ*). Plus cette fonction ζ est multiple plus on gagne en précision et en qualité des calculs. Néanmoins, au cours ce travail, nous nous sommes limités aux bases *DZP* (*double- ζ polarisée*) par souci de compromis entre temps de calcul et précision comme conseillé par Soler et al. [53]. Nous avons également fixé les rayons de coupure pour ces bases de façon à décrire correctement certaines propriétés de volume du cuivre massif.

Les matériaux sur lesquels porte notre étude étant les oxydes de cuivre, nous avons fixé deux bases d'orbitales atomiques : l'une correspondant à l'oxygène et l'autre au cuivre. L'oxygène possède 6 électrons de valence, sa configuration électronique s'écrit comme : $(Ar)2s^22p^4$. Le cuivre possède 11 électrons de valence, sa configuration électronique s'écrit comme : $(Ar)3d^{10}4s^1$. Les fonctions d'onde de ces électrons sont élargies sur des orbitales fictives de plus haut niveau pour une meilleure précision de calcul. C'est-à-dire, sur les orbitales $3d$ pour O et $4p$ pour Cu . La figure 2.3 rend compte du paramétrage de ces bases que nous avons optimisées.

Le tableau 2.1 montre l'influence du choix de la base d'orbitales atomiques sur le paramètre de maille a , le module de compressibilité B et l'énergie de formation d'une lacune E_v^f pour le cuivre massif. Nous avons calculé le module de compressibilité suivant l'équation d'état de Birch-Murnaghan :

$$P = \frac{3}{2}B_0\left(\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{7}{3}} - \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{5}{3}}\right)\left(1 + \frac{3}{4}(B_1 - 4)\left(\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{2}{3}}\right) - 1\right) \quad (2.43)$$

et l'énergie de formation d'une lacune en suivant l'équation :

$$E_v^f = E(Cu_{N-1}V) - \frac{N-1}{N}E(Cu_N). \quad (2.44)$$

Base du cuivre Cu			Base de l'oxygène O				
orbitale 4s	Cu	3	O	3			
	$n=4$	$l=0$		$\zeta=2$	$n=2$	$l=0$	
	$r_{c1}=6,251$	$r_{c2}=3,072$		$p_1=1,000$	$p_2=1,000$		
orbitale 3p	$n=3$	$l=2$	$\zeta=2$	orbitale 2p	$n=2$	$l=1$	$\zeta=2$
	$r_{c1}=6,106$	$r_{c2}=3,500$	$p_1=1,000$		$p_2=1,000$		
	$p_1=1,000$	$p_2=1,000$					
orbitale 4p (fictive)	$n=4$	$l=1$	$\zeta=2$	orbitale 3d (fictive)	$n=3$	$l=2$	$\zeta=2$
	$r_c=5,205$				$r_c=3,923$		
	$p=1,000$				$p=1,000$		

Figure 2.3 – Paramétrage des bases d'orbitales atomiques dans le code SIESTA. n est le nombre quantique principal; l , le moment angulaire; ζ , le nombre de fonctions ζ pour un l donné; r_{ci} sont les rayons de coupure correspondants à chaque fonction ζ et p_i leurs poids.

Dans l'équation 2.44, $E(Cu_{N-1}V)$ est l'énergie d'un système de cuivre massif pur contenant $N - 1$ atomes et une lacune de cuivre V tandis que $E(Cu_N)$ est l'énergie d'un système de cuivre massif pur contenant N atomes.

Dans le tableau 2.1, la notation $DZ - SZ - P$ désigne une base contenant une orbitale $4s$ de type *double- ζ* polarisée et une orbitale $3p$ de type *simple- ζ* polarisée. La notation DZP désigne, quant à elle, une base contenant deux orbitales $4s$ et $3p$ de type *double- ζ* polarisée.

Nous remarquons que le paramètre de maille obtenu en LDA est systématiquement plus proche de la valeur expérimentale que celui obtenu en GGA . Les valeurs LDA obtenues par la base DZP sont en meilleur accord avec la valeur expérimentale. Le module de compressibilité obtenu en GGA est dans tous les cas plus proche de la valeur expérimentale et de la valeur obtenue par le calcul de Birch-Murnaghan (1.28 Mbar). Les valeurs obtenues avec la base DZP sont aussi plus proches. Les énergies totales indiquent que la DZP aboutit à des systèmes légèrement plus stables avec des temps de calcul CPU plus grand. Nous avons alors fait le compromis sur le temps de calcul, pour gagner en précision et choisi de travailler avec la base DZP .

	<i>DZ – SZ – P</i>		<i>DZP</i>		Exp.
	<i>LDA</i>	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>	<i>GGA</i>	
$a(\text{Å})$	3,57	3,69	3,62	3,73	3,62
$B(\text{Mbar})$	1,83	1,51	1,64	1,26	1,37 [55]
$E_{tot}(\text{eV})$	-1222,01	-1300,48	-1222,03	-1300,51	-
$CPU(\text{s})$	18	32	49	71	-

Table 2.1 – Variation du paramètre de maille, du module de compressibilité et de l'énergie de formation d'une lacune dans le cuivre massif en fonction de la base d'orbitales atomiques choisie.

Nous avons utilisé ces deux bases pour tester leur précision sur la valeur de la bande interdite de l'oxyde de cuivre CuO (Tab. 2.2) et nous avons également remarqué qu'un tel choix de base reproduisait convenablement la bande interdite avec une meilleure précision pour la *DZP*.

	<i>DZ – SZ – P</i>		<i>DZP</i>		Exp.
	<i>LDA + U</i>	<i>GGA + U</i>	<i>LDA + U</i>	<i>GGA + U</i>	
$E_g(\text{eV})$	0,63	1,20	1,04	1,76	1,85 [70] ; 1,90 [71]

Table 2.2 – Variation de la valeur de la bande interdite du CuO massif en fonction de la base d'orbitales atomiques choisie.

Nous garderons donc la base *double- ζ* polarisée (*DZP*) pour toute la suite des calculs réalisés sur les deux oxydes de cuivre (CuO et Cu_2O).

2.4.3 Erreur de superposition de base (BSSE)

Si les orbitales atomiques présentent l'avantage d'avoir une portée finie et par conséquent de réduire le temps de calcul, elles ont l'inconvénient d'induire des erreurs de calcul à cause de leurs rayons de coupure qui varient d'un système à un autre. En effet, les calculs d'énergie réalisés avec des systèmes dont les bases sont différentes ne sont pas totalement exacts. Pour y remédier, le calcul d'une variation d'énergie en passant d'un système à un autre devrait se faire dans la même base.

Si nous prenons le cas d'une énergie d'adsorption, il y a trois systèmes à considérer : l'adsorbant A isolé (une couche d'oxyde de cuivre Cu_xO dans le cas de nos travaux), l'adsorbant B isolé (une molécule d'ozone O_3) et le système formé par l'adsorbant et l'adsorbant en interaction ($A + B$) (O_3 adsorbée sur la couche de Cu_xO). L'adsorption suit la réaction 2.45 et s'accompagne d'une éner-

gie d'adsorption (E_{ads}) calculée suivant l'équation 2.46.

$$A + B \longrightarrow (A + B) \quad (2.45)$$

$$E_{ads} = E(A + B) - E(A) - E(B) - BSSE, \quad (2.46)$$

où $E(A)$, $E(B)$ et $E(A + B)$ sont respectivement les énergies totales de A , de B et de $(A + B)$. $BSSE$ (Basis Set Superposition Error) est la correction de superposition de base déterminée à partir de quatre calculs différents (voir équation 2.47).

$$BSSE = E(GA) - E(NGA) + E(GB) - E(NGB) \quad (2.47)$$

où :

- $E(GA)$ est l'énergie totale du système A , calculée dans la base du système $(A + B)$;
- $E(NGA)$ est l'énergie totale du système A , calculée dans la base du système (A) ;
- $E(GB)$ est l'énergie totale du système B , calculée dans la base du système $(A + B)$;
- $E(NGB)$ est l'énergie totale du système B , calculée dans la base du système (B) .

La base du système $(A + B)$ est construite avec les orbitales atomiques de A et B . Afin de ne remplir que les orbitales du système A (ou du système B) on utilise des « ghost » atomes pour les orbitales que l'on souhaite garder vides. Dans le code SIESTA cela s'obtient en utilisant un numéro atomique négatif pour les atomes dont on souhaite vider les orbitales. Par exemple, dans le cas de la molécule d'ozone fantôme, les atomes d'oxygène sont déclarés avec un nom différent des atomes d'oxygène provenant de la couche Cu_xO et avec un numéro atomique -8 . Cette situation n'a pas de signification physique mais représente un outil de calcul qui permet de tenir compte de la base d'orbitales atomiques de A dans le calcul de l'énergie totale de B et vice versa.

Dans le cas de calcul d'énergies de surface (voir figure 2.4), cette dernière (E_{surf}) est calculée de cette manière :

$$E_{surf} = E_{couche} - E_{vol} - BSSE \quad (2.48)$$

où :

- E_{couche} est l'énergie totale d'une couche relaxée ;
- E_{vol} est l'énergie totale du volume relaxé, contenant le nombre d'atomes nécessaire pour remplir la cellule de calcul de la couche ;

- $BSSE$ est l'erreur de superposition de base calculée suivant l'équation 2.49.

$$BSSE = E(G) - E(NG) \quad (2.49)$$

où :

- $E(G)$ est l'énergie totale du système formé par les atomes du volume contenus dans l'espace occupé par les atomes de la couche et par des atomes fantômes du volume contenus dans l'espace vide de la cellule.
- $E(NG)$ est l'énergie totale du système formé par les atomes du volume contenus dans l'espace occupé par les atomes de la couche.

Ces deux énergies sont calculées sans relaxations géométriques et dans une cellule de la même taille que celle de la couche.

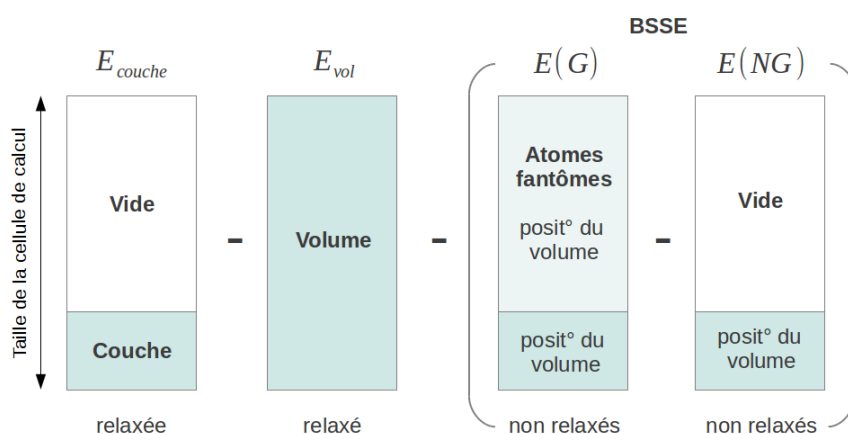


Figure 2.4 – Schéma explicatif du calcul de l'énergie de surface.

Tous les calculs d'énergie d'adsorption (E_{ads}) et d'énergie de surface (E_{surf}) exposés dans la section 3 sont réalisés en tenant compte de la correction à l'erreur de superposition de base ($BSSE$).

2.4.4 Champ auto-cohérent (SCF)

Le code SIESTA calcule la densité électronique et sa projection sur les orbitales atomiques de manière auto-cohérente jusqu'à atteindre la convergence où la densité électronique sera celle de l'état fondamental. Cette partie du calcul constitue la relaxation électronique. Sa convergence est paramétrée par un critère qui est comparé à la différence maximale entre la valeur d'entrée et la valeur de sortie sur chaque élément de la matrice densité électronique. Si la différence en éléments de matrice est plus élevée que ce critère, le calcul par

itération continue. Si elle est plus basse, il s'arrête. Dans nos calculs, nous avons choisi les valeurs de 5×10^{-3} pour CuO et de 5×10^{-4} pour Cu_2O .

2.4.5 Relaxations atomiques par gradients conjugués (CG)

Une fois la convergence électronique atteinte, le code calcule les forces exercées sur les ions suivant le théorème de Hellmann-Feynman [109] et les relaxe en utilisant la méthode des *gradients conjugués* jusqu'à atteindre la configuration la plus stable. Cette stabilité est elle aussi définie avec un critère correspondant à une énergie par unité de longueur (eV \AA^{-1}), comparé à la force maximale exercée par les ions les uns sur les autres. Le calcul converge dès que cette force est plus petite que ce critère. Dans nos calculs, nous avons fixé cette valeur à 0.02 eV \AA^{-1} .

2.4.6 Étalonage de la zone de Brillouin

Le temps de calcul et sa précision sont aussi affectés par la grille des points \vec{k} . Les points \vec{k} sont les vecteurs d'onde de l'espace réciproque, et leur discrétisation permet de décrire la zone de Brillouin. Plus leur nombre est grand, plus les résultats du calculs sont précis mais plus ce calcul prend de temps. Quand on multiplie la cellule unitaire par un entier dans une direction, on doit diviser le nombre de points \vec{k} correspondant par le même entier.

2.4.7 Charges de Mulliken

Le code SIESTA calcule la distribution des charges électriques dans un système par le biais de la méthode d'analyse des populations de Mulliken [121]. Cette méthode propose un moyen d'estimation des charges atomiques partielles en se basant sur la combinaison linéaire des orbitales atomiques et, par conséquent, utilise la base des fonctions d'onde.

En prenant le cas simple d'un système diatomique (deux atomes A et B) dont chaque atome possède une seule orbitale, la fonction d'onde de l'orbitale moléculaire (OM) correspondante s'exprime comme suit (Éq. 2.50) :

$$\Phi = c_A \phi_A + c_B \phi_B, \quad (2.50)$$

ϕ_A et ϕ_B étant les fonctions d'onde des orbitales atomiques de A et B , respectivement, et c_A et c_B les coefficients qui leurs correspondent.

La densité de probabilité qu'un électron occupe cette orbitale moléculaire est alors représentée par Φ^2 et s'exprime suivant l'équation 2.51.

$$\Phi^2 = c_A^2 \phi_A^2 + c_B^2 \phi_B^2 + 2c_A c_B \phi_A \phi_B \quad (2.51)$$

Le premier terme représente la densité de probabilité de trouver un électron occupant l'orbitale de A (ϕ_A) et le deuxième, la densité de probabilité de trouver un électron occupant l'orbitale de B (ϕ_B). Le troisième terme représente le recouvrement entre les deux orbitales atomiques de A et B , c'est-à-dire, les charges électriques mises en commun entre les deux atomes à travers leur liaison.

Mulliken considère ce partage des charges électriques de façon égalitaire : 50 % pour l'atome A et 50 % pour l'atome B . Les charges électriques associées à A et B s'écrivent alors sous cette forme (Éq. 2.52 et 2.53) :

$$q_A = c_A^2 + c_A c_B S_{AB} \quad (2.52)$$

$$q_B = c_B^2 + c_A c_B S_{AB} \quad (2.53)$$

où S_{AB} représente le recouvrement des orbitales atomiques.

De façon plus générale, dans un système composé de plus de deux atomes et où plusieurs orbitales sont associées à chacun d'eux, il faut additionner toutes les orbitales moléculaires qu'il peut y avoir entre un atome A et tous les autres atomes composant le système, à la population de chaque atome compte tenu de leurs nombres d'occupation. Dans ce cas, la charge atomique nette sur l'atome A s'écrit (Éq. 2.54) :

$$Q_A = Z_A - q_A \quad (2.54)$$

où Z_A est le numéro atomique de A .

L'inconvénient de cette analyse est que sa précision dépend fortement de la qualité de la base d'onde choisie. Mais elle constitue tout de même une méthode facilement exploitable.

2.4.8 La technique de supercellule

La technique dite *de supercellule* est nécessaire quand on veut briser la symétrie au sein d'un solide, par exemple, en introduisant un défaut ou du vide pour créer une surface. Le code SIESTA, au moyen des conditions aux limites périodiques, va reproduire cette asymétrie pour chaque cellule élémentaire. Pour cela, la construction d'une supercellule est nécessaire si on veut maîtriser la concentration de défauts ou de vide à l'intérieur du solide.

Cette technique consiste à multiplier la maille primitive d'un matériau dans au moins une des trois directions de l'espace suivant ses paramètres de maille a , b et c (voir figure 2.4.8).

Construction de surfaces

La construction d'une surface est réalisée en multipliant la cellule élémentaire dans les directions parallèles à cette surface et en ajoutant une épaisseur de vide dans la direction de la normale. Ainsi, la périodicité imposée par SIESTA reproduit ce vide dans la direction de la normale. L'épaisseur du vide est choisie de manière à minimiser les interactions entre une surface (et éventuellement l'adsorbat) et celle de la cellule adjacente (voir figure 2.5).

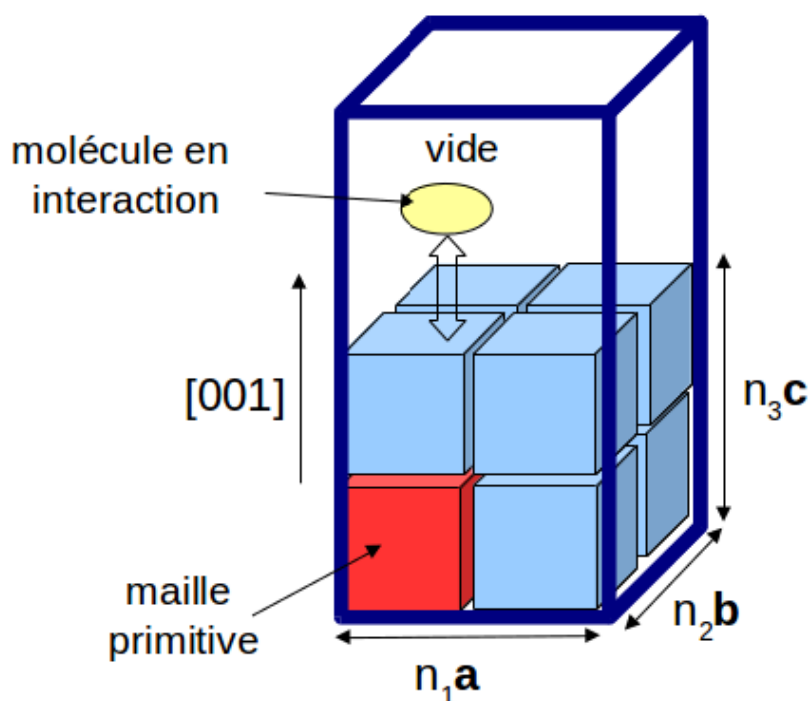


Figure 2.5 – Exemple de construction pour la surface (001) du CuO .

2.5 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre nous avons rappelé les fondements théoriques de la théorie de la fonctionnelle de la densité et leurs implications

dans la formulation de l'opérateur Hamiltonien. Grâce aux théorèmes de Hohenberg-Kohn, l'énergie totale du système est exprimée de manière unique en fonction de la densité électronique. Ensuite, le modèle de Kohn-Sham permet de considérer les électrons comme indépendants mais baignant dans un champ effectif et donc de déboucher sur des équations mono-électroniques que des codes comme SIESTA peuvent résoudre par une méthode itérative. Dans l'expression de l'Hamiltonien obtenu, tous les termes représentant les différentes énergies décrivant le système sont connus analytiquement à part un terme qui représente l'énergie d'échange-corrélation entre les électrons. Il a été estimé au cours de nos calculs, via deux approximations (*LDA* et *GGA*). Nous avons également présenté la correction de Hubbard apportée à cette énergie pour décrire plus correctement les électrons fortement corrélés comme ceux des orbitales *3d* du cuivre.

Dans la deuxième partie, nous avons présenté le code SIESTA, le traitement des électrons de cœur et des électrons de valence, les données qu'il fournit et qui nous sont utiles, les paramètres de calcul et de convergence que nous avons utilisés ainsi que d'autres techniques de calcul comme la technique de supercellule ou la correction de l'erreur de superposition de base. Nous avons également présenté notre étude de l'optimisation de l'étendue et du type des bases d'orbitales atomiques décrivant les électrons de valence que nous avons réalisé en nous guidant avec quelques propriétés de volume du cuivre et de l'oxyde de cuivre.

CHAPITRE 3

**SIMULATIONS *AB INITIO* DE
L'ADSORPTION DE L'OZONE SUR
DES SURFACES D'OXYDES DE CUIVRE**

3 Simulations *ab initio* de l'adsorption de l'ozone sur des surfaces d'oxydes de cuivre

3.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de la simulation de la détection de la molécule d'ozone par les deux oxydes de cuivre CuO et Cu_2O . Ces simulations vont nous permettre de mieux comprendre les processus physico-chimiques de la détection de l'ozone par ces matériaux à l'échelle atomique et électronique. Pour cela, nous avons commencé par simuler séparément l'adsorbat (la molécule O_3) et l'adsorbant (Cu_xO).

Une simulation qui reproduit correctement la molécule d'ozone et les propriétés de volume des oxydes de cuivre est nécessaire pour une compréhension correcte des interactions O_3/Cu_xO . Pour cela, dans la section 3.2.2, nous présentons tout d'abord des généralités sur la molécule d'ozone, ensuite une simulation de ses principales caractéristiques en les comparant aux valeurs expérimentales et théoriques présentes dans la littérature. Ensuite, dans les sections 3.3.1 et 3.4.1, une étude des oxydes de cuivre en volume est réalisée comme première étape avant la construction des surfaces. Les structures géométriques et les propriétés magnétiques et électroniques de volume, calculées dans le cadre de la DFT, sont exposées et comparées aux résultats théoriques et expérimentaux présents dans la littérature. Ces comparaisons nous permettent d'optimiser les paramètres de calculs du code SIESTA, de vérifier si la DFT standard décrit correctement ou non les comportements des matériaux et de recourir à des corrections dans la formulation de l'énergie d'échange-corrélation pour pallier les éventuelles insuffisances.

La technique de supercellule est ensuite utilisée pour construire les deux surfaces (111) du Cu_2O et du CuO à partir des mailles élémentaires du volume. Le choix de ces surfaces se base sur des mesures de diffraction par rayons X sur les couches minces d'oxyde de cuivre fabriquées au sein de l'équipe *microcapteurs*, sur des données bibliographiques et sur une étude de stabilité relative entre ces surfaces et d'autres surfaces possibles des Cu_xO .

Enfin, l'adsorption de la molécule d'ozone suivant différentes configurations géométriques est étudiée. Nous avons choisi ces configurations en nous basant sur le principe de répulsion et attraction coulombiennes entre les nuages

électroniques des surfaces et de la molécule, en considérant les charges de Mulliken fournies par les calculs et sur les études de stabilité des sites d'adsorption présents dans la littérature. L'influence de l'adsorption de la molécule d'ozone sur la structure électronique des oxydes de cuivre, qui constitue l'élément majeur pour la compréhension du phénomène de détection gazeuse, est présentée et discutée.

3.2 La molécule d'ozone (O_3)

3.2.1 Présentation générale

L'ozone (dérivé du grec *ozein* qui veut dire *exhaler une odeur*) est une molécule gazeuse dans les conditions de pression et de température standard, qui peut être bénéfique ou nuisible en fonction de sa localisation dans les différentes couches de l'atmosphère.

Elle est présente en grande quantité dans la stratosphère, entre 15 km et 45 km de la surface de la terre, et forme une couche protectrice en interceptant plus de 97% des rayonnements *UV – B* du soleil.

En revanche, elle peut être dangereuse pour l'environnement et la santé humaine, animale et végétale, si elle est présente dans les basses couches de l'atmosphère. En effet, ce gaz est polluant car il contribue à l'effet de serre et aux pluies acides. Il est également toxique par inhalation en agressant les systèmes respiratoires et les muqueuses. En 1991, l'OEHHA (Office of Environmental Health Hazard Assessment) a proposé un REL (Reference Exposure Level) de 0.09 ppm pour une exposition d'une heure en se basant sur les études de Gong et al. [122] et de la CARB (California Air Resources Board), qui ont établi une valeur standard de la qualité de l'air de 0.08 ppm pour une exposition pendant une heure. Notons que de telles concentrations sont parfaitement détectables par les capteurs à base de CuO développés dans le cadre des travaux de Bejaoui et al. [34] et légèrement en dessous (0.01 ppm et 0.02 ppm plus basses) de la plus petite concentration avec laquelle nous avons travaillé sur la capteurs à base de Cu_2O (voir sections 1.4.2 et 1.4.2).

Ce gaz est produit et utilisé par l'homme (industries, médecine, etc.) pour ses propriétés désinfectantes et bactéricides (conservation, blanchiment, désodorisation, etc.). Sa présence dans l'air au niveau du sol varie de 0.005 ppm à 0.05 ppm, selon les estimations de l'INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité). Il a une odeur particulière et piquante, détectable à partir de 0.01 ppm et est incolore ou bleuâtre [123].

L'ozone, en tant que gaz, a été découvert pour la première fois en 1789 par

le chimiste hollandais Martin van Marum. Ensuite, il a été découvert et étudié, en tant que molécule, par les chimistes Christian Friedrich Schönbein et Jacques-Louis Soret. Depuis, cette molécule est massivement produite essentiellement par décharge électrique d' O_2 .

La molécule d'ozone est formée par l'association de trois atomes d'oxygène et a pour formule chimique O_3 . Elle se présente à l'état gazeux à 0°C . Comme présenté sur la figure 3.1, elle se présente sous la forme d'un triangle isocèle avec un angle au sommet valant $117,5^\circ$ [124]. Sa structure chimique peut être représentée par un hybride en résonance de deux états métastables où chaque liaison chimique est une alternance entre une simple et une double liaison covalente de longueur comprise entre les deux valeurs extrêmes de $1,48 \text{ \AA}$ et $1,21 \text{ \AA}$. De ce fait, elle possède un faible moment dipolaire de $0,53$ Debye.

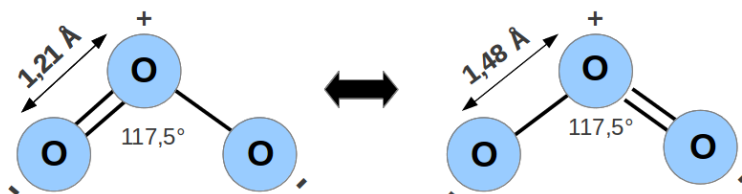


Figure 3.1 – Structure de la molécule d'ozone O_3 .

Cette structure confère à la molécule d'ozone un caractère instable dans les conditions ambiantes. La vitesse de sa décomposition est influencée par certains paramètres comme la température et la nature du milieu environnant [125, 126]. Elle se décompose spontanément et très facilement (Éq. 3.3) avec une enthalpie de dissociation (ΔH_{dis}) de $-1,47 \text{ eV}$ [127].

Nous allons, par la suite, essayer de retrouver ces caractéristiques de la molécule d'ozone par un calcul *DFT* dans le cadre des deux approximations *LDA* et *GGA*.

3.2.2 Simulation de la molécule

Dans cette section nous présentons les résultats de la simulation de la structure géométrique de la molécule d'ozone ainsi que de son enthalpie de dissociation (voir tableau 3.1). La valeur expérimentale de la distance interatomique est encadrée par les valeurs *LDA* et *GGA* que nous avons calculées ($1,270 \text{ \AA} < 1,272 \text{ \AA} < 1,287 \text{ \AA}$), et ceci est typique des calculs *DFT*. De façon générale, ces valeurs sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales, à moins de $0,2\%$ près en *LDA* et $1,2\%$ près en *GGA*. Les valeurs des angles au

sommets sont également en très bon accord (moins de 0.5 % en *LDA* et moins de 0.3 % en *GGA*).

	GGA	LDA	GGA [23]	LDA [23]	Exp. [124]
$d_{O-O}(\text{\AA})$	1.287	1,270	1.303	1.286	1.272
$\widehat{O\hat{O}O}(\text{\textcircled{^\circ}})$	117.8	118,0	117.6	117.5	117.5

Table 3.1 – Simulation géométrique de la molécule d’ozone (O_3).

Cette molécule, composée de trois atomes d’oxygène, se forme suite à deux processus : le premier est la dissociation d’une molécule de dioxygène en deux atomes d’oxygène libres et le second est l’association de l’un de ces atomes avec une autre molécule de dioxygène (voir équations 3.1 et 3.2).



Étant très instable, la molécule d’ozone se dissocie rapidement dans les conditions de pression et température standard suivant l’équation :



Nous avons calculé l’enthalpie de dissociation (ΔH_{diss}) de l’ozone suivant l’équation 3.4 en *LDA* et *GGA* et l’avons comparée à la valeur expérimentale (voir tableau 3.2).

$$\Delta H_{dis} = \frac{3}{2} E(O_2^{(g)}) - E(O_3^{(g)}) \quad (3.4)$$

où :

- $E(O_2^{(g)})$ est l’énergie totale d’une molécule de dioxygène ;
- $E(O_3^{(g)})$ est l’énergie totale d’une molécule d’ozone.

Elle est plus proche en *GGA* (5 %) qu’en *LDA* (35 %). En effet, il est connu que la *GGA* donne une meilleure estimation des énergies de liaison. Le signe négatif de ces valeurs indique qu’à 0 K aussi la molécule d’ozone se dissocie spontanément

Les caractéristiques physiques de la molécule d’ozone calculées dans le cadre de la *DFT* étant fixées, nous passons à l’étude de l’élément constituant la couche sensible, à savoir les oxydes de cuivre CuO et Cu_2O .

	GGA	LDA	Exp. [124]
$\Delta H_{diss}(eV)$	-1,51	-1,99	-1,47

Table 3.2 – Enthalpies de dissociation de la molécule d'ozone (O_3).

3.3 Oxyde cuivrique ou ténorite (CuO)

3.3.1 Simulation du CuO en volume

Comme nous l'avons déjà cité dans la section 1.3.3, l'oxyde cuivrique cristallise dans une maille monoclinique contenant 8 atomes (4 Cu et 4 O) avec un groupe d'espace $C2/c$ (voir figure 3.2).

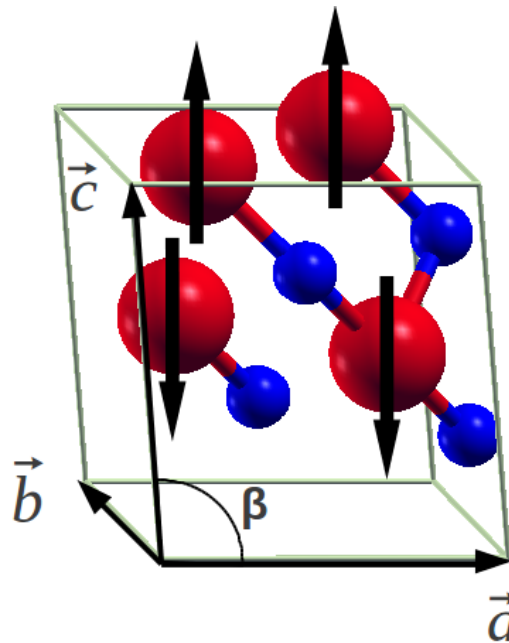


Figure 3.2 – Maille primitive de volume du CuO . Les boules rouges et bleues correspondent, respectivement, aux atomes Cu et O .

Nous avons optimisé les paramètres de maille a , b et c du volume du CuO , en conservant l'angle β à sa valeur expérimentale de 99.54° et en minimisant la pression totale de la maille élémentaire à ± 0.5 kBar. Tous les calculs de volume sont réalisés avec une grille de points k de $6 \times 6 \times 6$. Les valeurs obtenues pour les paramètres de maille et pour la distance interatomique (d_{Cu-O}) sont en accord avec les valeurs expérimentales. Elles sont systématiquement plus proches en LDA , bien que plus faibles d'à peu près 0.5% pour a , b et c ainsi que pour d_{Cu-O} . En GGA , ces valeurs sont surestimées de 2% pour les paramètres de maille et

d'à peu près 4% pour la distance d_{Cu-O} (voir tableau 3.3). Il est bien connu que les longueurs de liaisons expérimentales sont généralement encadrées par les valeurs calculées par *DFT*, c'est-à-dire sous-estimées en *LDA* et surestimées en *GGA*.

Le *CuO* possède un ordre antiferromagnétique porté par ses atomes de cuivre (voir figure 3.2) avec un moment magnétique par atome de cuivre de $0,68\mu_B$ [128]. L'optimisation de la maille a donc été réalisée en tenant compte de la polarisation de spin. Le calcul *DFT* standard a donné lieu à des valeurs de moment magnétique nul, ce qui correspondrait à un oxyde cuivrique paramagnétique. La *DFT* échoue également dans la description du comportement semiconducteur du *CuO*. En effet, nous pouvons voir sur la courbe de densités d'états (fig. 3.3) qu'un calcul *GGA* standard donne l'oxyde cuivrique comme étant un matériau conducteur. Ceci est dû au fait que les interactions coulombiennes entre les électrons *3d* des atomes *Cu* sont mal décrites par la *DFT* standard. Or la structure de bande du *CuO* est principalement déterminée par les états *3d* des atomes de *Cu*. Pour pallier cette insuffisance nous avons eu recours à la *DFT + U* qui repose sur le modèle de Hubbard et qui prend mieux en compte les interactions coulombiennes entre électrons fortement corrélés (voir section 2.3).

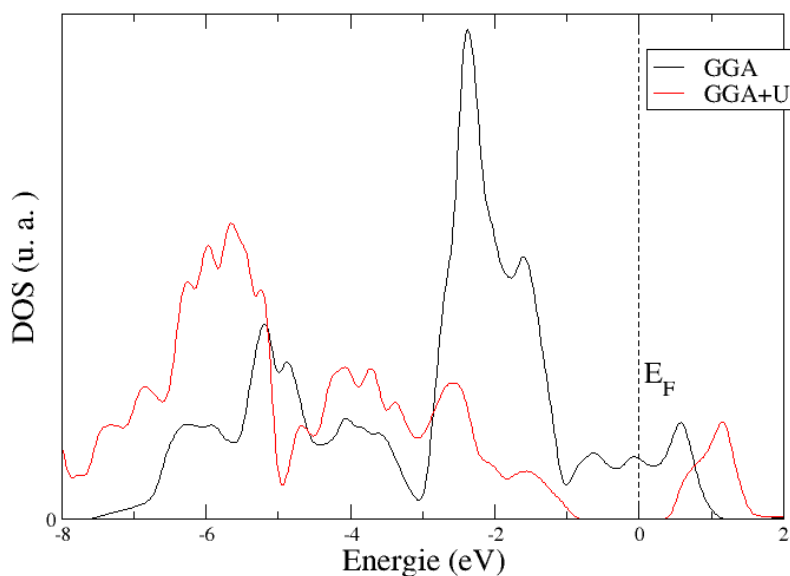


Figure 3.3 – Courbes des densités d'états électroniques du *CuO* simulées dans le cadre de la *GGA* et de la *GGA + U*.

	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>	<i>GGA + U</i>	<i>LDA + U</i>	<i>LDA + U</i> VASP [37]	Exp.
$a(\text{Å})$	4,790	4,660	4,787	4,660	4,55	4,684 [83, 84]
$b(\text{Å})$	3,500	3,406	3,498	3,402	3,34	3,423 [83, 84]
$c(\text{Å})$	5,250	5,103	5,242	5,098	4,99	5,129 [83, 84]
$d_{Cu-O}(\text{Å})$	2,02	1,94	1,99	1,95	-	1,95 [83]
$E_g(\text{eV})$	0	0	1,48	1,37	1,0	1,20 à 1,90 [70–72, 86, 129]
$\mu(\mu_B)/Cu$	0	0	$\pm 0,63$	$\pm 0,62$	$\pm 0,60$	$\pm 0,68$ [128]
$E_{CuO}^{coh}(\text{eV})$	-	-	-2,06	-2,52	-	-
$H_{CuO}^f(\text{eV})$	-	-	-1,49	-1,97	-	-1,63 [130]

Table 3.3 – Propriétés de volume de l'oxyde cuivrique CuO .

Dans la suite, toutes les simulations *ab initio* effectuées sur CuO (volume et surface) sont réalisées dans le cadre de la $DFT + U$. Nous avons suivi le paramétrage proposé par Wu et al. [37] qui fixe les deux paramètres du modèle de Hubbard U et J à, respectivement, 7.98 eV et 0.98 eV. Ainsi, nous avons réussi à restaurer le caractère antiferromagnétique du CuO avec un moment magnétique local calculé en $LDA + U$ et en $GGA + U$, respectivement, de $0,63\mu_B/Cu$ et $0,62\mu_B/Cu$. La prise en compte du terme de Hubbard a aussi restauré la bande interdite et donc le caractère semiconducteur du CuO (voir figure 3.3). La largeur de la bande interdite est estimée à 1.37 eV en $LDA + U$ et 1.48 eV en $GGA + U$. Ces valeurs se situent dans l'intervalle expérimental allant de 1.2 eV à 1.9 eV (voir tableau 3.3).

Les valeurs des paramètres de maille recalculées dans le cadre de la $DFT + U$ subissent un changement minime qui ne dépasse pas 0.15 % et celles de la distance interatomique devient plus proche de la valeur expérimentale en passant de 2.02 Å à 1.99 Å en $GGA + U$ et de 1.94 Å à 1.95 Å en $LDA + U$.

L'équation 3.5 nous permet de calculer l'énergie de cohésion du CuO (E_{CuO}^{coh}), qui vaut -2.52 eV en $LDA + U$ et -2.06 eV en $GGA + U$. Son enthalpie de formation (H_{CuO}^f) est donnée par l'équation 3.6. Elle est plus basse que la valeur expérimentale (-1.63 eV dans les conditions de pression et de température standard) en $LDA + U$ (-1.97 eV) et plus élevée en $GGA + U$ (-1.49 eV).

$$E_{CuO}^{coh} = E(CuO) - E(O_{at}) - E(Cu_{at}) \quad (3.5)$$

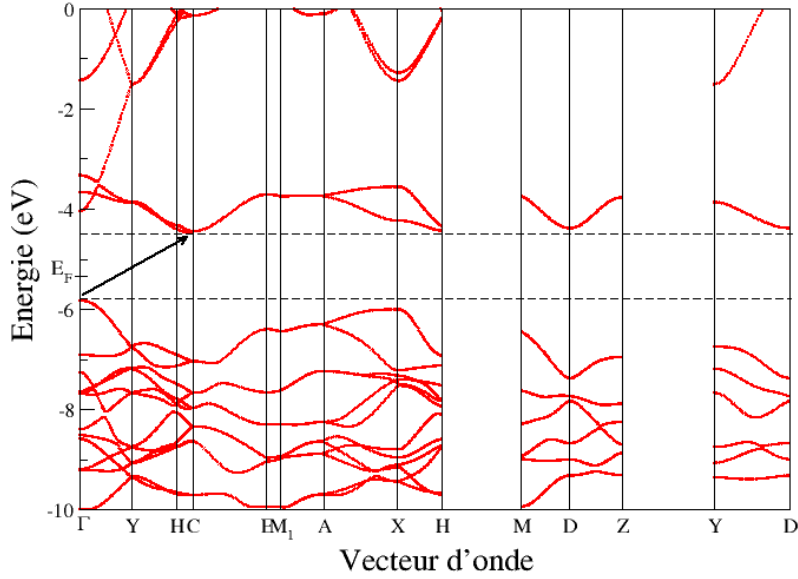


Figure 3.4 – Structure de bande du CuO simulée dans le cadre de la $GGA + U$. Les notations des points de haute symétrie de la 1ère zone de Brillouin proviennent des travaux de Setyawan et al. [131].

$$H_{CuO}^f = E(CuO) - \frac{1}{2}E(O_2) - E(Cu) \quad (3.6)$$

avec :

- $E(CuO)$ l'énergie totale d'un motif CuO dans le volume ;
- $E(O_{at})$ l'énergie totale d'un atome d'oxygène ;
- $E(Cu_{at})$ l'énergie totale d'un atome de cuivre ;
- $E(O_2)$ l'énergie totale de l'état triplet ($S = 1$) de la molécule de dioxygène ;
- $E(Cu)$ l'énergie totale du cuivre pur dans la phase cubique à faces centrées.

La structure de bande du CuO simulée avec la méthode $LDA + U$ confirme le caractère semiconducteur du CuO où le niveau de Fermi ne traverse aucune bande de conduction (voir figure 3.4). En montrant l'existence d'un gap indirect entre les points $\Gamma(000)$ et $C(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$, elle est en cohérence avec les résultats expérimentaux et théoriques présents dans la littérature [37, 70–77, 84–87]. La valeur du gap obtenue par nos calculs $LDA + U$ (1.37 eV) est en meilleur accord avec les

valeurs expérimentales que celles obtenues par Wu et al. (1.0 eV) dans le cadre de la même approximation mais utilisant le code VASP [37].

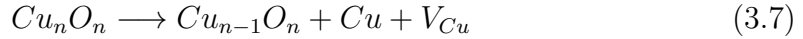
En conclusion, nous avons vu que la *DFT* standard était suffisante pour décrire correctement les propriétés géométriques du *CuO* mais échouait dans la description de ses propriétés magnétiques et électroniques. En revanche, l'usage de la *DFT + U* rend parfaitement compte des caractères antiferromagnétique et semiconducteur de l'oxyde cuivrique et décrit correctement sa structure géométrique.

Sous-stœchiométrie du CuO

Il est montré expérimentalement que l'oxyde cuivrique est sous-stœchiométrique en *Cu* [86]. Comme nous l'avons montré dans la section 1.2.2, une lacune cationique dans un MO_x semiconducteur est responsable de la conduction type *p*.

Nous avons réalisé une simulation d'une lacune de cuivre (V_{Cu}), de concentration $\frac{1}{63}$, en suivant la technique de supercellule expliquée dans la section 2.4.8. L'effet de cette lacune sur les propriétés électroniques tend à confirmer le lien entre la sous-stœchiométrie en cuivre et le dopage *p*

Cette lacune est créée suivant l'équation 3.7 avec une énergie de formation ($E_v^f(Cu)$) de 3.58 eV, calculée à 0 K et sans prise en compte de la pression partielle du dioxygène (voir équation 3.8). La valeur positive de cette énergie indique que la formation d'une lacune de cuivre dans le *CuO* massif est non favorable sans énergie thermique et sans atmosphère de O_2 .



$$E_v^f(Cu) = E(Cu_{n-1} O_n) + E_{vol}(Cu) - E(Cu_n O_n) \quad (3.8)$$

avec :

- $E(Cu_n O_n)$ l'énergie d'une supercellule contenant n atomes de *Cu* et n atomes de *O* ;
- $E(Cu_{n-1} O_n)$ l'énergie d'une supercellule contenant $n - 1$ atomes de *Cu* et n atomes de *O* ;
- $E_{vol}(Cu)$ l'énergie d'un atome de *Cu* dans le volume du cuivre pur.

En comparant les courbes de densité d'états électroniques des deux supercellules (avec et sans lacune), nous constatons que la présence de la lacune de cuivre induit un décalage de la structure de bande de 1 eV, plaçant le niveau de Fermi à l'intérieur de la bande de valence et indiquant la formation de trous au niveau de cette bande. L'augmentation du nombre de trous induit un dopage *p* pour un semiconducteur type *p* comme le *CuO* (voir figure 3.5). Pour cela, il

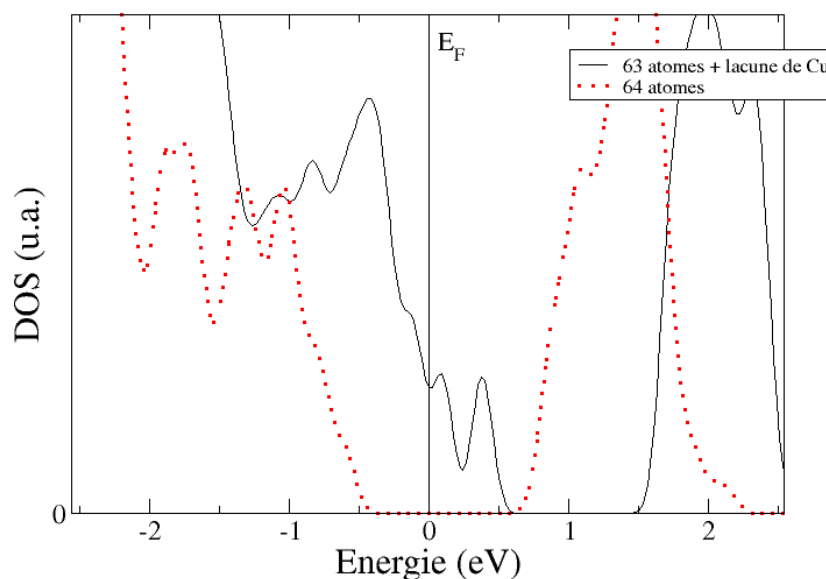


Figure 3.5 – Courbes des densités d'états électroniques du CuO stœchiométrique et du CuO sous-stœchiométrique en Cu .

semble que la sous-stœchiométrie en cuivre dans le CuO en volume est responsable de la conduction type p de ce matériau.

3.3.2 Étude de la surface (111) du CuO

Choix et construction de la surface

Comme première étape de l'étude de l'interaction entre la molécule gazeuse à détecter et la surface de l'oxyde cuivrique, nous avons construit et simulé quatre surfaces d'orientations (001), (010), (100) et (111) à l'aide de la technique de supercellule (voir section 2.4.8). Les cellules de calculs utilisées sont reproduites sur la figure 3.6. Les surfaces (001) et (010) sont polaires et constituées uniquement de plans monoatomiques alternés d'oxygène et de cuivre. Les surfaces (100) et (111) sont, quant à elles, non-polaires et mixtes.

Tous les calculs de surface sont réalisés avec des grilles de 4 points k dans chacune des directions parallèles à la surface et 1 seul point k dans la direction de la normale.

La construction des surfaces polaires (001) et (010) donne lieu à des couches

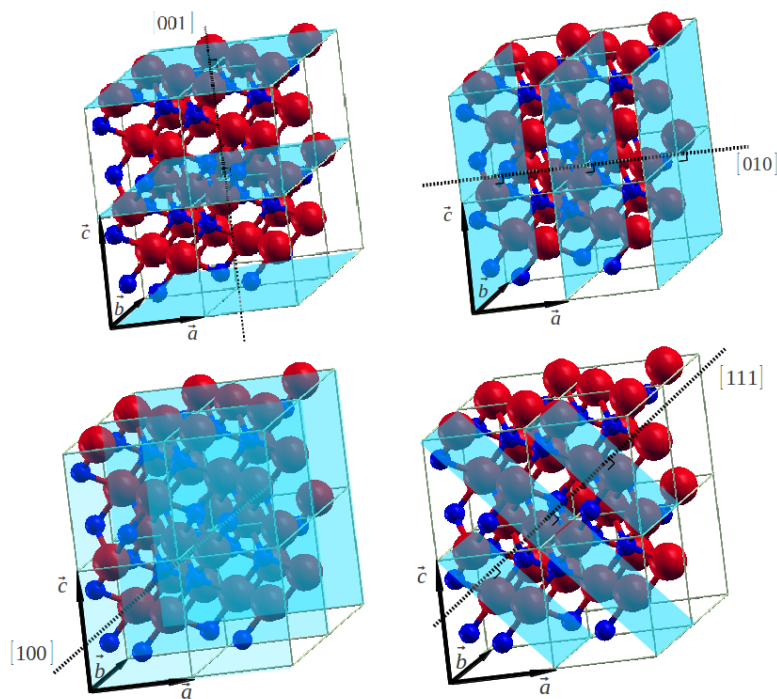


Figure 3.6 – Plans de coupe pour la construction des surfaces (001), (010), (001) et (111).

terminées par du cuivre d'un côté et par de l'oxygène de l'autre. Pour éviter d'avoir deux surfaces de natures atomiques différentes dans la même couche, nous gardons dans la cellule élémentaire de la surface un plan atomique supplémentaire. En d'autres termes, pour créer une surface terminée uniquement avec de l'oxygène (notée terminée-*O*), nous gardons un plan d'oxygène supplémentaire de la cellule adjacente (voir figure 3.7 (a) pour (001) terminée-*O* et figure 3.7 (c) pour (010) terminée-*O*). De la même manière, pour créer une surface terminée uniquement avec du cuivre (notée terminée-*Cu*), nous gardons un plan de cuivre supplémentaire de la cellule adjacente (voir figure 3.7 (b) pour (001) terminée-*Cu* et figure 3.7 (d) pour (010) terminée-*Cu*).

Pour des raisons de stœchiométrie, quand nous ajoutons un plan atomique, nous prenons la moitié des atomes et nous enlevons les atomes qui leurs sont équivalents dans la cellule élémentaire (cette méthode est schématisée par les deux figure 3.7 et 3.8).

La méthode de construction de la surface mixte (111) est différente de celle des trois surfaces précédentes. En effet, une simple reproduction de la maille primitive dans les trois directions de la base ne permet pas de retrouver une surface avec une normale suivant la direction [111]. Sa construction nécessite le

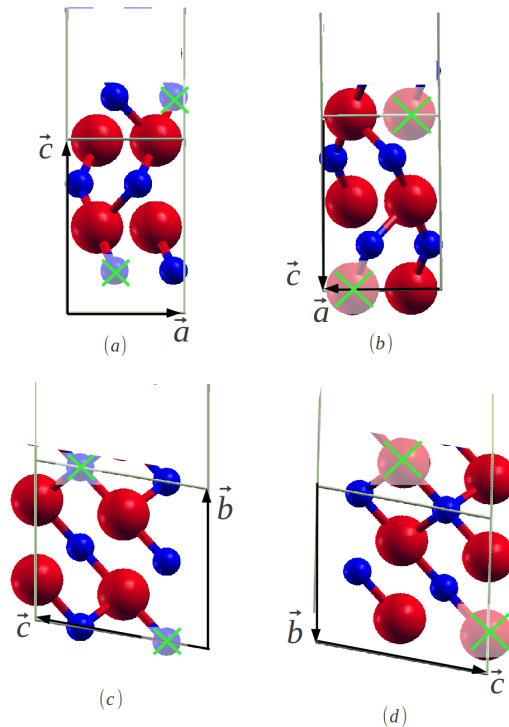


Figure 3.7 – Vue de côté de la reconstruction des surfaces polaires : (a) et (b) (001), (c) et (d) (010), donnant lieu à deux types de surfaces : (a) et (c) terminée-O, (b) et (d) terminée-Cu.

changement de base suivant :

$$\begin{cases} \vec{u}_1 = \vec{b} - \vec{a} \\ \vec{u}_2 = \vec{c} - \vec{a} \\ \vec{u}_3 = \vec{a} + \vec{b} + \vec{c} \end{cases}$$

\vec{a} , \vec{b} et \vec{c} étant les vecteurs de base de la maille primitive et \vec{u}_1 , \vec{u}_2 et \vec{u}_3 ceux de la nouvelle maille.

Cette nouvelle cellule comporte 24 atomes et son volume est 3 fois le volume de la cellule primitive. Comme présenté sur la figure 3.9, elle est composée de trois couches mixtes. Les plans atomiques extérieurs contiennent deux types d'atomes de cuivre et deux types d'atomes d'oxygène : ceux de coordination 4 (Cu^4 et O^4 , comme dans le volume) et ceux de coordination 3 (Cu^3 et O^3) dont la quatrième liaison est coupée pour créer la surface.

Le plan atomique extérieur est constitué d'une alternance de rangées suivant la direction de \vec{u}_1 , composées chacune uniquement de O^4 , de Cu^4 , de O^3 ou de Cu^3 . Ce plan atomique peut également être vu comme une alternance entre

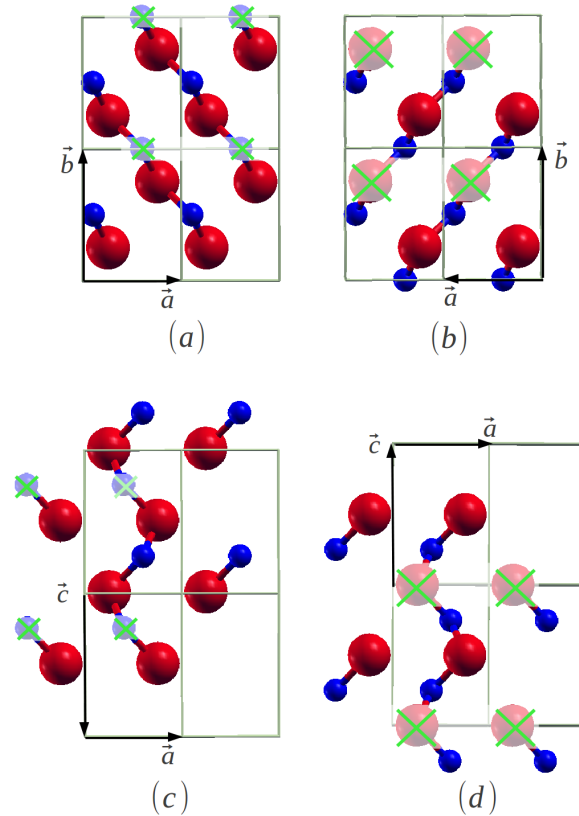


Figure 3.8 – Vue de dessus de la reconstruction des surfaces polaires : (a) et (b) (001), (c) et (d) (010), donnant lieu à deux types de surfaces : (a) et (c) terminée-O, (b) et (d) terminée-Cu.

des rangées composées d'atomes de cuivre portant un moment magnétique dirigé vers le haut ($Cu \uparrow$) et d'autres composées d'atomes de cuivre portant un moment magnétique dirigé vers le bas ($Cu \downarrow$) (voir figure 3.10).

Les surfaces étant construites, nous avons calculé leurs énergies de formation par unité de surface (E_{surf}). L'énergie de formation de surface est l'énergie nécessaire pour la créer, c'est-à-dire, pour séparer le matériau en deux surfaces suivant chaque orientation (Éq. 3.9) :

$$E_{surf} = \frac{1}{2A}(E_{couche} - E_{vol}) \quad (3.9)$$

où

- E_{couche} et E_{vol} sont, respectivement, les énergies de la couche et de la cellule élémentaire, à même nombre d'atomes ;
- A est l'aire de la surface ;

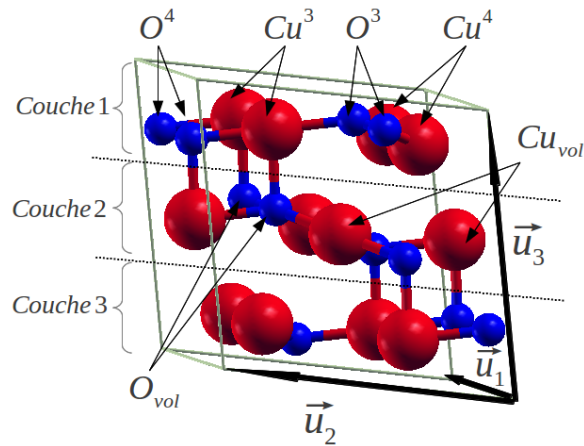


Figure 3.9 – Nouvelle maille élémentaire de la surface (111) du CuO . Cu^4 et O^3 sont des atomes de cuivre de surface de coordinence 4. Cu^3 et O^3 sont des atomes de cuivre et d'oxygène de surface de coordinence 3. Cu_{vol} et O_{vol} sont des atomes de cuivre et d'oxygène de la deuxième couche de la surface. O_{surf} est un atome d'oxygène se trouvant à la surface de la couche (111) du CuO .

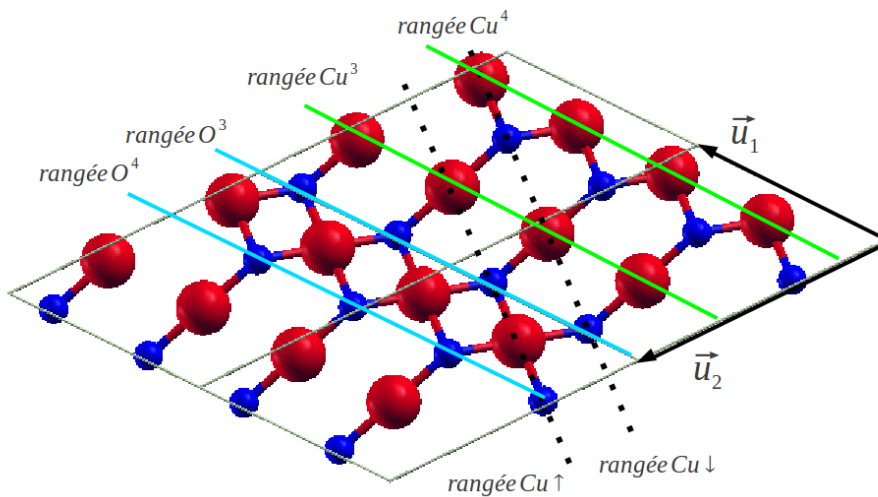


Figure 3.10 – Surface (111) du CuO vue de dessus.

— Le facteur $\frac{1}{2}$ prend en compte que la couche contient deux surfaces.

Nous constatons que l'énergie de formation de la surface (111), qu'elle soit calculée avec $LDA+U$ ($0.061 \text{ eV } \text{Å}^{-2}$) ou $GGA+U$ ($0.058 \text{ eV } \text{Å}^{-2}$) est largement inférieure aux énergies de formations de toutes les autres surfaces qui prennent des valeurs variant de $0.111 \text{ eV } \text{Å}^{-2}$ à $0.126 \text{ eV } \text{Å}^{-2}$ en $LDA+U$ et de $0.141 \text{ eV } \text{Å}^{-2}$ à $0.160 \text{ eV } \text{Å}^{-2}$ en $GGA+U$ (voir tableau 3.4).

Surface	Fonctionnelle	E_{surf} (eV/Å ²)	
		terminée-O	terminée-Cu
001	<i>LDA + U</i>	0,150	0,153
	<i>GGA + U</i>	0,116	0,126
010	<i>LDA + U</i>	0,141	0,149
	<i>GGA + U</i>	0,111	0,120
100	<i>LDA + U</i>	0,160	
	<i>GGA + U</i>	0,112	
111	<i>LDA + U</i>	0,061	
	<i>GGA + U</i>	0,058	

Table 3.4 – Les énergies de formation des différentes surfaces étudiées (001), (010), (100) et (111), par unité de surface calculées dans le cadre des deux approximations *LDA + U* et *GGA + U*.

Possédant l'énergie de surface la plus basse, la surface (111) est la surface la plus stable parmi celles que nous avons étudiées. Pour cela, nous avons fait le choix de nous concentrer sur son étude. Nous avons également testé la convergence de son énergie de surface en fonction du nombre de couches atomiques dans le cadre de la *GGA + U*. Nous constatons que 3 couches atomiques sont suffisantes pour construire une surface stable (voir tableau 3.5). En effet, la valeur de E_{surf} est stable à $0.004 \text{ eV } \text{Å}^{-2}$ sachant que la précision sur l'énergie totale des systèmes est d'à peu près 0.01 eV .

Nombre de couches	E_{surf} (eV/Å ²) <i>GGA + U</i>
3	0,058
4	0,053
5	0,054
6	0,054

Table 3.5 – Convergence de l'énergie de la surface (111) du *CuO* en fonction du nombre de plans atomiques, calculée dans le cadre de la *GGA + U*.

La relaxation de la surface (111) a entraîné la modification de certaines liaisons interatomiques et en a conservé d'autres. Comme nous pouvons le voir dans le tableau 3.6, les distances de liaisons sont allongées ou raccourcies d'au plus 5 %. Les liaisons verticales (normales à la surface) entre les atomes Cu^3 et O_{vol} ne sont pas du tout modifiées. Les liaisons horizontales en surface entre les atomes Cu^4 et O^4 ou O^3 ne sont pas beaucoup perturbées (au plus 2 %), alors que celles entre Cu_{vol} et O^3 sont allongées d'au plus 4 % de leurs longueurs mais ne sont jamais raccourcies. Les liaisons $Cu^3 - O^3$ et $Cu^3 - O^4$ sont toujours

raccourcies d'au plus 5 % et les liaisons dans le volume ($Cu_{vol} - O_{vol}$) sont plus raccourcies qu'allongées.

La plus importante modification est la diminution de 5 % de la distance $Cu^3 - O^4$. Ceci s'explique par la disparition du 4^{ème} atome d'oxygène lié à à l'atome de cuivre dans le volume, après la création de la surface. Cet atome de cuivre, entouré par les trois autres oxygènes environnants semble les attirer davantage en les déplaçant de leurs positions initiales. Mais ce déplacement semble être uniquement horizontal et suivant la direction de la droite qui relie les deux oxygènes de surface. Le rapprochement de ces deux oxygènes autour de Cu^3 explique l'allongement de leurs liaisons avec certains Cu^4 et avec les Cu_{vol} . Il se fait toujours plus intensément dans le même sens de façon à rendre les trois rangées parallèles de Cu^3 , de O^3 et de O^4 plus serrées et non équidistantes (voir figure 3.11). La seconde plus importante modification est le rallongement de 4 % de la distance entre Cu_{vol} et O^3 . Ceci s'explique également par la disparition de la 4^{ème} liaison de l'atome d'oxygène à la surface. La distance $Cu^3 - O_{vol}$, quant à elle, n'est pas du tout modifiée.

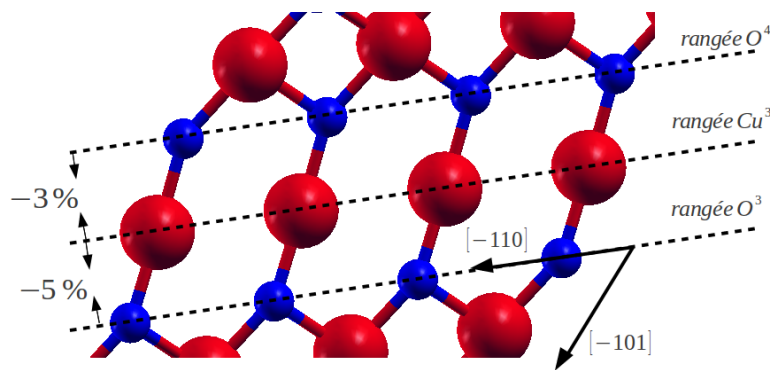


Figure 3.11 – Déplacement horizontal des atomes Cu^3 .

Les expériences de détection se font sous flux d'air sec contenant une concentration donnée du gaz cible. Il est donc normal que la surface de la couche sensible interagisse avec l'air, en plus de l'ozone. L'air est composé d'à peu près 80 % de diazote (N_2), qui est un gaz inerte et donc ne réagit pas avec les Cu_xO , et 20 % de dioxygène (O_2). C'est alors uniquement la présence du O_2 qui va déterminer les défauts qu'il peut y avoir à la surface du matériau. Nous présentons dans ce qui suit une étude de ces défauts.

Étude des défauts neutres ponctuels en surface

L'omniprésence de la molécule de dioxygène dans l'air ambiant, avant et pendant les caractérisations électriques sous gaz, implique une interaction entre

	<i>LDA + U</i>		<i>GGA + U</i>	
	<i>d</i> (Å)	Δd (%)	<i>d</i> (Å)	Δd (%)
$(Cu - O)_{vol}$	1,95	–	1,99	–
$Cu^4 - O^4$	1,97; 1,98	+1; +2	2,02	+2
$Cu^4 - O^3$	1,94	–1	1,97; 1,99	+1; 0
$Cu^3 - O^3$	1,85	–5	1,89	–5
$Cu^3 - O^4$	1,90	–3	1,94; 1,95	–3; –2
$Cu^3 - O_{vol}$	1,95	0	1,99	0
$Cu_{vol} - O^3$	2,01; 2,02	+3; +4	2,05; 2,06	+3; +4
$Cu_{vol} - O_{vol}$	1,90; 1,96	–3; +1	1,94; 2,00	–3; +1

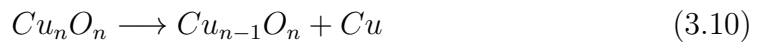
Table 3.6 – Distances interatomiques entre les différents atomes de la couche (111), calculées dans le cadre de la *GGA + U* et la *LDA + U* et leur comparaison avec la distance $Cu - O$ dans le volume du CuO . $(Cu - O)_{vol}$ est la distance entre un atome d'oxygène et un atome de cuivre dans le volume du CuO . Δd (%) représente l'écart à la distance $Cu - O$ dans le volume.

cette molécule et la couche sensible du capteur. Cette interaction crée inévitablement des défauts à la surface (111) du CuO .

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux défauts neutres. Les défauts possibles sont de deux sortes : soit des atomes qui s'adsorbent et s'ajoutent à la structure de la couche sensible, soit des atomes qui constituent cette dernière et qui partent en laissant des lacunes dans sa structure. Nous dénombrons alors quatre types de défauts, à savoir : la lacune de Cu , l'adatom de Cu , la lacune de O et l'adatom de O , que nous noterons respectivement V_{Cu} , Cu_{ad} , V_O et O_{ad} (voir figure 3.12).

Toutes les simulations de création de défauts et d'adsorption sont réalisées avec une supercellule contenant une maille élémentaire de la surface (111) doublée suivant \vec{u}_1 et \vec{u}_2 (contenant 96 atomes) et en maintenant les positions atomiques de la couche inférieure de la surface figées.

Nous avons constaté que dans les deux possibilités de créer une lacune de cuivre, la plus stable était V_{Cu^3} , c'est-à-dire une lacune de cuivre de coordinence 3 (Fig. 3.12). En effet, pour créer cette lacune, il faut casser 3 liaisons au lieu de 4 pour le cas de V_{Cu^4} . De plus, la simulation de la couche avec V_{Cu^4} donne lieu à une configuration moins stable que celle avec V_{Cu^3} avec un écart de 0.7 eV dans l'énergie totale. Ce défaut se crée avec une réaction chimique décrite par l'équation bilan 3.10 :



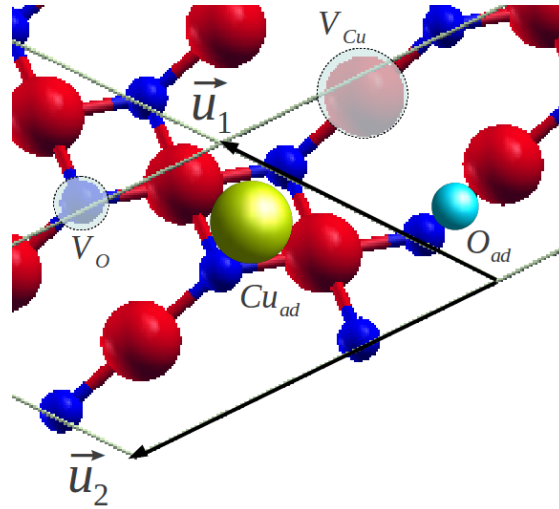
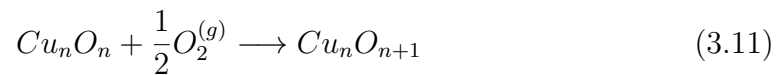
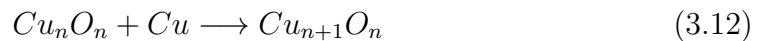


Figure 3.12 – Vue de dessus de la surface (111) du CuO , contenant des défauts neutres en surface : V_{Cu} , Cu_{ad} , V_O et O_{ad} .

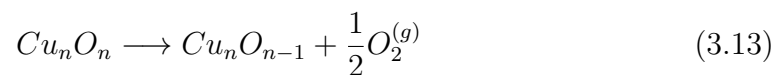
D'un point de vue expérimental, sous atmosphère riche en O_2 , nous considérons qu'une lacune de cuivre est équivalente à une sur-stoechiométrie en oxygène. Un atome d'oxygène provenant de la dissociation de O_2 peut s'adsorber à la surface en O_{ad} et se transformer en un oxygène de surface O_{surf} . En termes de nombre d'unité CuO , ceci revient à une lacune de cuivre V_{Cu} (voir équation 3.11).



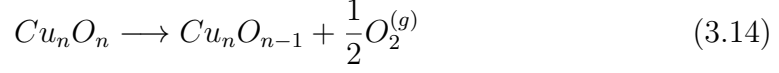
Pour l'adsorption d'un atome de cuivre, la configuration possible est celle d'un Cu_{ad} lié à deux atomes d'oxygène de surface O^3 et O^4 (Fig. 3.12). Cette adsorption se fait avec la réaction dont l'équation bilan est :



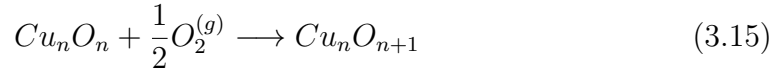
Dans la situation réelle de détection gazeuse, il n'y a pas d'environnement de cuivre duquel pourrait provenir le Cu_{ad} . Cet excès en cuivre peut être alors vu comme une lacune d'oxygène. La désorption d'un atome d'oxygène provenant d'un motif CuO de la surface et son association avec un autre atome d'oxygène en une molécule de dioxygène laisse l'équivalent d'un atome de cuivre en plus (Cu_{ad}) à la surface (voir équation 3.13).



La lacune d'oxygène (V_O) peut être de deux types V_O^3 ou V_O^4 . Créer une lacune d'oxygène O^3 est moins coûteux en énergie car il y a seulement 3 liaisons à casser. Pour cela nous avons choisi V_O^3 . Cette lacune produit un atome d'oxygène qui va s'associer avec un autre pour créer une molécule de dioxygène suivant l'équation 3.14.



L'adsorption la plus probable d'un atome d'oxygène est celle qui crée une liaison avec Cu^3 et O^3 , comme indiqué par la figure 3.12. Cette adsorption résulte de la dissociation d'une molécule de O_2 sur la surface (Éq. 3.15).



Les enthalpies de formation de ces défauts sont calculées selon les équations suivantes :

$$\begin{aligned} H_{V_{Cu}}^f &= E(Cu_{n-1} O_n) - \frac{n-1}{n} E(Cu_n O_n) - \mu_0 \\ H_{Cu_{ad}}^f &= E(Cu_{n+1} O_n) - \frac{n+1}{n} E(Cu_n O_n) + \mu_0 \\ H_{V_O}^f &= E(Cu_n O_{n-1}) - E(Cu_n O_n) + \mu_0 \\ H_{O_{ad}}^f &= E(Cu_n O_{n+1}) - E(Cu_n O_n) - \mu_0 \end{aligned} \quad (3.16)$$

où :

- $E(O_2)$ est l'énergie totale de l'état triplet ($S = 1$) de la molécule O_2 ;
- H_{CuO}^f est l'enthalpie de formation du CuO .

Dans les équations 3.16, μ_0 est le potentiel chimique de l'oxygène. Il dépend de la pression partielle de O_2 qui fait apparaître deux cas limites dont rend compte l'inéquation 3.17. La limite supérieure correspond à une atmosphère riche en O_2 . μ_0 atteint alors sa valeur maximale qui est celle du potentiel chimique d'un atome O dans la molécule O_2 . La limite inférieure correspond à une atmosphère pauvre en O_2 . μ_0 est à sa valeur minimale qui est celle du potentiel chimique de O dans le volume du CuO .

$$\frac{1}{2} E(O_2) + \frac{1}{3} H_{CuO}^f \leq \mu_0 \leq \frac{1}{2} E(O_2) \quad (3.17)$$

D'après le tableau 3.7, sous atmosphère riche en O_2 , l'adatom d'oxygène O_{ad} possède l'enthalpie de formation la plus basse (-0.05 eV en $LDA + U$ et 0.35 eV en $GGA + U$) et est donc le défaut le plus favorable. En revanche, sous

atmosphère pauvre en O_2 , le défaut le plus favorable est Cu_{ad} avec des enthalpies de formation de 0.47 eV en $LDA + U$ et 0.42 eV en $GGA + U$. Wang et al. ont également trouvé que le défaut le plus favorable sous atmosphère pauvre en O_2 était le Cu_{ad} [132].

Il est bien connu que l'énergie de liaison $E(O_2)$ est surestimée par les calculs DFT [133]. Les enthalpies de formation des défauts en seront alors mal évaluées. Pour corriger cette erreur, nous pouvons prendre en compte la différence entre les énergies de liaison calculées et expérimentales de la molécule O_2 [110]. Ceci reviendrait à rajouter 0.65 eV à μ_0 , en GGA , dans notre calcul. Selon Wang et al., cette erreur peut aussi être corrigée en ajoutant une correction à l'enthalpie de formation de l'oxyde métallique. Dans ce cas, cela revient à rajouter 0.7 eV à μ_0 en $GGA + U$.

Nous pouvons constater que sous atmosphère riche en O_2 nos résultats concordent avec ceux trouvés par Wang et al. où les enthalpies de formation des défauts sont classées comme suit [132] :

$$H_{O_{ad}}^f < H_{V_{Cu}}^f < H_{Cu_{ad}}^f \text{ (eV)} < H_{V_O}^f \quad (3.18)$$

Par contre, sous atmosphère pauvre en O_2 , nous concordons sur le défaut le plus stable mais pas sur l'ordre des défauts.

	$LDA + U$	$GGA + U$	$GGA + U$ corr. [132]
$H_{V_{Cu}}^f$ (eV)	1,05 (3,04)	1,48 (2,97)	0,78 (2,27)
$H_{Cu_{ad}}^f$ (eV)	2,44 (0,47)	1,91 (0,42)	2,61 (1,12)
$H_{V_O}^f$ (eV)	2,98 (1,01)	2,38 (0,89)	3,08 (1,59)
$H_{O_{ad}}^f$ (eV)	-0,05 (1,92)	0,35 (1,84)	-0,35 (1,14)

Table 3.7 – Enthalpies de formation de défauts neutres en surface, calculés avec $LDA + U$, $GGA + U$ et $GGA + U$ avec correction [132] sous atmosphères riche en O_2 . Les valeurs entre parenthèses sont calculées dans la condition d'atmosphère pauvre en O_2 .

Les valeurs d'enthalpie de formation de O_{ad} sous atmosphère riche en O_2 , qu'elles soient calculées avec $LDA + U$ ou $GGA + U$, sont les plus basses : -0.05 eV et 0.35 eV, respectivement. Cela veut dire que la surface (111) du CuO réagit très facilement avec le O_2 ambiant entraînant une oxidation partielle de la couche en surface. Cette stabilité augmente encore plus quand on tient compte de la correction (-0.35 eV). La configuration d'adsorption de ce défaut est représentée sur la figure 3.13. La distance de liaison $Cu - O$ vaut 1.94 Å en $GGA + U$ et $LDA + U$, 2.5 % plus courte que la distance de liaison $Cu - O$ dans le volume en $GGA + U$ et 0.5 % plus courte en $LDA + U$ (Tableau 3.8).

	$LDA + U$	$GGA + U$
$(Cu - O_{ad})(\text{\AA})$	1,94	1,94
$d(O - O_{ad})(\text{\AA})$	1,46	1,59

Table 3.8 – Distances de liaisons dans la configuration d'adsorption d'un atome d'oxygène sur la surface (111) du CuO calculées en $LDA+U$ et $GGA+U$.

L'étude des défauts ponctuels en surface du matériau de la couche sensible du capteur est utile pour une meilleure compréhension de la première étape de la détection gazeuse, à savoir la structure et la composition de la surface de la couche avant son interaction avec le gaz cible. Plus la description de cette surface est réaliste plus les simulations seront pertinentes. Par cette étude, nous avons montré que l'exposition de la surface (111) du CuO à une atmosphère riche en O_2 résultait en l'adsorption de l'oxygène atomique à la surface. Les adatoms d'oxygène peuvent se recombiner avec les atomes Cu de la surface et induire une sous-stœchiométrie en cuivre. Les lacunes de Cu peuvent alors diffuser dans le volume et induire un dopage p de la couche sensible.

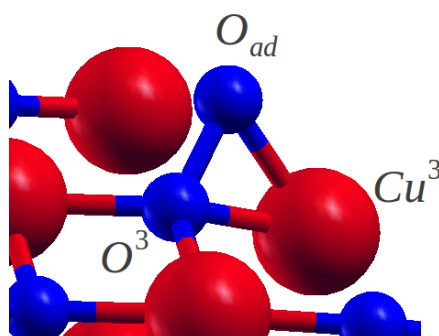


Figure 3.13 – Configuration d'adsorption d'un atome O sur la surface (111) du CuO .

Néanmoins, dans le cadre de nos travaux, nous nous sommes limités à la simulation de l'adsorption de l'ozone sur une surface propre, comme première étape. Une fois ceci fait, l'adsorption de cette même molécule sur une surface contenant des défauts pourrait constituer une perspective de continuité de la compréhension du phénomène de détection gazeuse par des capteurs chimiques à base de Cu_xO .

3.3.3 Adsorption de la molécule O_3 sur la surface (111) du CuO

Dans le but de mieux comprendre et décrire les processus mis en jeu au cours du phénomène de détection gazeuse, nous avons tenté de simplifier les courbes des caractérisations électriques sous gaz présentées dans la section 1.4.2. Pour cela nous avons décomposé la réponse de la couche mince de CuO en quatre étapes, à partir du moment où la résistance est au niveau de la ligne de base jusqu'à ce qu'elle y revienne en passant par une seule exposition à l'ozone. Les différentes étapes correspondent aux zones numérotées indiquées sur la figure 3.14.

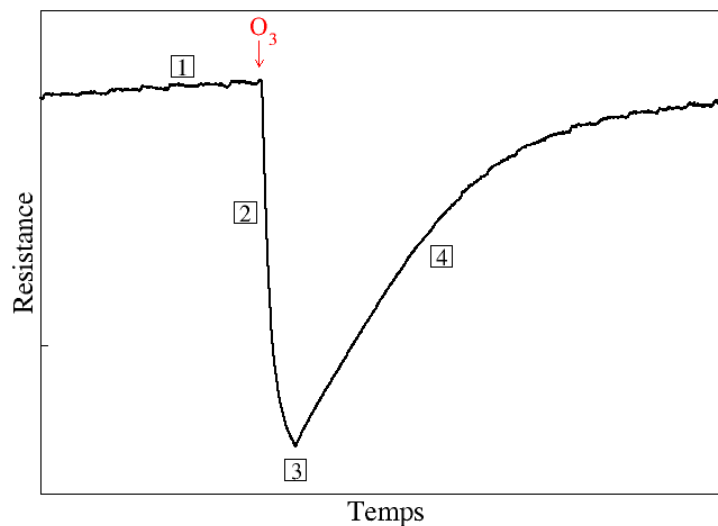


Figure 3.14 – Décomposition de la variation de la résistance d'un capteur à base d'une couche mince de CuO exposé à l'ozone, en 4 étapes.

- **L'étape 1** est la réponse de la couche sous flux d'air sec. Elle correspond à l'état d'équilibre de la couche, à savoir un matériau CuO lacunaire en cuivre avec des tomes d'oxygènes adsorbés à la surface.
- **L'étape 2** commence dès qu'on envoie le flux d'ozone. La molécule O_3 est physisorbée à la surface de la couche sensible et cause la diminution de la résistance d'environ 550Ω au bout d'une minute (voir section 1.4.2).
- **L'étape 3** est l'arrêt du flux d'ozone. Si nous maintenions l'exposition de la couche à l'ozone pour atteindre l'équilibre sous O_3 nous verrions la ré-

sistance atteindre un minimum. On suppose ici qu'un équilibre est atteint entre la physisorption de O_3 et sa dissociation à la surface accompagnée de la désorption de O_2 . En effet nous verrons par la suite, que la simulation des structures électroniques des couches de CuO avec et sans la molécule de O_3 adsorbée, puis dissociée avant que O_2 soit désorbée, suggère que le dopage p est dû uniquement à l'adsorption de O_3 à la surface.

- À l'étape 4, l'arrêt du flux d'ozone s'accompagne d'une réaugmentation de la résistance jusqu'à atteindre la ligne de base au bout d'à peu près 15 min. Pendant cette étape, le nombre de molécules O_3 adsorbées diminue de plus en plus suite à leur dissociation. Par conséquent le dopage p diminue aussi. Ceci expliquerait la réaugmentation de la résistance.

Les simulations de l'interaction entre une couche orientée (111) du CuO et la molécule O_3 ont pour but une meilleure compréhension du lien entre l'interaction couche-molécule et la diminution de la résistance de la couche.

Nous avons placé la molécule sur la surface suivant la configuration représentée par la figure 3.15 de façon à ce que la molécule se pose sur les atomes Cu^3 (Cu_1 et Cu_2) pour combler leurs liaisons pendantes.

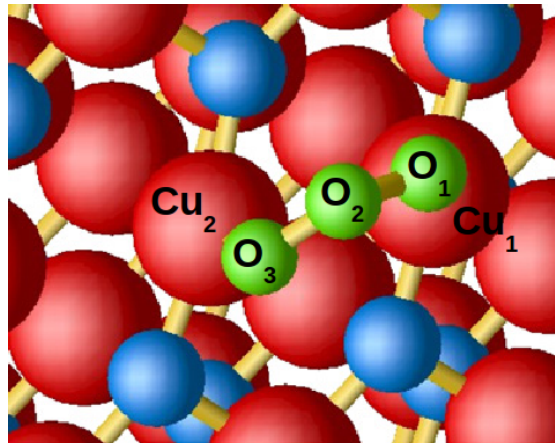


Figure 3.15 – Physisorption de la molécule O_3 sur la surface (111) du CuO .

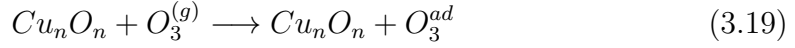
La relaxation du système formé par la molécule d'ozone et la surface aboutit à une situation où la molécule reste adsorbée en surface (Fig. 3.15). Les distances entre les oxygènes de la molécule (O_1 et O_3) et les cuivre de la surface (Cu_1 et Cu_2) se rapprochent de la distance $Cu - O$ du volume de la surface (plus longues de 3% en $GGA + U$ et plus courtes de 2% en $LDA + U$), les distances interatomiques de la molécule s'allongent de 5% en $GGA + U$ et de 7% en $LDA + U$ (voir tableau 3.9).

Cette adsorption suit l'équation 3.19 et se fait avec une énergie ($E_{phys}(O_3)$)

	<i>GGA + U</i>		<i>LDA + U</i>	
	Phys.	Ref.	Phys.	Ref.
$d_{Cu_1-O_1}(\text{Å})$	2,04	1,99	1,91	1,95
$d_{Cu_2-O_3}(\text{Å})$	2,04	1,99	1,91	1,95
$d_{O_2-O_1}(\text{Å})$	1,36	1,29	1,36	1,27
$d_{O_2-O_3}(\text{Å})$	1,36	1,29	1,36	1,27

Table 3.9 – Distances interatomiques dans la configuration d'adsorption de la molécule d'ozone sur la surface (111) du CuO calculées en $GGA + U$ et $LDA + U$. "**Phys.**" désigne les distances après la physisorption de O_3 et "**Ref.**" désigne les distances de référence, c'est-à-dire d_{Cu-O} dans le volume du CuO et d_{O-O} dans la molécule d'ozone libre.

calculée suivant l'équation 3.20. Sa valeur est de -1.03 eV en $GGA + U$ et de -1.82 eV en $LDA + U$. Le signe négatif des deux valeurs indique que la physisorption de O_3 sur $CuO(111)$ est favorable à 0 K. La différence des valeurs d'énergie entre les deux approximations est typique. Il est en effet bien connu que la LDA surestime les énergies alors que la GGA les sous-estime.



$$E_{phys}(O_3) = E(Cu_nO_n, O_3^{ad}) - E(Cu_nO_n) - E(O_3^{(g)}) \quad (3.20)$$

Dans l'équation 3.20,

- $E(Cu_nO_n, O_3^{ad})$ est l'énergie totale du système formé par la surface $CuO(111)$, contenant n motifs CuO , et la molécule O_3 physisorbée ;
- $E(Cu_nO_n)$ est l'énergie totale de la surface $CuO(111)$ contenant n motifs CuO ;
- $E(O_3^{(g)})$ est l'énergie totale d'une molécule O_3 à l'état gazeux.

L'analyse des charges de Mulliken montre que l'interaction entre O_3 physisorbée et la surface s'accompagne d'un transfert de charge de la surface vers la molécule de 0.37 e en $LDA + U$ et 0.55 e en $GGA + U$. Nous pouvons dire que l'approximation $LDA + U$ tend à prévoir un caractère plus covalent de la liaison, alors que l'approximation $GGA + U$ prévoirait un caractère plus ionique.

Dans les courbes de densité d'états, nous pouvons voir que l'énergie de Fermi est décalée jusqu'en haut de la bande de valence suite à la physisorption de O_3 . Ce décalage vaut 0.51 eV en $GGA + U$ et 0.31 eV en $LDA + U$. Le haut de la bande de valence est alors partiellement vidé entraînant un dopage p du matériau. Ce résultat est en cohérence avec la diminution de la résistance sous flux d'ozone observée plus haut et avec le transfert de charge de la surface vers

la molécule.

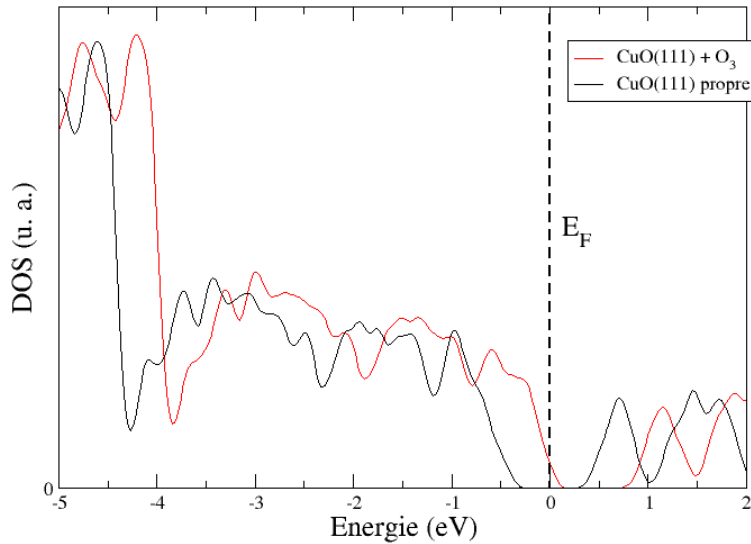


Figure 3.16 – Courbes de densité d'états de la surface $CuO(111)$ avant et après l'adsorption de la molécule O_3 calculées en $GGA + U$.

Cette physisorption aurait lieu pendant l'**étape 2** citée plus haut (voir figure 3.14), dès que le gaz d'ozone est envoyé sur la surface, entraînant la diminution de sa résistance. La molécule d'ozone étant instable dans les conditions expérimentales, sa dissociation (avec ou sans la surface) devrait être considérée et étudiée. Pour cela, nous avons envisagé une configuration intermédiaire entre la physisorption de la molécule et sa dissociation, que nous présentons dans ce qui suit.

La formation de la liaison entre un atome d'oxygène de l'extrémité de la molécule d'ozone et un atome de cuivre à la surface devrait affaiblir la liaison $O-O$ dans la molécule. Pour cela, nous avons considéré que la molécule d'ozone devrait commencer à se dissocier pendant l'**étape 2**, en même temps que d'autres molécules d'ozone sont envoyées sur la surface. Cette situation est simulée avec la configuration représentée sur la figure 3.17.

Cette configuration correspond à une molécule d'ozone semi-dissociée dont le seul atome interagissant directement avec la surface (O_1) se trouve à distances presque égales des deux cuivres de surface Cu_1 et Cu_2 . Sa distance avec O_2 est allongée, par rapport à la configuration précédente (physisorption), de 12 % en $GGA + U$ et de 10 % en $LDA + U$, tandis que la distance entre O_2 et O_3 est

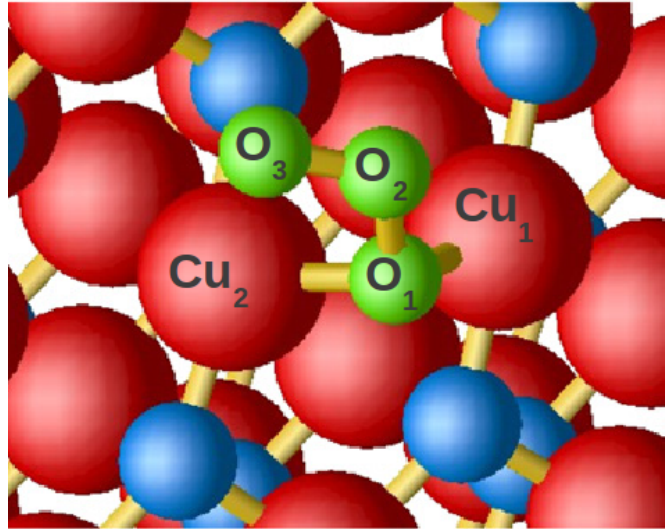


Figure 3.17 – Semi-dissociation de la molécule O_3 sur la surface (111) du CuO .

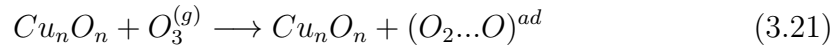
raccourcie de 6% en $GGA + U$ et de 7% en $LDA + U$ et retrouve les valeurs de la distance interatomique de la molécule d'ozone (estimée par nos calculs à 1.27 Å en LDA et à 1.29 Å en GGA) (voir tableau 3.10). Cette configuration peut être considérée comme une étape intermédiaire entre la physisorption et la dissociation de la molécule d'ozone en une molécule de dioxygène et un oxygène atomique.

	$GGA + U$			$LDA + U$		
	Semi-diss.	Phys.	Ref.	Semi-diss.	Phys.	Ref.
$d_{Cu_1-O_1}$ (Å)	2,06	2,04	1,99	1,98	1,91	1,95
$d_{Cu_2-O_1}$ (Å)	2,10	–	1,99	2,03	–	1,95
$d_{O_2-O_1}$ (Å)	1,52	1,36	1,29	1,50	1,36	1,27
$d_{O_2-O_3}$ (Å)	1,28	1,36	1,29	1,27	1,36	1,27

Table 3.10 – Distances interatomiques dans la configuration de semi-dissociation de la molécule d'ozone sur la surface (111) du CuO calculées en $GGA + U$ et $LDA + U$. "**Semi-diss.**" et "**Phys.**" désignent, respectivement, les longueurs de liaisons des configurations où la molécule d'ozone est semi-dissociée et physisorbée. "**Ref.**" désigne les distances de référence, c'est-à-dire d_{Cu-O} dans le volume du CuO et d_{O-O} dans la molécule d'ozone libre.

L'énergie d'adsorption ($E_{semi-diss}$) de cette configuration est calculée selon l'équation 3.22 en suivant la réaction de l'équation 3.21. Elle vaut -0.81 eV en $GGA + U$ et -1.43 eV en $LDA + U$. Ces valeurs, étant supérieures à E_{phys} , laissent supposer qu'il y aurait un état de transition entre la physisorption et la

dissociation de la molécule d'ozone sur la surface. C'est-à-dire, qu'il existerait une barrière d'énergie qu'il faudrait franchir pour que la molécule de O_3 adsorbée se dissocie à la surface. Nous pensons que la prise en compte de phénomènes thermodynamiques qui peuvent avoir lieu pendant l'expérience de détection gazeuse pourrait mieux nous renseigner sur cet état de transition.



$$E_{semi-diss}(O_3) = E(Cu_nO_n, (O_2...O)^{ad}) - E(Cu_nO_n) - E(O_3^{(g)}) \quad (3.22)$$

Dans l'équation 3.22,

- $E(Cu_nO_n, (O_2...O)^{ad})$ est l'énergie totale du système formé par la surface $CuO(111)$, contenant n motifs CuO , et la molécule O_3 adsorbée et semi-dissociée à la surface ;
- $E(Cu_nO_n)$ est l'énergie totale de la surface $CuO(111)$ contenant n motifs CuO ;
- $E(O_3^{(g)})$ est l'énergie totale d'une molécule O_3 à l'état gazeux.

La figure 3.18 représente la situation d'équilibre où la molécule d'ozone est complètement dissociée en un atome d'oxygène adsorbé à la surface (O_1) et une molécule de dioxygène formée par O_2 et O_3 .

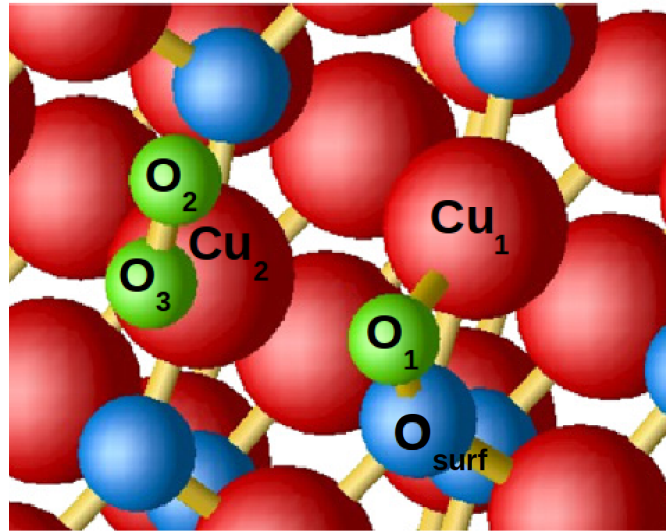


Figure 3.18 – Dissociation de la molécule O_3 en $O_{ad} + O_2$ sur la surface (111) du CuO .

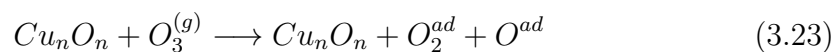
Dans cette configuration, l'atome d'oxygène adsorbé (O_1) se retrouve lié à Cu_1 et O_{surf} et la molécule O_3 est dissociée. La nouvelle position de l'atome O_1 raccourcit sa distance avec Cu_1 de 4% en $GGA + U$ et $LDA + U$. Les deux

atomes d'oxygène restants (O_2 et O_3) sont distants de la valeur typique de la liaison interatomique dans la molécule de dioxygène et restent en interaction avec la surface à une distance de 2.34 Å en $GGA + U$ et de 2.02 Å en $LDA + U$ (voir tableau 3.11).

	$GGA + U$			$LDA + U$		
	Diss.	Semi-diss.	Ref.	Diss.	Semi-diss	Ref.
$d_{Cu_1-O_1}$ (Å)	1,97	2,06	1,99	1,91	1,98	1,95
$d_{Cu_2-O_3}$ (Å)	2,34	–	1,99	2,02	–	1,95
$d_{O_{surf}-O_1}$ (Å)	1,49	–	–	1,45	–	–
$d_{O_2-O_3}$ (Å)	1,24	1,28	1,26 [134]	1,25	1,27	1,25 [134]

Table 3.11 – Distances interatomiques dans la configuration de dissociation de la molécule d'ozone sur la surface (111) du CuO calculées en $GGA + U$ et $LDA + U$. "**Diss.**" et "**Semi-diss**" désignent, respectivement, les longueurs de liaisons des configurations où la molécule d'ozone est dissociée et semi-dissociée. "**Ref.**" désigne les distances de référence, c'est-à-dire d_{Cu-O} dans le volume du CuO et d_{O-O} dans la molécule d'ozone libre et dans la molécule de dioxygène libre.

Cette situation possède une énergie d'adsorption E_{diss} calculée selon l'équation 3.24 en suivant la réaction de l'équation 3.23. Elle est plus basse que celles des deux configurations précédentes en $GGA + U$ (−1.27 eV) et légèrement plus haute que l'énergie de la première configuration en $LDA + U$ (−1.68 eV). Ceci veut dire que la transformation globale, qui consiste en l'adsorption et dissociation totale de la molécule de O_3 sur la surface (111) du (CuO), est énergétiquement favorable à 0 K dans le cadre de l'approximation $GGA + U$.



$$E_{diss}(O_3) = E(Cu_nO_n, O_2^{ad}, O^{ad}) - E(Cu_nO_n) - E(O_3^{(g)}) \quad (3.24)$$

Dans l'équation 3.24,

- $E(Cu_nO_n, O_2^{ad}, O^{ad})$ est l'énergie totale du système formé par la surface $CuO(111)$, contenant n motifs CuO , et la molécule O_3 adsorbée et dissociée à la surface ;
- $E(Cu_nO_n)$ est l'énergie totale de la surface $CuO(111)$ contenant n motifs CuO ;
- $E(O_3^{(g)})$ est l'énergie d'une molécule O_3 à l'état gazeux.

Les deux phénomènes d'adsorption et de dissociation de la molécule d'ozone devraient continuer à se produire simultanément tant que le gaz est envoyé sur

la surface. La résistance électrique de la couche diminue alors jusqu'à atteindre une limite inférieure qui correspond à un équilibre entre la quantité de molécules d'ozone adsorbées et celle de molécules d'ozone dissociées.

À l'arrêt du flux d'ozone (**étape 4**), la résistance retourne à sa valeur initiale grâce à deux phénomènes : la dissociation de O_3 à la surface et la désorption thermique de O_2 . Nous avons simulé cette situation en considérant l'ensemble du système formé par la surface avec un atome d'oxygène adsorbé provenant de la configuration dissociative simulée plus haut mais sans la molécule de dioxygène. Cette situation correspond en réalité à l'adsorption de l'oxygène atomique en surface que nous avons réalisée dans la section 3.3.2 (voir figure 3.19).

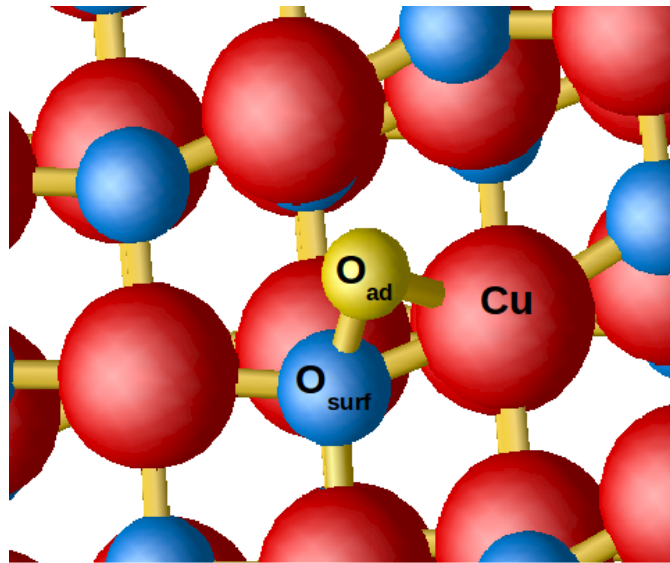


Figure 3.19 – Configuration après adsorption et dissociation de O_3 sur $CuO(111)$ puis désorption de la molécule O_2 .

La désorption de la molécule de dioxygène influence la configuration géométrique de l'atome d'oxygène adsorbé à la surface. En effet, sa liaison avec Cu_1 diminue d'à peu près 2% en même temps qu'il s'éloigne de 8% de O_{surf} en $GGA+U$. En $LDA+U$, sa distance avec Cu_1 augmente de 2% et celle avec O_{surf} augmente de moins de 1% (voir tableau 3.12).

De manière globale, si on considère la réaction bilan du phénomène de détection de la molécule O_3 par la surface (111) du CuO , nous pouvons la décrire par l'équation 3.25. Cette réaction se fait avec une variation d'enthalpie qui s'exprime suivant l'équation 3.26 et ayant des valeurs, calculées avec les deux approximations $LDA+U$ et $GGA+U$, très similaires et négatives : -1.15 eV en $GGA+U$ et -1.11 eV en $LDA+U$. La réaction est alors exothermique et donc favorable à 0 K.



	<i>GGA + U</i>			<i>LDA + U</i>		
	Désorp.	Diss.	Ref.	Désorp.	Diss.	Ref.
$d(Cu - O_{ad})(\text{Å})$	1,94	1,97	1,99	1,94	1,91	1,95
$d(O_{surf} - O_{ad})(\text{Å})$	1,59	1,49	—	1,46	1,45	—

Table 3.12 – Distances interatomiques après désorption de la molécule de dioxygène de la surface (111) du CuO calculées en $GGA + U$ et $LDA + U$. "Désorp." et "Diss." désignent, respectivement, les longueurs de liaisons des configurations où la molécule d'ozone est dissociée avec O_2 désorbée et non désorbée. "Ref." désigne les distances de référence, c'est-à-dire d_{Cu-O} dans le volume du CuO .

$$\Delta H = E(Cu_n O_{n+1}) + E(O_2^{(g)}) - E(Cu_n O_n) - E(O_3^{(g)}) \quad (3.26)$$

Dans l'équation 3.26,

- $E(Cu_n O_{n+1})$ est l'énergie totale de la surface avec un O adsorbé ;
- $E(Cu_n O_n)$ est l'énergie totale de la surface (111) du CuO ;
- $E(O_2^{(g)})$ et $E(O_3^{(g)})$ sont, respectivement, les énergies totales des molécules libres de O_2 et de O_3 , à l'état gazeux.

Les diagrammes des figures 3.20 et 3.21 récapitulent les différentes étapes que nous avons décrites plus haut et les niveaux d'énergie correspondants. Dans les conditions expérimentales de détection de l'ozone, l'énergie thermique (~ 0.04 eV) correspondante à la température appliquée aux capteurs ($\sim 200^\circ\text{C}$) et l'énergie cinétique qui accompagne les collisions atomiques et moléculaire pourraient être suffisantes pour donner au système couche/molécule l'énergie nécessaire pour atteindre les barrières de réactions des étapes de dissociation de la molécule d'ozone et de désorption de la molécule de dioxygène.

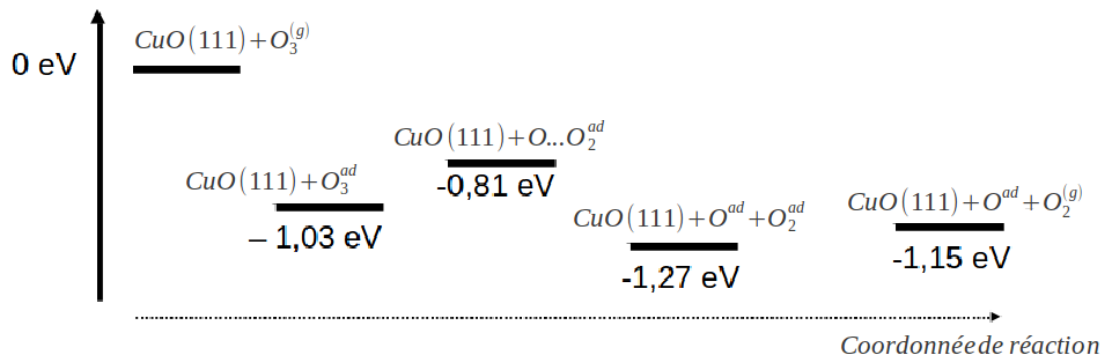


Figure 3.20 – Diagramme d'énergie du phénomène de détection de la molécule de O_3 par CuO estimé dans le cadre de l'approximation $GGA + U$.

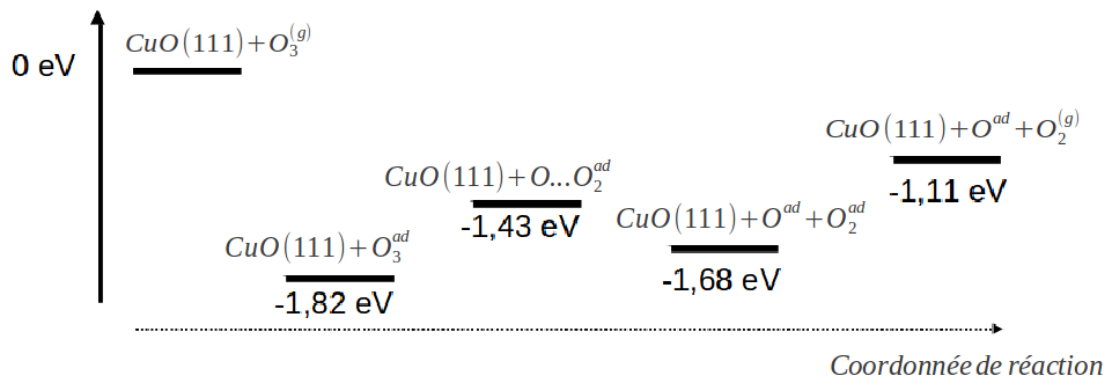


Figure 3.21 – Diagramme d'énergie du phénomène de détection de la molécule de O_3 par CuO estimé dans le cadre de l'approximation $LDA + U$.

Les courbes de densité d'états montrent que la dissociation de O_3 et la désorption de O_2 font disparaître le dopage p . En effet, l'énergie de Fermi se décale vers la bande de conduction et se retrouve dans le gap. La présence de l'oxygène atomique adsorbé à lui seul n'induit pas de dopage p (voir figure 3.22). Ceci est en cohérence avec l'augmentation de la résistance de la couche et son retour vers la ligne de base une fois le flux d'ozone arrêté et les molécules de dioxygène désorbées.

Tout au long de cette section, nous avons vu que l'adsorption d'une molécule d'ozone sur la surface (111) de l'oxyde cuivrique (CuO) était favorable et induisait un dopage de la couche cohérent avec les mesures de détection expérimentales. De plus, la simulation de ces détections expliquées par les différentes étapes d'adsorption, de dissociation de O_3 et de désorption de O_2 montrent que la réaction globale est aussi favorable et qu'elle aboutit à une situation où le dopage apporté par l'adsorption de O_3 disparaît, même si l'oxygène atomique demeure adsorbé à la surface. Ceci est également en cohérence avec le retour de la résistance à la ligne de base après l'arrêt du flux d'ozone. Le dépeuplement et le repeuplement du haut de la bande de valence serait responsable des variations de la résistance électrique de la couche de CuO pendant et après l'exposition à l'ozone, et par conséquent, serait responsable du phénomène de détection gazeuse.

La fabrication de capteurs à base de couches minces de phases pure d'oxydes de cuivre (CuO ou Cu_2O) nécessite un choix de conditions expérimentales assez pointu qui n'est pas maîtrisé dans toutes les techniques de dépôt. Pour cela, les couches déposées peuvent contenir à la fois les deux phases de cet oxyde. Il est donc nécessaire d'étudier de la même manière le phénomène de détection de l'ozone par une couche mince d'oxyde cuivreux (Cu_2O). Ce qui nous permettrait également de comparer les résultats de l'adsorption par les deux matériaux.

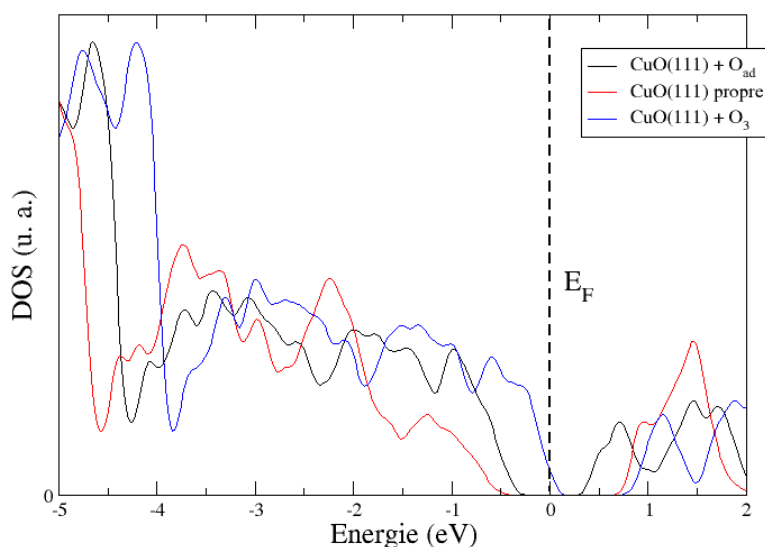


Figure 3.22 – Courbes de densité d'états de la surface $CuO(111)$ avant et après l'adsorption de la molécule O_3 et après sa dissociation et la désorption de la molécule O_2 , calculées en $GGA + U$.

3.4 Oxyde cuivreux ou cuprite (Cu_2O)

3.4.1 Simulation du Cu_2O en volume

Comme dans le cas du CuO , la simulation du phénomène de détection d'une molécule d'ozone par une surface d'oxyde cuivreux (Cu_2O) nécessite une description correcte des propriétés de volume de ce matériau.

L'oxyde cuivreux possède un groupe d'espace O_h^4 et cristallise dans une maille cubique de paramètre expérimental $a = 4.27 \text{ \AA}$ [67–69, 83] contenant 6 atomes (4 Cu et 2 O). Plus précisément, il s'agit de deux réseaux interpénétrés d'atomes de cuivre formant un cube à faces centrées et d'atomes d'oxygène formant un cube centré (voir figure 3.23). Chaque atome de cuivre est lié à 2 atomes d'oxygène, et chaque atome d'oxygène est entouré par 4 atomes de cuivre.

Tous les calculs de volume sont réalisés avec une grille de points k de $4 \times 4 \times 4$ (à part pour les courbes de densité d'états qui sont réalisées avec une grille de points k de $8 \times 8 \times 8$).

Une comparaison des valeurs de quelques propriétés de volume que nous avons calculées au cours de ce travail, dans le cadre de l'approximation GGA ,

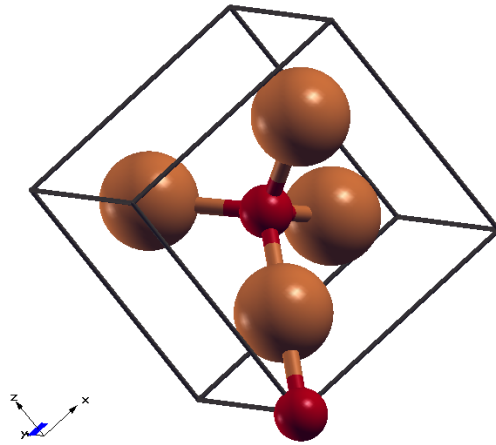


Figure 3.23 – Maille primitive de l'oxyde cuivreux Cu_2O . Les boules cuivrée et rouges correspondent, respectivement, aux atomes Cu et O .

avec des valeurs expérimentales et des valeurs calculées dans le cadre de la *GGA* par des codes de calcul différents est présentée par le tableau 3.13. Les propriétés

	GGA SIESTA	GGA VASP [79]	GGA PWscf [39]	Exp.
$a(\text{\AA})$	4,342	4,312	4,34	4,27 [83]
$d_{Cu-O}(\text{\AA})$	1,886	1,87	1,88	1,84 [83]
$d_{Cu-Cu}(\text{\AA})$	3,07	3,05	3,07	3,02 [83]
$d_{O-O}(\text{\AA})$	3,76	-	-	3,68 [83]
$B(GPa)$	109	-	104	112 [135] - 131 [136]
$E_g(eV)$	0,27	0,70	-	2,0 à 2,7 [73, 137, 138]

Table 3.13 – Propriétés de volume de l'oxyde cuivreux Cu_2O calculées dans le cadre de la *GGA*.

géométriques sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et théoriques. En effet, le paramètre de maille dépasse de moins de 2% la valeur expérimentale, de 0.7% la valeur calculée par Islam et al. avec VASP et est égal à celui calculé par Soon et al. avec PWscf. La distance d_{Cu-O} dépasse de 2.5% la valeur expérimentale et de moins de 0.9% les valeurs théoriques calculées par Islam et al. et Soon et al. Le module de compressibilité (B) est lui aussi correctement reproduit avec une valeur plus proche des valeurs expérimentales que celle calculée par PWscf. En revanche, la valeur du gap que nous avons calculée est très faible par rapport aux valeurs expérimentales. Néanmoins, cette sous-estimation est typique des calculs *DFT* standard qui reproduisent mal les états excités et les

fortes corrélations électroniques des électrons $3d$ du cuivre et, par conséquent, sous-estiment la valeur de la bande interdite. Nous pouvons noter que la valeur du gap dans le cadre de la *GGA* standard réalisé par Islam et al. est elle aussi très mal reproduite.

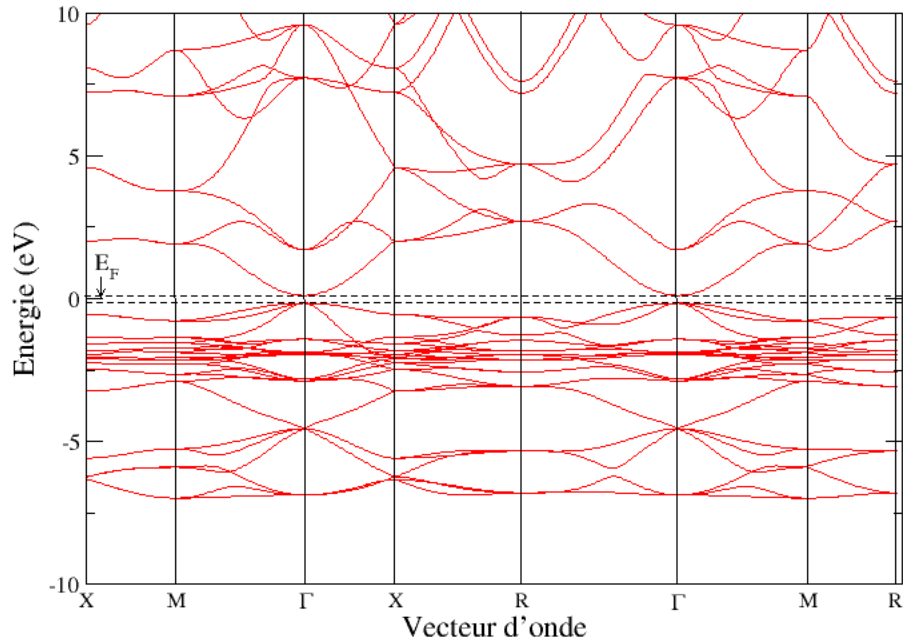


Figure 3.24 – Structure de bande de l'oxyde cuivreux Cu_2O calculée dans le cadre de la *GGA*. Les notations des points de haute symétrie de la 1^{ère} zone de Brillouin proviennent des travaux de Setyawan et al. [131].

La simulation de la structure de bande du Cu_2O , présentée par la figure 3.24, où le niveau de Fermi ne traverse aucune bande de conduction, confirme le caractère semiconducteur du matériau. Elle est également en accord avec ce que nous avons mentionné dans la section 1.3.2, à savoir que le gap est direct au point $\Gamma(000)$ [70–82].

Nous avons vu qu'à part la largeur de la bande interdite, les propriétés de volume du Cu_2O sont correctement décrites par les calculs *GGA* standard. Nous nous sommes alors limités à ces calculs en faisant le compromis sur la précision de la valeur du gap par souci de gain en temps de calcul. De plus, contrairement au cas du CuO , l'utilisation de la *GGA* standard reproduit correctement les caractères semi-conducteur et paramagnétique du Cu_2O . Nous appuyons également ce choix par des arguments présents dans la littérature. En effet, des études

sur différents oxydes ont montré que malgré le fait que les calculs *DFT* standard sous-estiment les valeurs des bandes interdites de ces matériaux, en comparaison à d'autres calculs *DFT* plus développés (comme les fonctionnelles hybrides *HF/DFT* ou la *DFT + U*), elles reproduisent assez correctement leurs caractéristiques qualitatives et présentent les mêmes déviations par rapport aux valeurs expérimentales que les techniques *DFT* paramétrées [139–143]. C'est pourquoi nous considérons que la simulation du volume du Cu_2O que nous avons réalisée est suffisante pour passer à l'étape suivante de l'étude, c'est-à-dire la création et l'étude de surfaces.

3.4.2 Étude de la surface (111) du Cu_2O

Choix et construction de la surface

La majorité des calculs réalisés sur les surfaces possibles du Cu_2O se sont concentrées sur les surfaces (111), (110) et (100) [39–41, 45, 49, 79, 144–153]. D'après une étude *DFT + U* des stabilités relatives de ces différentes surfaces réalisée par Bendavid et Carter [153], l'orientation (111) serait la plus stable d'entre elles, plus particulièrement, celle qui est sous-stœchiométrique en Cu , et cela indépendamment de la pression partielle de l'oxygène (voir tableau 3.14). C'est pourquoi nous avons concentré notre étude sur cette surface.

Surface	$E_{surf}(10^{-2}eV \text{ \AA}^{-2})$ atmosphère pauvre en O	$E_{surf}(10^{-2}eV \text{ \AA}^{-2})$ atmosphère riche en O
(100)	9, 138	4, 644
(110)	9, 899	11, 308
(111)	4, 151	4, 151
(111) V_{Cu}	3, 739	1, 142

Table 3.14 – Énergies de surface des orientations (100), (110) et (111) avec et sans défaut de Cu pour (111), calculées avec *DFT + U* [153].

La construction de cette surface nécessite l'orientation du plan (111) avec l'axe z d'un repère orthonormé (x, y, z) . Pour cela, nous avons effectué le changement de base suivant :

$$\begin{cases} \vec{u}_1 = \vec{a} + \vec{b} + \vec{c} \\ \vec{u}_2 = \vec{a} - \vec{c} \\ \vec{u}_3 = \vec{b} - \vec{c} \end{cases}$$

Où $\vec{a} = a.\vec{x}$, $\vec{b} = a.\vec{y}$ et $\vec{c} = a.\vec{z}$, c'est-à-dire les vecteurs de la maille élémentaire considérée pour les simulations du volume. Ainsi, nous passons d'une

maille cubique à une maille telle que $a = b = 6.14 \text{ \AA}$, $c = 7.52 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \widehat{(\vec{u}_2, \vec{u}_3)} = \widehat{(\vec{u}_1, \vec{u}_3)} = 90^\circ$ et $\gamma = \widehat{(\vec{u}_1, \vec{u}_2)} = 60^\circ$.

La maille ainsi obtenue a trois fois le volume de la maille primitive du Cu_2O et contient 18 atomes : 12 atomes de Cu et 6 atomes de O (voir figure 3.25).

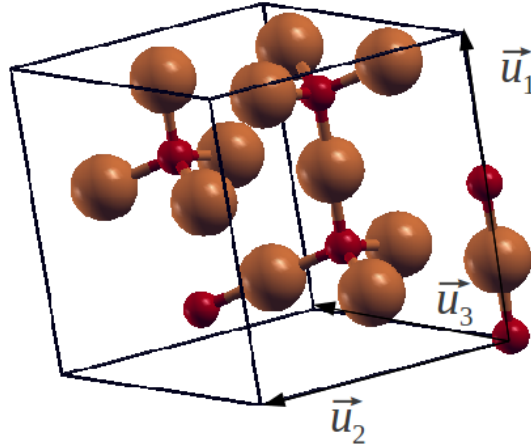


Figure 3.25 – Volume du Cu_2O dans la base $(\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}_3)$ dont le vecteur \vec{u}_1 est normal à la surface (111).

Les propriétés du volume étant indépendantes du choix du système de coordonnées, nous retrouvons les mêmes propriétés géométriques et électroniques obtenues par le calcul dans la base correspondant à la maille primitive (voir section 3.4.1).

Pour construire la surface (111), nous avons clivé le volume perpendiculairement à \vec{u}_1 . Généralement, une épaisseur de vide d'une dizaine d'angström est suffisante [154, 155]. Nous avons vérifié qu'une épaisseur de 15 Å dans la direction normale à la surface constituait un bon compromis entre l'augmentation du temps de calcul et la séparation entre deux surfaces de cellules adjacentes, notamment lorsqu'on ajoute une molécule adsorbée.

Il y a deux manières de cliver le volume selon la surface (111) : soit en ne conservant que des atomes de cuivre, soit en ne conservant que des atomes d'oxygène sur la couche terminale. Dans le premier cas, pour conserver la stœchiométrie de la cellule unitaire, il est nécessaire que, d'un côté, la couche soit terminée avec du cuivre et de l'autre avec de l'oxygène. Cette asymétrie de la couche implique la création d'un moment dipolaire. La surface terminée avec du cuivre est alors une surface polaire. Dans le deuxième cas, la couche est terminée avec uniquement de l'oxygène des deux côtés et ces deux surfaces extérieures sont par conséquent symétriques par rapport au plan central. La couche terminée avec de l'oxygène ne possède donc pas de moment dipolaire et est appelée

surface non-polaire.

Il a été montré dans la littérature que la surface non-polaire terminée avec de l'oxygène est bien plus stable [79, 152, 156]. En effet, selon Islam et Diwara l'énergie de surface de la couche non-polaire terminée avec de l'oxygène est de $4.74 \times 10^{-2} \text{ eV \AA}^{-2}$, tandis que celle de la couche polaire terminée avec du cuivre est de $9.24 \times 10^{-2} \text{ eV \AA}^{-2}$. De plus, la surface non-polaire est relaxée beaucoup plus rapidement avec une variation d'énergie de $0.25 \times 10^{-2} \text{ eV \AA}^{-2}$ alors que la variation d'énergie de la surface polaire après relaxation est de $2.75 \times 10^{-2} \text{ eV \AA}^{-2}$ [79].

Nous avons donc concentré notre choix sur la surface non-polaire (111) du Cu_2O terminée par de l'oxygène.

Propriétés de surface après relaxation

Les figures 3.26 et 3.27 représentent, respectivement, une vue de côté et une vue de dessus de la couche non-polaire (111) du Cu_2O relaxée. Elle est constituée d'une cellule unitaire doublée suivant \vec{u}_2 et suivant \vec{u}_3 .

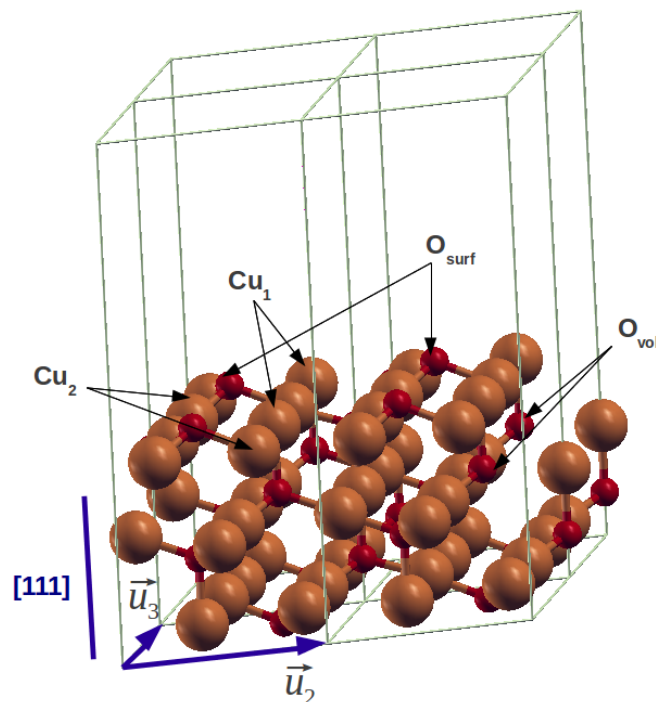


Figure 3.26 – Vue de côté de la surface non-polaire (111) du Cu_2O relaxée.

La couche est constituée de 3 tri-couches contenant chacune un plan d'atomes

de Cu compris entre deux plans de O (voir figure 3.28). Du fait d'avoir coupé certaines liaisons $Cu - O$ entre deux plans atomiques lors du clivage du volume, il apparaît un nouveau type d'atomes de cuivre et d'oxygène à la surface. Les atomes d'oxygène à l'extrémité de la couche sont notés O_{surf} et les atomes de cuivre sont notés Cu_1 car ils ne sont liés qu'à un seul atome d'oxygène de la couche d'en dessous et par conséquent sont de coordinence 1. Les atomes de cuivre de coordinence 2, comme dans le volume, sont notés Cu_2 et sont liés à deux atomes d'oxygène, un de la couche supérieure et un de la couche inférieure de la même tricouche. Il y a en tout 4 types d'atomes dans la couche : Cu_1 et Cu_2 que nous avons déjà cités, O_{surf} atome d'oxygène avec une liaison non saturée et O_{vol} atomes d'oxygène de l'intérieur de la couche ayant ses 4 liaisons saturées.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.27, la surface possède une symétrie hexagonale, 6 atomes Cu_2 constituant les sommets d'un hexagone, avec un atome Cu_1 au centre. On peut également remarquer que les atomes de cuivre s'organisent en rangées parallèles : des rangées de Cu_2 alternent avec des rangées formées par une alternance entre des atomes Cu_1 et des atomes Cu_2 (voir figure 3.26).

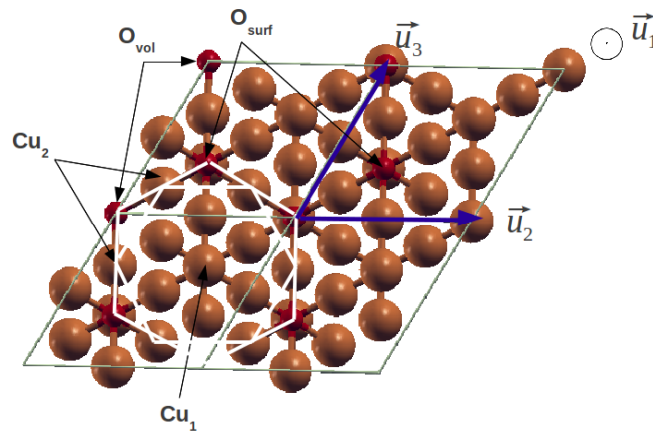


Figure 3.27 – Vue de dessus de la surface non-polaire (111) du Cu_2O relaxée.

Nous dressons, dans le tableau 3.15, une comparaison entre les valeurs de l'énergie de surface relaxée, calculées dans ce travail et celles trouvées dans la littérature. Les différences importantes entre nos valeurs et celles obtenues par Bendavid et al. [153] et Islam et al. [79] (plus de 10 %) peuvent être justifiées par la prise en compte du terme de Hubbard dans l'énergie d'échange-corrélation calculée par les premiers et par la différence des codes utilisé pour les derniers. La différence entre nos travaux et ceux de Soon et al. [39] ne dépasse pas 2.5 %.

Nous avons étudié les effets de la relaxation sur la structure géométrique de la couche en regardant les variations des distances atomiques (voir tableau

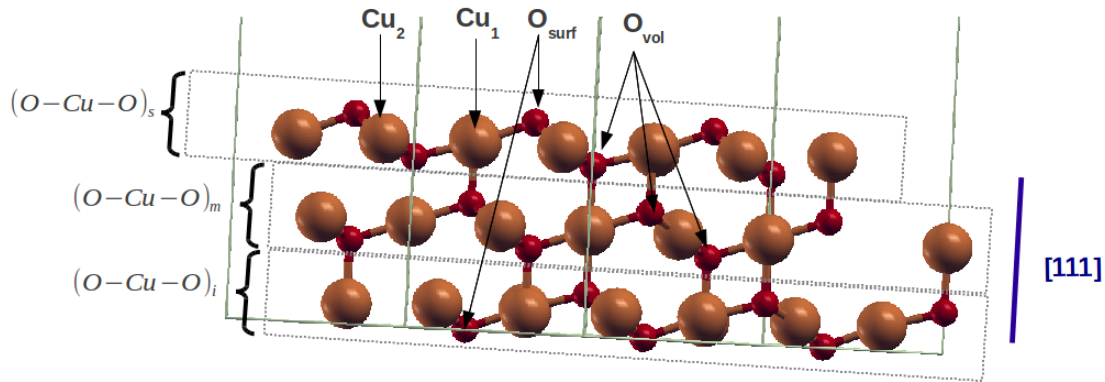


Figure 3.28 – Vue de côté de la surface non-polaire (111) du Cu_2O relaxée, composée de trois tri-couches atomiques.

Nombre de plans atomiques	E_s (eV/Å ²)	E_s (eV/Å ²)	E_s (eV/Å ²)	E_s (eV/Å ²)
	GGA SIESTA	GGA + U [153]	GGA [79] VASP	GGA [39] PWscf
9	0,047	–	0,048	0,042
12	–	0,042	0,047	0,041
15	–	–	0,047	–
18	0,049	–	–	0,041

Table 3.15 – Variation de l'énergie de formation de surface en fonction du nombre de plans atomiques, calculée dans le cadre de la GGA [39, 79] et de la GGA + U [153].

3.16). Nous remarquons que les tri-couches supérieure et inférieure (respectivement, $(O - Cu - O)_s$ et $(O - Cu - O)_i$) deviennent plus compactes avec une diminution de leur épaisseur d'environ 3%. Ceci est en accord avec les travaux réalisés précédemment sur cette surface où on observe toujours une diminution de l'épaisseur des tri-couches extérieures [39, 49, 79]. Dans les travaux de Shen et al., la relaxation est réalisée en maintenant la tri-couche inférieure figée. Ceci pourrait expliquer le mouvement en zig-zag des atomes Cu_1 et la diminution de 19% de leurs distances avec les atomes Cu_2 que nous n'observons pas au bout des relaxations réalisées par nos calculs [49]. Par ailleurs la tri-couche du milieu $(O - Cu - O)_m$ change très peu d'épaisseur (0.6%) et d'après le tableau 3.16, nous y retrouvons à 1% près les propriétés géométriques du volume. Nous pouvons alors conclure que le milieu de la couche conserve sa géométrie de volume et estimer qu'une couche contenant 3 tri-couches, c'est-à-dire 9 plans atomiques, est d'une épaisseur suffisante pour continuer la suite des calculs.

La figure 3.29 compare les courbes de densité d'états de la surface (111) et du volume. L'énergie de Fermi est ramenée à 0 eV. La création de la surface ouvre le gap de deux fois sa largeur. En effet, il passe de 0.27 eV à 0.55 eV. Nous

Distance/Épaisseur	GGA SIESTA		GGA VASP [79]		GGA DMol3 [49]	
	n-rlx	rlx	n-rlx	rlx	n-rlx	rlx
$(O - Cu - O)_s(\text{Å})$	1,265	1,209			1,249	1,213
$(O - Cu - O)_m(\text{Å})$	1,250	1,243				
$(O - Cu - O)_i(\text{Å})$	1,251	1,212				
$\Delta(O - Cu - O)_s(\%)$	-3,7				-2,9	
$\Delta(O - Cu - O)_m(\%)$	-0,6					
$\Delta(O - Cu - O)_i(\%)$	-3,2					
$Cu_2 - O_{surf}(\text{Å})$	1,880	1,856	1,867	1,839		
$Cu_2 - O_{vol}(\text{Å})$	1,881	1,894	1,867	1,886		
$Cu_1 - Cu_2(\text{Å})$	3,070	3,072	3,049	2,947	3,060	2,478
$Cu_1 - O_{vol}(\text{Å})$	1,879	1,907	1,867	1,901	1,874	1,950
$\Delta(Cu_2 - O_{surf})(\%)$	-1,3		-1,5			
$\Delta(Cu_2 - O_{vol})(\%)$	-0,7		-1,0			
$\Delta(Cu_1 - Cu_2)(\%)$	0		-3,4		-19,0	
$\Delta(Cu_1 - O_{vol})(\%)$	+1,5		+1,8		+4,1	

Table 3.16 – Distances interatomiques, épaisseurs des tri-couches $O - Cu - O$ et leurs variations après relaxation, calculées dans le cadre de la *GGA*.

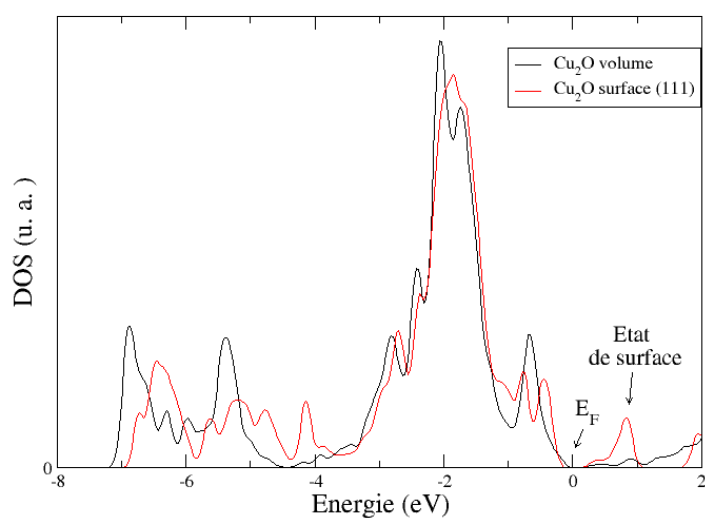


Figure 3.29 – Densité d'états totales du Cu_2O en volume et en surface calculées dans le cadre de la *GGA*.

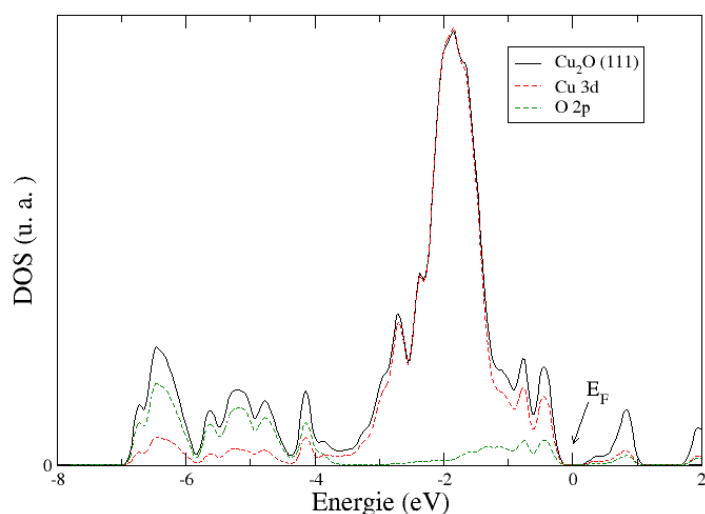


Figure 3.30 – Densité d'états totale de la surface (111) du Cu_2O et densités d'états partielles des orbitales $3d$ du Cu et $2p$ de O calculées dans le cadre de la GGA .

remarquons l'apparition d'un état de surface en bas de la bande de conduction (0.85 eV). Sur la figure 3.30, sont représentées les courbes de densité d'états totales et partielles de la surface. Nous pouvons voir que le haut de la bande de valence, entre -4 eV et 0 eV , est dominé par les états de l'orbitale $3d$ du cuivre, alors que le bas, de -7 eV à -4 eV , est dominé par les états de l'orbitales $2p$ de l'oxygène. L'état de surface, quant à lui, semble provenir des états de l'orbitale $4s$ du cuivre (voir figure 3.31). Ceci est en cohérence avec les travaux de Soon et al. [39].

Les propriétés de volume étant correctement reproduites et la surface (111) du Cu_2O correctement construite et relaxée, nous passons à la simulation de l'adsorption de la molécule d'ozone sur cette surface dans le but de mieux comprendre les processus impliqués dans le phénomène de détection.

3.4.3 Adsorption de la molécule O_3 sur la surface (111) du Cu_2O

Nous nous intéressons dans cette partie de l'étude à l'adsorption d'une molécule d'ozone sur la surface (111) du Cu_2O stœchiométrique décrite précédemment. Pour éviter les effets d'interactions entre adsorbats, nous avons doublé la

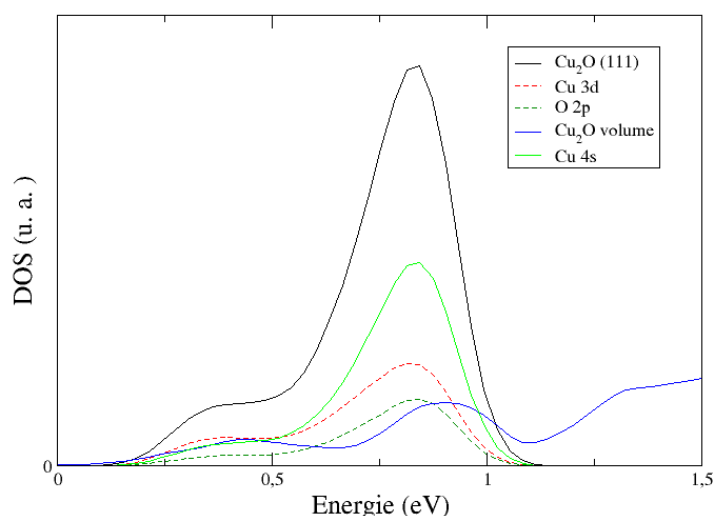


Figure 3.31 – Densités d'états totales du volume et de la surface (111) du Cu_2O et densités d'états partielles des orbitales $3d$ et $4s$ du Cu et $2p$ de O calculées dans le cadre de la GGA .

maille suivant \vec{u}_2 et \vec{u}_3 . Nous avons donc une molécule d'ozone par 72 atomes de la couche. Tous les calculs d'adsorption sont faits avec une épaisseur de vide de 15 \AA .

Nous avons restreint toutes les configurations possibles d'amener la molécule de O_3 sur la surface à trois configurations en nous basant sur la distribution des charges de Mulliken (voir figure 3.32). En effet, la distribution des nuages électroniques des atomes de la surface n'est pas uniforme, ce qui se traduit par des zones, en surface, plus électronégatives que d'autres (voir figure 3.33). Nous supposons que l'atome le plus électronégatif de la molécule se rapprochera spontanément d'un site moins électronégatif de la surface.

Les sites retenus par cette approche coïncident avec des études qui ont montré que les sites d'adsorption Cu_1 et Cu_2 sont les plus probables pour l'adsorption de l'oxygène atomique sur la surface stœchiométrique (111) du Cu_2O [40, 45, 48, 49]. L'optimisation de l'adsorption de l'oxygène atomique sur ces sites réalisée par Shen et al., a montré qu'en réalité l'atome d'oxygène se met entre 3 atomes de cuivre, un atome Cu_1 avec une distance $O_{ad} - Cu_1$ autour de 1.8 \AA et deux atomes Cu_2 avec une distance $O_{ad} - Cu_2$ d'environ 2.0 \AA [49]. Ce site est communément appelé $3Cu$ dans la littérature.

Les relaxations de ces configurations, réalisées au cours de nos travaux, aboutissent à deux situations d'équilibre. Une situation où la molécule d'ozone

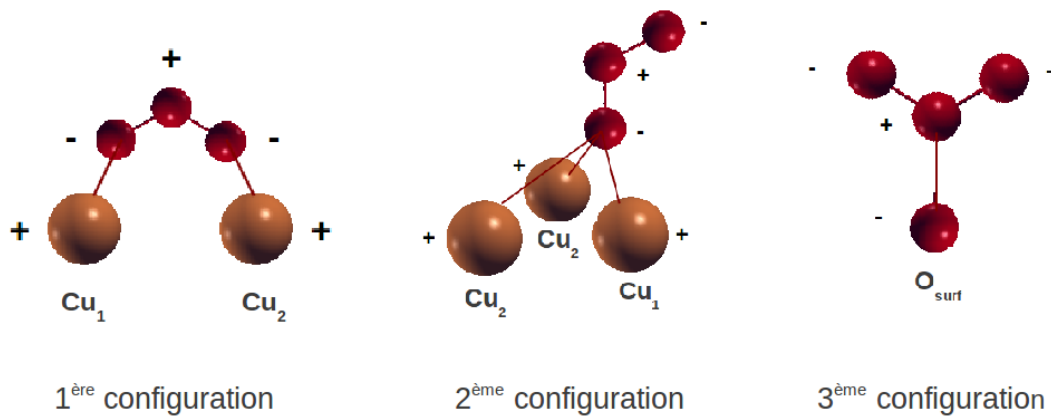


Figure 3.32 – Configurations initiales possibles de l'adsorption de O_3 sur (111) du Cu_2O .

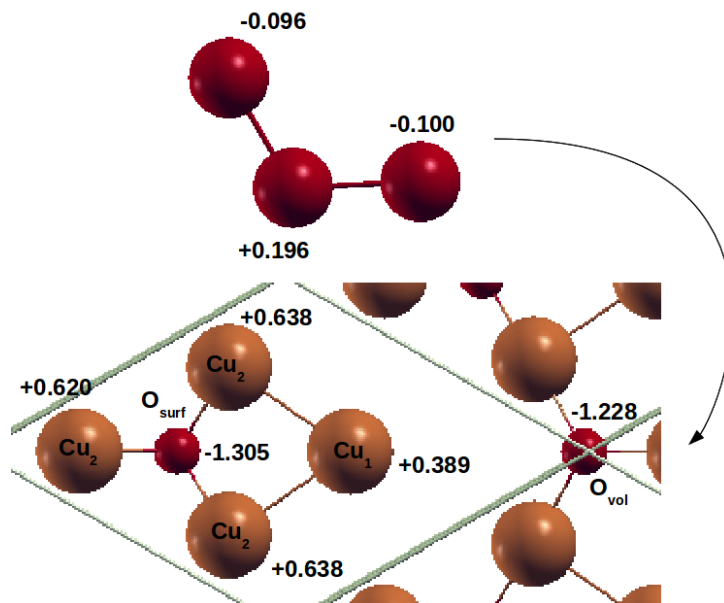


Figure 3.33 – Distribution du nuage électronique sur la molécule de O_3 et sur la surface polaire (111) du Cu_2O .

n'est pas dissociée et une autre où elle se dissocie.

Adsorption non dissociative

La relaxation de la 1^{ère} configuration ne change presque pas la disposition générale de la molécule d'ozone et ne donne pas lieu à la dissociation de la molécule (Fig. 3.34).

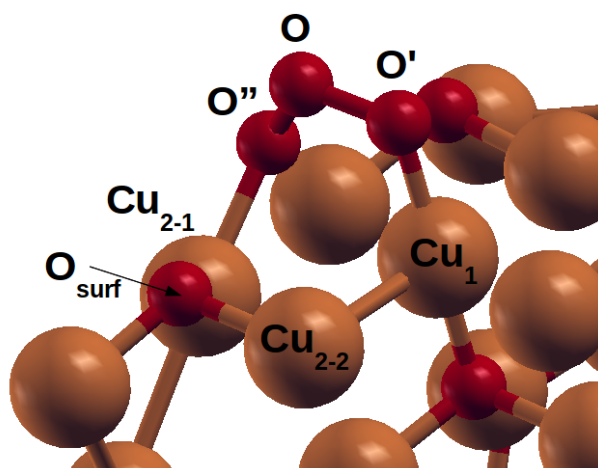


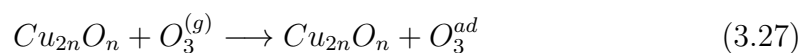
Figure 3.34 – Configuration après relaxation de l’adsorption de O_3 sur la surface (111) du Cu_2O . O , O' et O'' constituent la molécule d’ozone.

Néanmoins, la molécule commence à perdre sa géométrie caractéristique (voir tableau 3.17). En effet, les liaisons interatomiques augmentent de 1.287 Å (distance interatomique de la molécule d’ozone calculée dans le cadre de la *GGA*) à 1.418 Å et 1.343 Å et l’angle au sommet devient légèrement plus aigu avec une valeur de 113.1° au lieu de 117.8°.

Liaison	d (Å)	Ref.	$\Delta d(\%)$
$O - O'$	1,342	1,287	+4,2
$O - O''$	1,417	1,287	+10,0
$O' - Cu_1$	1,877	1,886	-0,5
$O'' - Cu_2$	2,094	1,886	+11,0

Table 3.17 – Distances interatomiques dans la configuration finale de l’adsorption non-dissociative de O_3 sur (111) Cu_2O . Ref. désigne les distances interatomiques de référence, c’est-à-dire celle de la molécule d’ozone et celle de la distance d_{Cu-O} dans le volume du Cu_2O . $\Delta d(\%)$ désigne la variation des distances interatomiques par rapport à celles de référence.

Cette adsorption non dissociative se fait suivant l’équation de réaction 3.27.



Où :

— n est le nombre de motifs Cu_2O (en l’occurrence $n = 24$) ;

- $Cu_{2n}O_n$ est la surface (111) d'oxyde cuivreux propre, contenant n motifs Cu_2O ;
- $O_3^{(g)}$ est une molécule d'ozone à l'état gazeux ;
- $Cu_{2n}O_n + O_3^{ad}$ est le système formé par la surface d'oxyde cuivreux et la molécule adsorbée.

L'énergie d'adsorption correspondante est exprimée suivant l'équation 3.28 et vaut -2.89 eV. Comme elle est négative nous pouvons conclure que l'adsorption non-dissociative de O_3 est énergétiquement favorable.

$$E_{ad} = E(Cu_{2n}O_n) + E(O_3^{(g)}) - E(Cu_{2n}O_n + O_3^{ad}) \quad (3.28)$$

Où :

- $E(Cu_{2n}O_n)$ est l'énergie totale de la surface (111) Cu_2O ;
- $E(O_3^{(g)})$ est l'énergie totale de la molécule O_3 à l'état gazeux ;
- $E(Cu_{2n}O_n + O_3^{ad})$ est l'énergie totale du système formé par la surface (111) Cu_2O avec la molécule O_3 adsorbée.

L'adsorption de O_3 s'accompagne d'un transfert de charge (TC) de la surface vers la molécule de 0.61 e ainsi que du décalage de l'énergie de Fermi de -0.45 eV et de son positionnement à l'intérieur de la bande de valence (voir figure 3.35 et tableau 3.18). Cela implique la création de trous dans la bande de valence et par conséquent l'augmentation du nombre de porteurs de charge, qui pour un semiconducteur tel que le Cu_2O consiste en un dopage p .

Atome	$\Delta q(e)$
O	+0,052
O'	+0,313
O''	+0,244
Cu_1	-0,197
Cu_{2-1}	-0,129
Cu_{2-2}	-0,037
O_{surf}	-0,251

Table 3.18 – Variation des charges électriques sur les atomes de la molécule de O_3 et les atomes de la surface impliqués dans l'adsorption non dissociative calculées dans le cadre de la GGA .

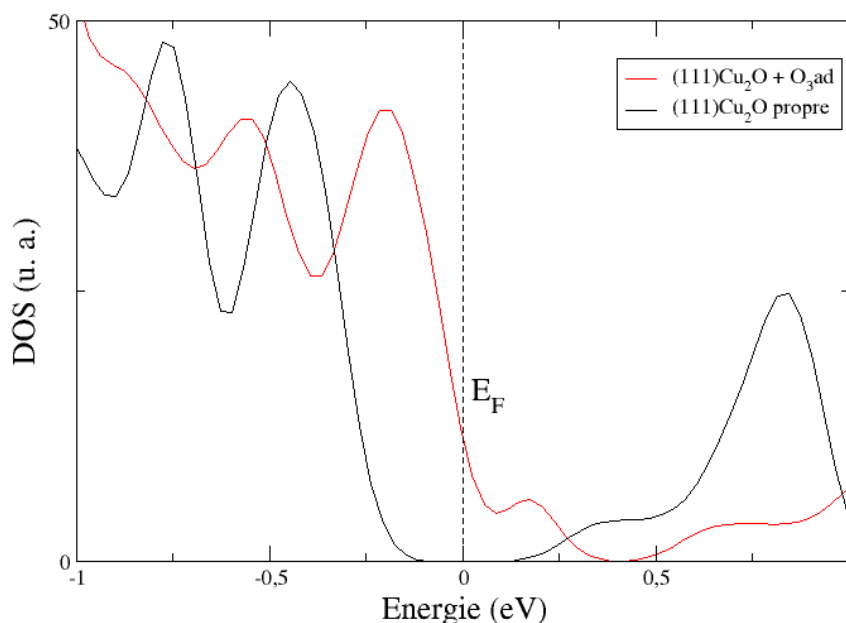


Figure 3.35 – Densités d'états électroniques de la surface non-polaire (111) du Cu_2O propre et de la même surface avec une molécule d'ozone O_3 adsorbée sans dissociation, calculées dans le cadre de la *GGA*.

Adsorption dissociative

Les relaxations des 2^{ème} et 3^{ème} configurations, où la molécule d'ozone approche la surface par son extrémité, aboutissent toutes deux à une dissociation de la molécule avec un atome d'oxygène O_{ad} situé à une distance de 1.826 Å de Cu_1 et à une distance de 1.543 Å de O (voir figure 3.36). Cette dernière est assez supérieure à la distance interatomique dans la molécule d'ozone (1.287 Å) pour que nous puissions considérer que la molécule d'ozone s'est dissociée ou est en cours de dissociation (augmentation d'environ 20 %). La distance entre les deux atomes d'oxygène non-adsorbés est de 1.262 Å. Cette valeur correspond à la distance interatomique dans la molécule de dioxygène calculée dans le cadre de la *GGA* [134].

Dans le tableau 3.19 nous présentons les variations des distances interatomiques de la molécule adsorbée et comparons les distances obtenues après relaxation avec celles des molécules de dioxygène et d'ozone et celle d'une adsorption d'oxygène atomique sur le site $3Cu$ de la même surface réalisée par Zhang et al. [45]. Nous voyons que l'adatome d'oxygène (O_{ad}) provenant de la

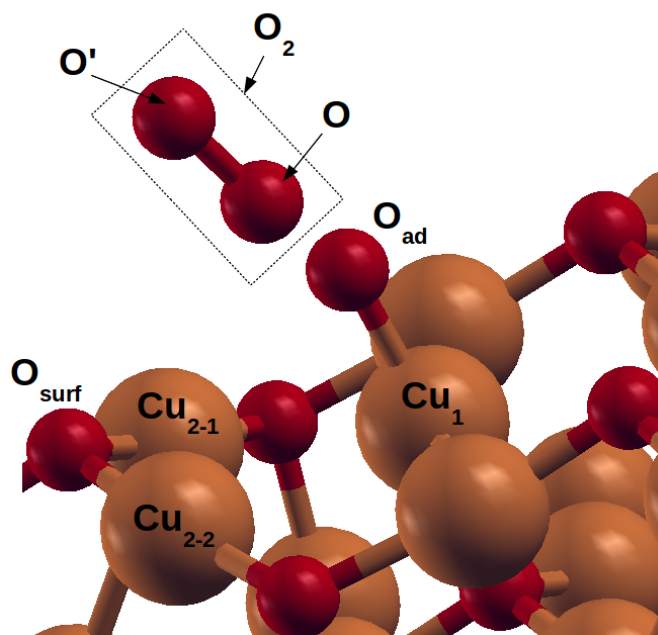


Figure 3.36 – Configuration après relaxation de l'adsorption dissociative de O_3 sur (111) du Cu_2O .

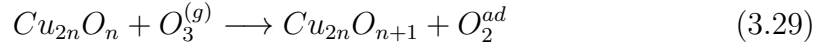
molécule d'ozone est plus proche de Cu_1 de 1% par rapport à la situation où il est adsorbé tout seul sur le site $3Cu$. Ceci serait dû à la présence des deux autres atomes O et O' . Nous voyons également que la distance entre les deux atomes non adsorbés (O et O'), provenant de O_3 , est égale à la distance interatomique du dioxygène à 0.2% près et que la distance entre O et O'' s'est allongée de 20% ce qui prouve que la molécule d'ozone s'est bien dissociée.

Liaison	$d(\text{Å})$	Ref.	$\Delta d(\%)$
$O - O'$	1,262	1,260 [134]	+0,2
$O - O_{ad}$	1,543	1,287	+20,0
$O_{ad} - Cu_1$	1,826	1,846 [45]	-1,1

Table 3.19 – Distances interatomiques dans la configuration finale de l'adsorption dissociative de O_3 sur (111) Cu_2O . Ref. désigne les distances interatomiques de référence, c'est-à-dire celle des molécules de dioxygène et d'ozone et celle de la distance $d_{Cu-O_{ad}}$ de l'adsorption de l'oxygène atomique. $\Delta d(\%)$ désigne la variation des distances interatomiques par rapport à celles de référence.

Cette adsorption se fait suivant la réaction 3.29 avec une énergie d'adsorp-

tion, définie par l'équation 3.30, qui vaut -2.49 eV.



$$E_{ads} = E(Cu_{2n}O_{n+1} + O_2) - E(Cu_{2n}O_n) - E(O_3^{(g)}) \quad (3.30)$$

Où :

- $E(Cu_{2n}O_n)$ est l'énergie totale de la couche d'oxyde cuivreux ;
- $E(O_3^{(g)})$ est l'énergie totale de la molécule O_3 à l'état gazeux ;
- $E(Cu_{2n}O_{n+1} + O_2^{ad})$ est l'énergie totale du système formé par la surface, l'adatome O_{ad} et la molécule O_2^{ad} en interaction.

Cette valeur étant moins basse que celle de l'énergie d'adsorption non dissociative (-2.89 eV), nous pouvons considérer qu'à 0 K, cette situation est moins favorable que l'adsorption non dissociative de la molécule O_3 . Dans les conditions expérimentales, en prenant en considération davantage de paramètres thermodynamiques comme la température et la pression partielle de O_2 environnant, cette dissociation serait peut-être favorable.

Cette adsorption dissociative s'accompagne d'un TC de 0.52 e de la surface vers les atomes d'oxygène provenant de O_3 . Cette charge s'est principalement concentrée sur O_{ad} (0.38 e), un peu moins sur O (l'atome le plus proche de O_{ad}) et très peu sur O' (l'atome le moins proche de la surface) (voir tableau 3.20). Elle est également accompagnée du décalage du niveau de Fermi de -0.53 eV et de son positionnement à l'intérieur de la bande de valence (voir figure 3.37). Ceci indique que dans ce cas aussi l'adsorption de O_3 , suivie de sa dissociation, induit un dopage p de la couche.

Atome	$\Delta q(e)$
O	+0,120
O'	+0,015
O_{ad}	+0,380
Cu_1	-0,229
Cu_{2-1}	-0,043
Cu_{2-2}	-0,030
O_{surf}	-0,224

Table 3.20 – Variation des charges électriques sur les atomes d'oxygène provenant de O_3 et les atomes de la surface impliqués dans l'adsorption dissociative calculées dans le cadre de la *GGA*.

D'un point de vue expérimental, l'arrêt du flux d'ozone dirigé sur la couche d'oxyde cuivreux induirait la désorption de O_2 qui expliquerait la réversibilité des

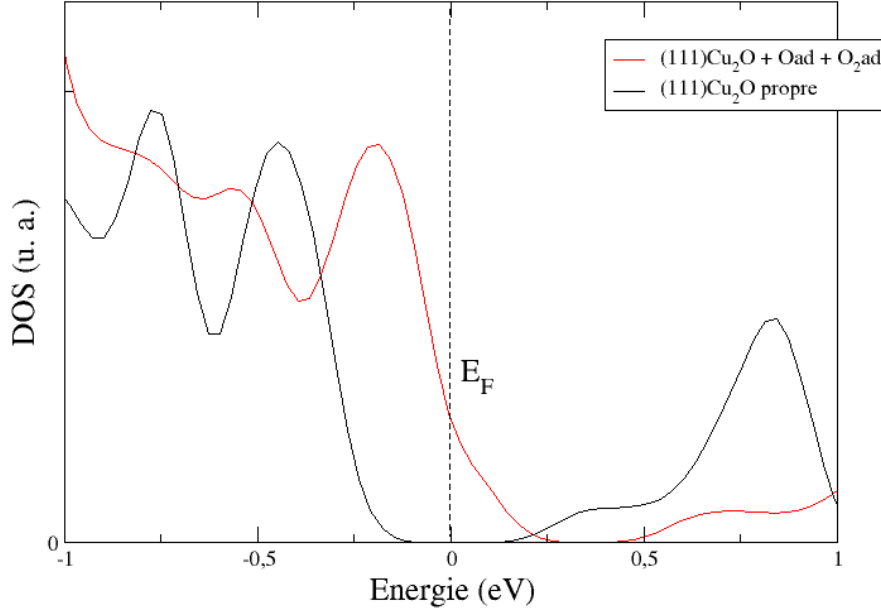
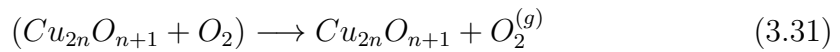


Figure 3.37 – Densités d'états électroniques de la surface non-polaire (111) du Cu_2O propre et de la même surface avec un adatome O_{ad} et une molécule O_2^{ad} en interaction, calculées dans le cadre de la *GGA*.

capteurs. Cette désorption suit la réaction 3.31 avec une variation d'enthalpie (voir équation 3.32) de 1.52 eV. Cette valeur positive implique que la désorption de la molécule de dioxygène à 0 K n'est pas favorable.



$$\Delta H = E(Cu_{2n}O_{n+1}) + E(O_2^{(g)}) - E(Cu_{2n}O_{n+1} + O_2) \quad (3.32)$$

Où :

- $E(Cu_{2n}O_{n+1})$ est l'énergie totale du système formé par la couche $Cu_{2n}O_n$ et l'adatome O_{ad} ;
- $E(O_2^{(g)})$ est l'énergie totale de la molécule de dioxygène à l'état gazeux ;
- $E(Cu_{2n}O_{n+1} + O_2)$ est l'énergie totale du système formé par la couche $Cu_{2n}O_n$, l'adatome O_{ad} et la molécule O_2 en interaction.

Comme nous le voyons sur la figure 3.38, les courbes de densité d'états des deux systèmes avec et sans la molécule de dioxygène diffèrent très peu et

le dopage p est maintenu. Ceci voudrait dire que la proximité de la molécule O_2 ne perturbe pas la conduction électrique du système contrairement au cas de l'adsorption dissociative de O_3 sur CuO où, comme nous l'avons vu, le dopage p disparaît avec la désorption de la molécule O_2 .

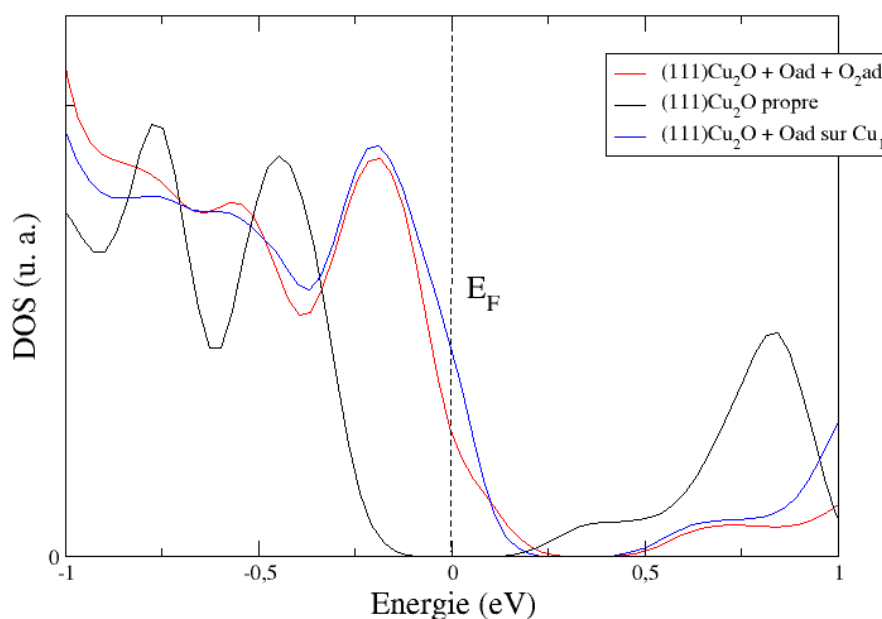


Figure 3.38 – Courbes des densités d'états de la surface non-polaire (111) du Cu_2O propre, de celle avec un adatome O_{ad} et une molécule de O_2 en interaction et celle avec O_{ad} sur Cu_1 sans la molécule de dioxygène, calculées dans le cadre de la GGA .

Après la désorption de O_2 , l'adatome d'oxygène (O_{ad}) adsorbé sur Cu_1 se met sur le site $3Cu$. En se rapprochant des deux atomes Cu_2 , il se met au sommet d'une pyramide qu'il forme avec ces derniers et l'atome Cu_1 (voir figure 3.39).

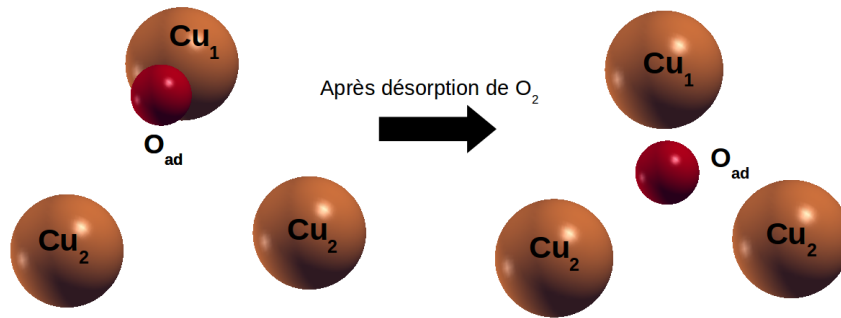


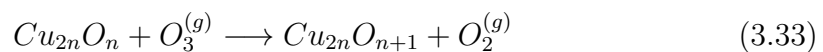
Figure 3.39 – Évolution de la configuration d’adsorption dissociative après désorption manuelle de la molécule de O_2 , vue de dessus.

Les distances interatomiques de cette configuration sont conformes aux études *GGA* de l’adsorption d’un oxygène atomique sur la surface non-polaire (111) du Cu_2O propre, menées par Zhang et al. et Shen et al. [45, 49], où il est montré que le site d’adsorption préférentiel pour un oxygène atomique est le site $3Cu$ (voir tableau 3.21).

Atomes	$d_{av-relax}$ (Å)	$d_{ap-relax}$ (Å)	d_{DMol3} (Å) [49]	d_{BLYP} (Å) [45]
$O_{ad} - Cu_1$	1,720	1,788	1,791-1,796	1,846
$O_{ad} - Cu_{2-1}$	3,551	2,056	2,034-2,036	2,043
$O_{ad} - Cu_{2-2}$	3,551	2,059	2,038-2,040	2,044

Table 3.21 – Distances interatomiques entre l’atome d’oxygène adsorbé à la surface polaire (111) du Cu_2O propre et les atomes de cuivre formant le site $3Cu$, calculées dans le cadre de la *GGA*.

L’adsorption dissociative de O_3 sur la surface accompagnée par la désorption de O_2 et le positionnement de O_{ad} dans $3Cu$, en suivant l’équation de réaction 3.33, se fait avec une variation d’enthalpie s’exprimant par l’équation 3.34 et valant -2.64 eV. Cette situation fait gagner 1.46 eV au système.



$$\Delta H = E(Cu_{2n}O_{n+1}) + E(O_2^{(g)}) - E(Cu_{2n}O_n) - E(O_3^{(g)}) \quad (3.34)$$

Où :

- $E(Cu_{2n}O_{n+1})$ est l’énergie totale du système formé par la surface non-polaire (111) du Cu_2O et un atome d’oxygène adsorbé (O_{ad}) ;

- $E(O_2^{(g)})$ est l'énergie totale de la molécule O_2 à l'état désorbé et gazeux ;
- $E(Cu_{2n}O_n)$ est l'énergie totale de la surface non-polaire (111) du Cu_2O ;
- $E(O_3^{(g)})$ est l'énergie totale de la molécule O_3 à l'état désorbé et gazeux.

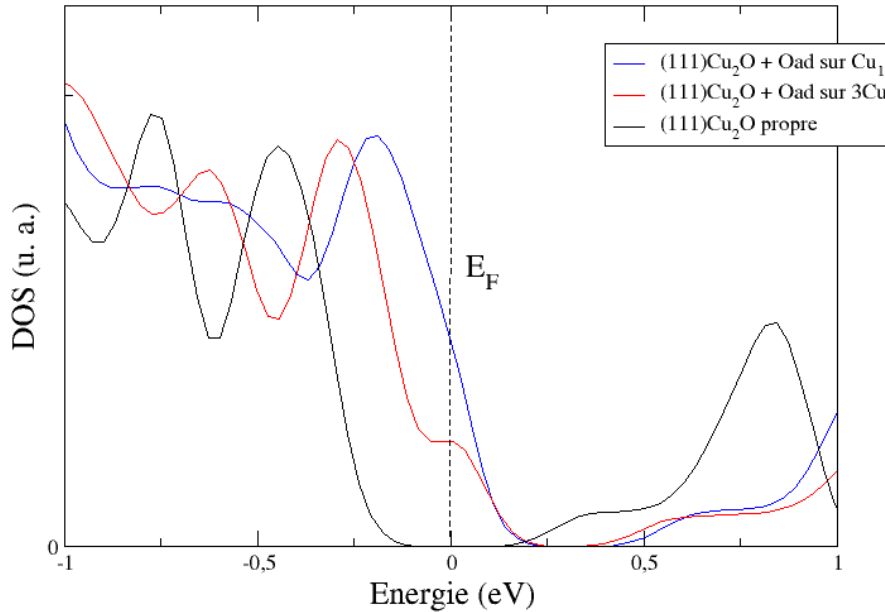


Figure 3.40 – Courbes des densités d'états de la surface non-polaire (111) du Cu_2O propre, de celle avec un adatome O_{ad} sur Cu_1 et de celle avec O_{ad} dans $3Cu$, calculées dans le cadre de la *GGA*.

Nous avons vu que l'interaction de la molécule de dioxygène avec le système formé par la surface et l'adotome n'influçait pas le dopage (voir figures 3.38 et 3.40). Cependant, d'après les relaxations géométriques après sa désorption, nous constatons qu'elle empêche la stabilisation complète de l'oxygène au sein du site $3Cu$.

Par ailleurs O_{ad} devrait diffuser à l'intérieur de la couche dans un site intersticiel ($3Cu_{int}$) qui est le centre d'un tétraèdre formé par Cu_1 , les deux Cu_2 et Cu_{vol} (voir figure 3.41). Dans cette configuration O_{ad} s'éloigne un peu de Cu_1 (1.890 Å) et se rapproche des deux Cu_2 à des distances presque égales (2.012 Å et 2.018 Å). Sa distance de Cu_{vol} est de 2.031 Å. Cette diffusion s'accompagne d'un gain énergétique de 0.37 eV.

Les densités d'états électroniques des trois configurations (O_{ad} sur Cu_1 , dans $3Cu$ et dans $3Cu_{int}$) sont similaires et le dopage p est maintenu (voir figure

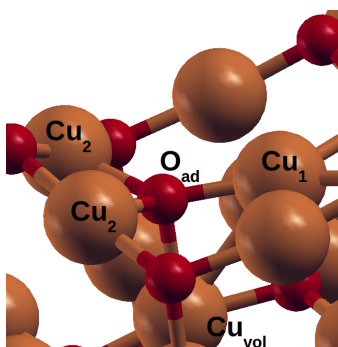


Figure 3.41 – Diffusion de l'adatome O_{ad} à l'intérieur de la couche dans le site interstitiel $3Cu_{int}$.

3.42). Néanmoins, quand O_{ad} passe de Cu_1 à $3Cu$ puis à $3Cu_{int}$ le nombre d'états électroniques au niveau de Fermi diminue et la charge de Mulliken qu'il porte se rapproche de la charge moyenne d'un atome d'oxygène dans le volume (7.08 e) en passant de 6.68 e à 7.02 e.

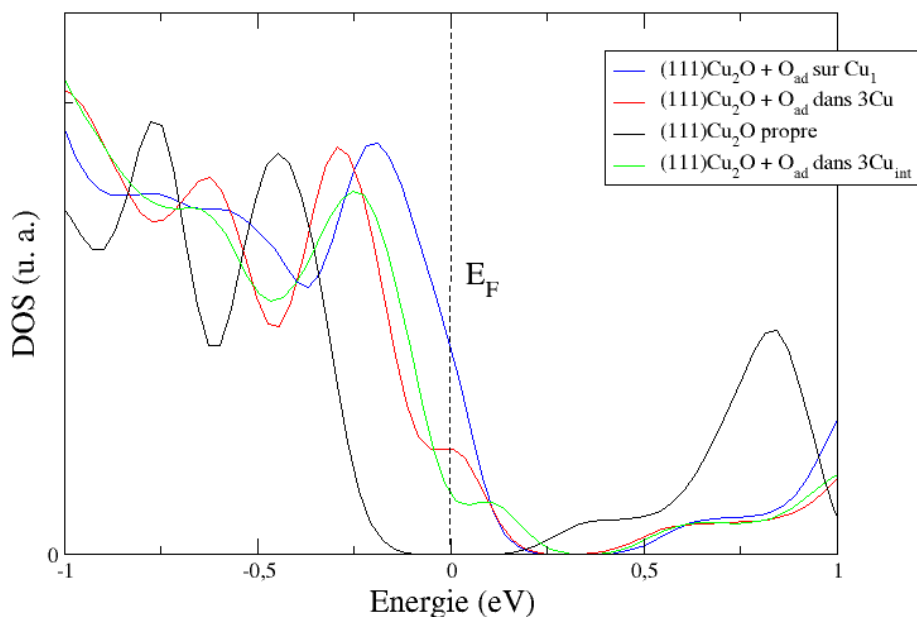


Figure 3.42 – Courbes des densités d'états de la surface non-polaire (111) du Cu_2O propre, de celle avec un adatome O_{ad} sur Cu_1 , de celle avec O_{ad} dans $3Cu$ et de celle avec O_{ad} dans $3Cu_{int}$, calculées dans le cadre de la *GGA*.

En conclusion, nous proposons le mécanisme suivant pour la détection de l’ozone par les capteurs de gaz à base de couches minces d’oxyde cuivreux (voir figure 3.43).

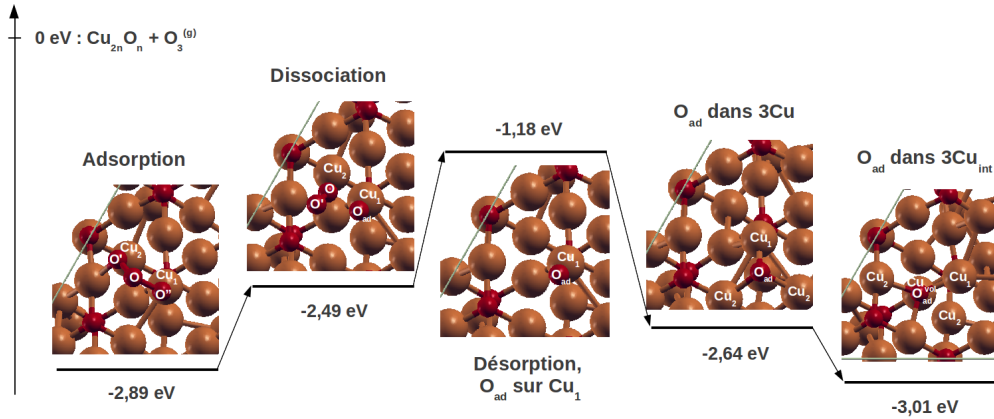


Figure 3.43 – Diagramme énergétique des étapes du mécanisme de détection de O_3 par la surface (111) du Cu_2O .

Suite au flux d’ozone envoyé sur la couche mince du capteur de gaz, la molécule s’adsorbe sur la surface (111) du Cu_2O avec une énergie de -2.89 eV . Ensuite, grâce à un apport énergétique dû à d’autres phénomènes thermodynamiques (énergie thermique, énergie cinétique due aux collisions, pression partielle de O_2 environnant...), elle peut se dissocier en O_{ad} et O_2 , qui reste en interaction avec l’ensemble du système ($Cu_{2n}O_n + O_{ad}$). Ces deux phénomènes sont accompagnés d’un dopage p qui implique l’augmentation du nombre des porteurs de charge pour un semiconducteur type p qu’est le Cu_2O . Ceci est cohérent avec la diminution de la résistance du capteur sous ozone. Les mêmes phénomènes thermodynamiques devraient permettre à la molécule O_2 de se désorber de la surface, une fois le flux d’ozone arrêté. La résistance augmente de nouveau jusqu’à la ligne de base, mais la désorption de O_2 n’annule pas le dopage p qui est maintenu avec la présence de l’adatome O_{ad} sur la surface et sa diffusion à l’intérieur de la couche.

3.5 Conclusion

Ce chapitre regroupe tous les résultats de l’étude *ab initio* des couches d’oxydes de cuivre en tant que couches sensibles de capteurs d’ozone réalisés au cours de ce travail de recherche. Nous avons montré que la *DFT* et la *DFT + U* s’avèrent pertinentes pour la simulation du mécanisme de détection de l’ozone par ces oxydes.

Pour cela, nous avons simulé séparément chaque élément (solide et gaz) intervenant dans le phénomène de détection en commençant par la molécule d’ozone dont la structure géométrique et l’enthalpie de dissociation ont été reproduites correctement. Ensuite, parallèlement pour Cu_2O et CuO , nous avons étudié et reproduit des propriétés du volume, comme la structure cristallographique, la structure électronique et le module de compressibilité en comparant nos résultats avec d’autres études expérimentales et théoriques [37, 39, 79]. Au bout de cette première partie du travail, il s’est avéré que la *DFT* standard était suffisante pour décrire correctement l’oxyde cuivreux alors qu’elle échouait dans la description du comportement semiconducteur et antiferromagnétique de l’oxyde cuivrique. Nous avons alors eu recours à la correction de Hubbard dans le calcul du potentiel d’échange corrélation entre les électrons du cuivre pour restaurer le gap du CuO et les moments magnétiques sur les atomes de cuivre. Ces résultats sont également en accord avec les valeurs expérimentales et les études *ab initio* réalisées précédemment sur CuO [37].

L’étape suivante a consisté dans le choix et la construction des surfaces sur lesquelles se produisent les interactions avec la molécule d’ozone. Nous avons basé nos choix sur deux éléments : d’une part les études de stabilité relative de différentes surfaces pour chacun des oxydes de cuivre, réalisées au cours de nos travaux et d’autres présentes dans la littérature [153], et d’autre part les caractérisations structurales par diffraction des rayons X des couches minces de CuO (réalisées par Bejaoui et al. [52]) et d’autres de Cu_2O (réalisées dans le cadre de nos travaux). Les constructions des surfaces via la technique de supercellule ont abouti à des configurations géométriques comparables aux résultats trouvés par d’autres études *ab initio* [39, 49].

Une fois les surfaces choisies, construites et relaxées, nous avons simulé l’adsorption de la molécule d’ozone sur chacune de ces deux surfaces stœchiométriques du CuO et du Cu_2O . Nous avons montré que, pour l’un comme pour l’autre, l’adsorption avec ou sans dissociation de la molécule O_3 sur ces surfaces se faisait avec des énergies d’adsorption et des enthalpies de réactions négatives. Cela implique qu’elles sont favorables même à 0 K. Malgré la nette différence entre les valeurs absolues des énergies d’adsorption de O_3 sur CuO (1.03 eV) et celles de l’adsorption de la même molécule sur Cu_2O (2.89 eV), il nous est difficile de trancher quant à l’efficacité d’un matériau ou d’un autre comme couche sensible de capteur de gaz, car les deux simulations ont été réalisées dans le cadre de deux approximations différentes : *GGA + U* dans le cas du CuO et *GGA* dans le cas du Cu_2O . Nous avons également constaté que ces adsorptions et dissociations induisaient un dopage *p* des deux matériaux avec un transfert de charge de la surface vers la molécule. Pour des semiconducteurs type *p* que sont les oxydes de cuivre, ce dopage augmente le nombre de porteurs de charge et par conséquent la conductivité des matériaux. Ce résultat est en accord avec les caractérisations électriques sous ozone des capteurs à base d’oxydes de cuivre,

présentées dans la section 1.4.2, où on observe une diminution de la résistance des capteurs sous ozone.

La principale différence que nous pouvons noter entre les mécanismes d'adsorption de O_3 par les surfaces (111) des deux oxydes de cuivre repose sur l'effet de l'adatome d'oxygène sur leurs propriétés électroniques. En effet, la désorption de la molécule de dioxygène de la surface, laissant un adatome d'oxygène, a annulé le dopage p dans le cas du CuO et l'a maintenu dans le cas du Cu_2O . Cette différence peut être due à la différence des méthodes de calcul utilisées comme elle peut être due à la nature cristallographique et électronique propre à la surface de chaque matériau. Pour cela, nous pensons que la simulation de l'adsorption de la molécule d'ozone par la surface (111) du Cu_2O dans le cadre de l'approximation $GGA + U$ est nécessaire pour pouvoir comparer les comportements différents des deux matériaux.

Une étude de défauts en surface du CuO est également présentée dans ce chapitre, où nous avons montré que l'adatome d'oxygène était le défaut le plus favorable sous atmosphère riche en O_2 . Ceci est en accord avec le fait que CuO est sous-stœchiométrique en Cu , comme montré expérimentalement [86]. Cette sous-stœchiométrie serait responsable du type p de ce semiconducteur.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion Générale

Les oxydes métalliques semiconducteurs sont des matériaux prometteurs pour l'application capteurs de gaz. Dans le but d'améliorer les caractéristiques de ces derniers, les propriétés électriques, électroniques, structurales et morphologiques de ces matériaux font l'objet d'un grand nombre de travaux depuis plusieurs décennies et jusqu'à ce jour. Malgré les nombreux avantages de ces capteurs, ils présentent un inconvénient majeur qui reste à corriger, à savoir, le manque de sélectivité. Pour cela, il est nécessaire de comprendre au mieux les mécanismes de la détection gazeuse et d'établir une large documentation sur les réponses fournies par différents matériaux sous différents gaz.

L'étude menée au cours de cette thèse et exposée dans ce manuscrit s'inscrit dans cette démarche. En effet, il nous semble primordial de mener une étude théorique pour comprendre, à l'échelle atomique, les phénomènes mis en jeu lors de la détection de l'ozone par les capteurs de gaz à base d'oxydes de cuivre (Cu_xO) développés dans l'équipe.

Dans ce manuscrit, nous avons commencé par présenter les généralités et les caractéristiques essentielles des capteurs de gaz chimiques en les comparant à d'autres techniques de détection gazeuse. Ensuite, pour introduire les interactions MO_x /gaz, il nous a semblé nécessaire de rappeler la théorie des bande sur laquelle repose la modélisation des matériaux, et en particulier la conduction électronique dans les semiconducteurs. Nous avons également présenté l'influence de l'interaction avec un gaz, en fonction de sa nature (réducteur ou oxydant) sur la structure électronique d'un semiconducteur. À la fin du premier chapitre nous décrivons les dispositifs capteurs chimiques à base d'oxydes de cuivre développé dans notre équipe, nous rappelons les caractéristiques structurales et électroniques des oxydes de cuivre et leurs mécanismes d'oxydation et nous décrivons la technique utilisée pour les déposer sur les substrats. En dernier lieu, nous présentons les résultats des caractérisations structurales et électriques de ces capteurs réalisées au sein de l'équipe. Les caractérisations structurales montrent que par la maîtrise des conditions de dépôt et d'oxydation, il est possible de fabriquer des capteurs dont les couches sont constituées de phases pures : soit du Cu_2O cubique soit du CuO monoclinique, tous deux suivant l'orientation préférentielle (111). Les mesures électriques montrent que les couches minces d'oxydes de cuivre voient leurs résistances diminuer quand elles sont exposées à l'ozone. Pour une même concentration de gaz et pour des températures de travail proches, les capteurs à base d'oxyde cuivreux (CuO) semblent répondre plus intensément. Mais nous ne pouvons pas conclure sur l'efficacité d'un oxyde ou d'un autre car des comparaisons avec des épaisseurs et des morphologies similaires doivent être effectuées.

Par la suite, nous avons introduit la théorie de la fonctionnelle de la densité, dans le cadre de laquelle nous avons réalisé les simulations numériques pour décrire les matériaux oxydes de cuivre et leur interaction avec l’ozone. Nous avons alors rappelé les fondements sur lesquels se base cette théorie, à savoir les approximations de Hartree et Hartree-Fock, les théorèmes de Hohenberg-Kohn et le modèle de Kohn-Sham, qui permettent de réduire un système à N corps en interaction aboutissant à des fonctions d’ondes multi-électroniques à un système à N corps indépendants baignant dans un potentiel effectif. Ce potentiel effectif, intégré dans l’équation de Schrödinger, donne lieu à des fonctions d’onde mono-électroniques plus simples à résoudre. Un terme décrivant des interactions électroniques non classiques demeure tout de même inconnu et difficile à intégrer dans l’opérateur Hamiltonien. Pour cela nous avons utilisé deux approximations pour l’estimer. L’une considère que la densité électronique est uniforme (*LDA*) et l’autre prend en compte ses variations spatiales en plus (*GGA*). Au cours des calculs que nous avons menés sur *CuO*, nous avons constaté que la *DFT* standard échouait dans la description des comportements semiconducteur et antiferromagnétique de ce matériau. Nous avons alors eu recours à l’ajout du terme de Hubbard (U) dans l’estimation de l’énergie d’échange corrélation qui décrit correctement les fortes corrélations électroniques des orbitales $3d$ des atomes de cuivre.

Nous avons réalisé les simulations numériques au moyen du code SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms) qui traite les électrons de cœur et de valence séparément par des pseudo-potentiels à norme conservée de type Troullier-Martins et par des bases d’ondes localisées, respectivement. Ces bases à portée limitée ont été optimisées sur des paramètres de volume du cuivre en agissant sur leurs rayons de coupure.

Les résultats expérimentaux et les fondements théoriques étant exposés et les paramètres du calcul étant fixés, nous avons vérifié les structures géométriques et électroniques des deux oxydes de cuivre. Nous avons reproduit correctement leurs paramètres de maille, leurs distances interatomiques, leurs densités d’états électroniques et leurs structures de bande. La *DFT* standard a permis de rendre compte du caractère semiconducteur du *Cu₂O* sans avoir recours au terme de Hubbard. Ces résultats sont en accord avec les valeurs théoriques et expérimentales trouvées dans la littérature. Nous avons également montré que la lacune de cuivre dans le *CuO* massif entraînait un dopage p du matériau. Le *CuO* étant connu sous-stoechiométrique en cuivre, ceci pourrait expliquer le fait qu’il soit semiconducteur type p .

Ensuite, nous avons construit les surfaces (111) du *CuO* et du *Cu₂O*, par la technique de supercellule, en nous basant d’une part sur les caractérisations structurales montrant cette surface comme orientation préférentielle pour chacun des deux oxydes, et d’autre part sur des études de stabilité relative des diffé-

rentes surfaces, réalisées par nous-mêmes dans le cas du CuO et présentes dans la littérature dans le cas du Cu_2O . Les modifications électroniques et géométriques apportées par les constructions de ces surfaces ont été discutées et nous avons montré qu'elle concordent avec d'autres études *ab initio* réalisées sur les mêmes surfaces.

Une étude des défauts en surface (111) du CuO a montré que la lacune de cuivre et l'adotome d'oxygène étaient les défauts les plus favorables, en présentant les enthalpies de formation les plus basses, que cela soit sous atmosphère riche ou pauvre en oxygène. Ceci est en cohérence avec la sous-stoechiométrie en cuivre du CuO .

Les simulations de l'adsorption de la molécule O_3 , réalisées sur des surfaces (111) de CuO et de Cu_2O stoechiométriques, ont abouti, dans le cas des deux matériaux, à des résultats similaires. En effet, l'adsorption de l'ozone sur ces surfaces, s'accompagnant d'énergies d'adsorption négatives, est favorable. De plus, elle entraîne un dépeuplement du haut de la bande de valence des deux matériaux et un transfert de charge des surfaces vers la molécule, impliquant un dopage p des couches. Les oxydes de cuivre étant des semiconducteurs de type p , ce résultat est en cohérence avec la diminution de la résistance électrique observée lors de l'exposition à l'ozone. Dans une seconde étape, les simulations aboutissent à une situation où la molécule d'ozone se dissocie sur la surface, tant du CuO que du Cu_2O , en donnant un atome d'oxygène adsorbé et une molécule de dioxygène qui reste en interaction avec la surface. Cette situation s'accompagne de variations d'enthalpies négatives pour les deux matériaux. Néanmoins, elle fait disparaître le dopage p dans le cas du CuO et le maintient dans le cas du Cu_2O pour lequel les énergies d'adsorption et d'enthalpies de dissociation sont plus importantes. L'adsorption sur CuO étant simulée avec la $DFT + U$ et celle sur Cu_2O avec la DFT standard, des simulations de l'adsorption de l'ozone sur Cu_2O dans le cadre de la $DFT + U$ seraient une perspective intéressante pour pouvoir tirer des conclusions. Les surfaces des deux matériaux ont également montré une différence dans leur comportement électronique suite à la désorption de la molécule de dioxygène provenant de la dissociation de O_3 en surface : la surface du CuO ayant perdu le dopage p , celle de Cu_2O le maintient encore. Dans le premier cas, ce comportement est cohérent avec les caractérisations électriques expérimentales, où la résistance du capteur réaugmente après l'arrêt du flux d'ozone, laissant entendre que la diminution du nombre de molécule d'ozone à la surface, accompagnée de la désorption de O_2 en est responsable. Dans le second cas, il ne l'est pas.

Grâce à ce travail, nous avons montré que la DFT et la $DFT + U$ sont globalement pertinentes dans la simulation du phénomène de détection de l'ozone par les surfaces (111) d'oxydes de cuivre Cu_xO . Cela nous a permis de montrer que l'interaction entre le gaz et les surfaces des capteurs entraînait un transfert

de charge responsable du dopage p des couches sensibles et de la diminution de leurs résistances sous ozone ainsi que de valider l'hypothèse de la dissociation de la molécule en oxygène atomique et dioxygène suite à son adsorption sur les surfaces des capteurs. Les adatoms d'oxygène, qu'ils soient apportés à la surface suite à la désorption du dioxygène, ou comme défauts atomiques, pourraient diffuser à l'intérieur des couches et entraîner l'irréversibilité du dopage. De telles évolutions méritent d'être étudiées dans le cadre de travaux qui pourraient constituer une continuité à cette étude. Les résultats fournis par nos calculs pourraient également être combinés avec une étude qui prendrait en compte les effets thermodynamiques dans l'interaction entre le gaz et les couches sensibles et constituerait un lien entre la théorie et les expériences.

Liste des figures

1.1	Structure de bande d'un solide.	17
1.2	Distribution de Fermi-Dirac en fonction de la température.	18
1.3	Distribution des bandes d'énergie d'un isolant, d'un semiconducteur et d'un conducteur.	19
1.4	Diagramme d'énergie de la chimisorption d'un gaz oxydant à la surface d'un semiconducteur type p .	24
1.5	Schéma du transducteur dans un capteur de gaz chimique.	25
1.6	Vue en coupe d'un capteur de gaz chimique à base de MO_x .	25
1.7	Schéma du processus d'oxydation d'une couche de Cu en Cu_2O .	27
1.8	Maille primitive de l'oxyde cuivreux Cu_2O (Cu en doré et O en rouge).	28
1.9	Schémas de formation du CuO à partir du Cu_2O (a) et à partir du Cu pur (b).	29
1.10	Maille primitive de l'oxyde cuivrique CuO (Cu en rouge et O en bleu).	29
1.11	Schéma du dispositif expérimental de la pulvérisation cathodique.	31
1.12	Principe de la pulvérisation cathodique réactive.	32
1.13	Spectre de diffraction aux rayons X sur une couche mince d'oxyde de cuivre recuite à 250 °C.	34
1.14	Spectre de diffraction aux rayons X sur une couche mince d'oxyde de cuivre recuite à 400 °C [52].	35
1.15	Schéma du banc de mesures électriques sous gaz.	36
1.16	Mesures de la résistance électrique de la couche de Cu_2O sous O_3 et air sec.	37
1.17	Mesures de la résistance électrique de la couche de CuO sous O_3 et air sec [52].	38
2.1	Schéma de correspondance un à un entre la densité électronique, le potentiel extérieur, l'Hamiltonien, la fonction d'onde et l'énergie d'un système.	46
2.2	Processus itératif de la résolution des équations de Kohn-Sham.	51
2.3	Paramétrage de la base d'orbitales atomiques dans le code SIESTA.	57
2.4	Schéma explicatif du calcul de l'énergie de surface.	60
2.5	Exemple de construction pour la surface (001) du CuO .	63
3.1	Structure de la molécule d'ozone O_3 .	68
3.2	Maille primitive de volume du CuO . Les boules rouges et bleues correspondent, respectivement, aux atomes Cu et O .	70
3.3	Courbes des densités d'états électroniques du CuO simulées dans le cadre de la GGA et de la $GGA + U$.	71

3.4	Structure de bande du CuO simulée dans le cadre de la $GGA+U$. Les notations des points de haute symétrie de la 1ère zone de Brillouin proviennent des travaux de Setyawan et al. [131].	73
3.5	Courbes des densités d'états électroniques du CuO stœchiométrique et du CuO sous-stœchiométrique en Cu .	75
3.6	Plans de coupe pour la construction des surfaces (001), (010), (001) et (111).	76
3.7	Vue de côté de la reconstruction des surfaces polaires : (a) et (b) (001), (c) et (d) (010), donnant lieu à deux types de surfaces : (a) et (c) terminée- O , (b) et (d) terminée- Cu .	77
3.8	Vue de dessus de la reconstruction des surfaces polaires : (a) et (b) (001), (c) et (d) (010), donnant lieu à deux types de surfaces : (a) et (c) terminée- O , (b) et (d) terminée- Cu .	78
3.9	Nouvelle maille élémentaire de la surface (111) du CuO . Cu^4 et O^3 sont des atomes de cuivre de surface de coordinence 4. Cu^3 et O^3 sont des atomes de cuivre et d'oxygène de surface de coordinence 3. Cu_{vol} et O_{vol} sont des atomes de cuivre et d'oxygène de la deuxième couche de la surface. O_{surf} est un atome d'oxygène se trouvant à la surface de la couche (111) du CuO .	79
3.10	Surface (111) du CuO vue de dessus.	79
3.11	Déplacement horizontal des atomes Cu^3 .	81
3.12	Vue de dessus de la surface (111) du CuO , contenant des défauts neutres en surface : V_{Cu} , Cu_{ad} , V_O et O_{ad} .	83
3.13	Configuration d'adsorption d'un atome O sur la surface (111) du CuO .	86
3.14	Décomposition de la variation de la résistance d'un capteur à base d'une couche mince de CuO exposé à l'ozone, en 4 étapes.	87
3.15	Physisorption de la molécule O_3 sur la surface (111) du CuO .	88
3.16	Courbes de densité d'états de la surface $CuO(111)$ avant et après l'adsorption de la molécule O_3 calculées en $GGA + U$.	90
3.17	Semi-dissociation de la molécule O_3 sur la surface (111) du CuO .	91
3.18	Dissociation de la molécule O_3 en $O_{ad} + O_2$ sur la surface (111) du CuO .	92
3.19	Configuration après adsorption et dissociation de O_3 sur $CuO(111)$ et désorption de la molécule O_2 .	94
3.20	Diagramme d'énergie du phénomène de détection de la molécule de O_3 par CuO estimé dans le cadre de l'approximation $GGA + U$.	95
3.21	Diagramme d'énergie du phénomène de détection de la molécule de O_3 par CuO estimé dans le cadre de l'approximation $LDA + U$.	96
3.22	Courbes de densité d'états de la surface $CuO(111)$ avant et après l'adsorption de la molécule O_3 et après sa dissociation et la désorption de la molécule O_2 , calculées en $GGA + U$.	97
3.23	Maille primitive de l'oxyde cuivreux Cu_2O . Les boules cuivrée et rouges correspondent, respectivement, aux atomes Cu et O .	98

3.24	Structure de bande de l'oxyde cuivreux Cu_2O calculée dans le cadre de la GGA . Les notations des points de haute symétrie de la 1ère zone de Brillouin proviennent des travaux de Setyawan et al. [131].	99
3.25	Volume du Cu_2O dans la base $(\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}_3)$ dont le vecteur \vec{u}_1 est normal à la surface (111).	101
3.26	Vue de côté de la surface non-polaire (111) du Cu_2O relaxée.	102
3.27	Vue de dessus de la surface non-polaire (111) du Cu_2O relaxée.	103
3.28	Vue de côté de la surface non-polaire (111) du Cu_2O relaxée, composée de trois tri-couches atomiques.	104
3.29	Densité d'états totales du Cu_2O en volume et en surface calculées dans le cadre de la GGA .	105
3.30	Densité d'états totale de la surface (111) du Cu_2O et densités d'états partielles des orbitales $3d$ du Cu et $2p$ de O calculées dans le cadre de la GGA .	106
3.31	Densités d'états totales du volume et de la surface (111) du Cu_2O et densités d'états partielles des orbitales $3d$ et $4s$ du Cu et $2p$ de O calculées dans le cadre de la GGA .	107
3.32	Configurations initiales possibles de l'adsorption de O_3 sur (111) du Cu_2O .	108
3.33	Distribution du nuage électronique sur la molécule de O_3 et sur la surface polaire (111) du Cu_2O .	108
3.34	Configuration après relaxation de l'adsorption de O_3 sur la surface (111) du Cu_2O . O , O' et O'' constituent la molécule d'ozone.	109
3.35	Densités d'états électroniques de la surface non-polaire (111) du Cu_2O propre et de la même surface avec une molécule d'ozone O_3 adsorbée sans dissociation, calculées dans le cadre de la GGA .	111
3.36	Configuration après relaxation de l'adsorption dissociative de O_3 sur (111) du Cu_2O .	112
3.37	Densités d'états électroniques de la surface non-polaire (111) du Cu_2O propre et de la même surface avec un adatome O_{ad} et une molécule O_2^{ad} en interaction, calculées dans le cadre de la GGA .	114
3.38	Courbes des densités d'états de la surface non-polaire (111) du Cu_2O propre, de celle avec un adatome O_{ad} et une molécule de O_2 en interaction et celle avec O_{ad} sur Cu_1 sans la molécule de dioxygène, calculées dans le cadre de la GGA .	115
3.39	Évolution de la configuration d'adsorption dissociative après désorption manuelle de la molécule de O_2 , vue de dessus.	116
3.40	Courbes des densités d'états de la surface non-polaire (111) du Cu_2O propre, de celle avec un adatome O_{ad} sur Cu_1 et de celle avec O_{ad} dans $3Cu$, calculées dans le cadre de la GGA .	117
3.41	Diffusion de l'adatome O_{ad} à l'intérieur de la couche dans le site interstitiel $3Cu_{int}$.	118

3.42	Courbes des densités d'états de la surface non-polaire (111) du Cu_2O propre, de celle avec un adatome O_{ad} sur Cu_1 , de celle avec O_{ad} dans $3Cu$ et de celle avec O_{ad} dans $3Cu_{int}$, calculées dans le cadre de la GGA .	118
3.43	Diagramme énergétique des étapes du mécanisme de détection de O_3 par la surface (111) du Cu_2O .	119

Liste des tableaux

1.1	Exemples d'oxydes métalliques utilisés comme couches sensibles de capteurs de gaz [56].	21
1.2	Paramètres de fabrication des couches d'oxydes de cuivre par pulvérisation cathodique radiofréquence et recuit sous air ambiant	33
2.1	Variation du paramètre de maille, du module de compressibilité et de l'énergie de formation d'une lacune dans le cuivre massif en fonction de la base d'orbitales atomiques choisie.	58
2.2	Variation de la valeur de la bande interdite du CuO massif en fonction de la base d'orbitales atomiques choisie.	58
3.1	Simulation géométrique de la molécule d'ozone (O_3).	69
3.2	Enthalpies de dissociation de la molécule d'ozone (O_3).	70
3.3	Propriétés de volume de l'oxyde cuivrique CuO .	72
3.4	Les énergies de formation des différentes surfaces étudiées (001), (010), (100) et (111), par unité de surface calculées dans le cadre des deux approximations $LDA + U$ et $GGA + U$.	80
3.5	Convergence de l'énergie de la surface (111) du CuO en fonction du nombre de plans atomiques, calculée dans le cadre de la $GGA + U$.	80
3.6	Distances interatomiques entre les différents atomes de la couche (111), calculées dans le cadre de la $GGA + U$ et la $LDA + U$ et leur comparaison avec la distance $Cu - O$ dans le volume du CuO . $(Cu - O)_{vol}$ est la distance entre un atome d'oxygène et un atome de cuivre dans le volume du CuO . $\Delta d(\%)$ représente l'écart à la distance $Cu - O$ dans le volume.	82
3.7	Enthalpies de formation de défauts neutres en surface, calculés avec $LDA + U$, $GGA + U$ et $GGA + U$ avec correction [132] sous atmosphères riche en O_2 . Les valeurs entre parenthèses sont calculées dans la condition d'atmosphère pauvre en O_2 .	85

- 3.8 Distances de liaisons dans la configuration d'adsorption d'un atome d'oxygène sur la surface (111) du CuO calculées en $LDA + U$ et $GGA + U$. 86
- 3.9 Distances interatomiques dans la configuration d'adsorption de la molécule d'ozone sur la surface (111) du CuO calculées en $GGA + U$ et $LDA + U$. "**Phys.**" désigne les distances après la physisorption de O_3 et "**Ref.**" désigne les distances de référence, c'est-à-dire d_{Cu-O} dans le volume du CuO et d_{O-O} dans la molécule d'ozone libre. 89
- 3.10 Distances interatomiques dans la configuration de semi-dissociation de la molécule d'ozone sur la surface (111) du CuO calculées en $GGA + U$ et $LDA + U$. "**Semi-diss.**" et "**Phys.**" désignent, respectivement, les longueurs de liaisons des configurations où la molécule d'ozone est semi-dissociée et physisorbée. "**Ref.**" désigne les distances de référence, c'est-à-dire d_{Cu-O} dans le volume du CuO et d_{O-O} dans la molécule d'ozone libre. 91
- 3.11 Distances interatomiques dans la configuration de dissociation de la molécule d'ozone sur la surface (111) du CuO calculées en $GGA + U$ et $LDA + U$. "**Diss.**" et "**Semi-diss**" désignent, respectivement, les longueurs de liaisons des configurations où la molécule d'ozone est dissociée et semi-dissociée. "**Ref.**" désigne les distances de référence, c'est-à-dire d_{Cu-O} dans le volume du CuO et d_{O-O} dans la molécule d'ozone libre et dans la molécule de dioxygène libre. 93
- 3.12 Distances interatomiques après désorption de la molécule de dioxygène de la surface (111) du CuO calculées en $GGA + U$ et $LDA + U$. "**Désorp.**" et "**Diss.**" désignent, respectivement, les longueurs de liaisons des configurations où la molécule d'ozone est dissociée avec O_2 désorbée et non désorbée. "**Ref.**" désigne les distances de référence, c'est-à-dire d_{Cu-O} dans le volume du CuO . 95
- 3.13 Propriétés de volume de l'oxyde cuivreux Cu_2O calculées dans le cadre de la GGA . 98
- 3.14 Énergies de surface des orientations (100), (110) et (111) avec et sans défaut de Cu pour (111), calculées avec $DFT + U$ [153]. 100
- 3.15 Variation de l'énergie de formation de surface en fonction du nombre de plans atomiques, calculée dans le cadre de la GGA [39, 79] et de la $GGA + U$ [153]. 104
- 3.16 Distances interatomiques, épaisseurs des tri-couches $O - Cu - O$ et leurs variations après relaxation, calculées dans le cadre de la GGA . 105
- 3.17 Distances interatomiques dans la configuration finale de l'adsorption non-dissociative de O_3 sur (111) Cu_2O . Ref. désigne les distances interatomiques de référence, c'est-à-dire celle de la molécule d'ozone et celle de la distance d_{Cu-O} dans le volume du Cu_2O . $\Delta d(\%)$ désigne la variation des distances interatomiques par rapport à celles de référence. 109

3.18	Variation des charges électriques sur les atomes de la molécule de O_3 et les atomes de la surface impliqués dans l'adsorption non dissociative calculées dans le cadre de la <i>GGA</i> .	110
3.19	Distances interatomiques dans la configuration finale de l'adsorption dissociative de O_3 sur $(111)Cu_2O$. Ref. désigne les distances interatomiques de référence, c'est-à-dire celle des molécules de dioxygène et d'ozone et celle de la distance $d_{Cu-O_{ad}}$ de l'adsorption de l'oxygène atomique. $\Delta d(\%)$ désigne la variation des distances interatomiques par rapport à celles de référence.	112
3.20	Variation des charges électriques sur les atomes d'oxygène provenant de O_3 et les atomes de la surface impliqués dans l'adsorption dissociative calculées dans le cadre de la <i>GGA</i> .	113
3.21	Distances interatomiques entre l'atome d'oxygène adsorbé à la surface polaire (111) du Cu_2O propre et les atomes de cuivre formant le site $3Cu$, calculées dans le cadre de la <i>GGA</i> .	116

Bibliographie

- [1] W.H. Brattain and J. Bardeen. Surface properties of germanium. *The Bell Syst. Tech. J.*, 32(1) :1–41, 1953.
- [2] G. Heiland. Zum einfluss von wasserstoff auf die elektrische leitfähigkeit von zno-kristallen. *Z. Physik*, 138 :459–464, 1954.
- [3] A. Bielanski, J. Deren, and J. Haber. Electric conductivity and catalytic activity of semiconducting oxide catalysts. *Nature*, 179 :668–669, 1957.
- [4] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujushi, and M. Nagatani. A new detector for gaseous components using semiconductor thin film. *Anal. Chem.*, 34 :1502f, 1962.
- [5] N. Taguchi. *Jpn. Patent*, 45 :38200, 1962.
- [6] K. Steiner, G. Sulz, E. Neske, and E. Wagner. Laser annealing of SnO₂ thin-film gas sensors in single chip packages. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 26(1-3) :64–67, 1995.
- [7] H.-J. Michel, H. Leiste, and J. Halbritter. Structural and electrical characterization of pvd-deposited SnO₂ films for gas-sensor application. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 25(1-3) :568–572, 1995.
- [8] L. Petetin, F. Berger, A. Chambaudet, and R. Planade. Detection of thiodi-glycol vapours using tin dioxide-based gas sensors : study of the interaction mechanism. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 78(1-3) :166–173, 2001.
- [9] A.J. Niskanen, A. Varpula, M. Utriainen, D.C Natarajan, G. Cameron, S. Novikov, V.-M. Airaksinen, S. Sinkkonen, and S. Franssila. Atomic layer deposition of tin dioxide sensing film in microhotplate gas sensors. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 148(1) :227–232, 2010.
- [10] G. Korotcenkov, I. Blinov, M. Ivanov, and J.R. Stetter. Ozone sensors on the base of SnO₂ films deposited by spray pyrolysis. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 120(2) :679–686, 2007.
- [11] S. Chakraborty, I. Mandal, I. Ray, S. Majumdar, A. Sen, and H.S. Maiti. Improvement of recovery time of nanostructured tin dioxide-based thick film gas sensors through surface modification. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 127(2) :554–558, 2007.

- [12] R. Botter, T. Aste, and D. Beruto. Influence of microstructures on the functional properties of tin oxide-based gas sensors. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 22(1) :27–35, 1994.
- [13] N. Barsan and U. Weimar. Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors ; the example of CO sensing with SnO₂ sensors in the presence of humidity. *J. Phys. Condens. Matter.*, 15 :813, 2003.
- [14] M. Vilaseca, J. Coronas, A. Cirera, A. Cornet, J.R. Morante, and J. Santamaria. Gas detection with SnO₂ sensors modified by zeolite films. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 124(1) :99–110, 2007.
- [15] M. Hübner, C.E. Simion, A. Haensch, N. Barsan, and U. Weimar. CO sensing mechanism with WO₃ based gas sensors. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 151(1) :103–106, 2010.
- [16] K. Aguir, C. Lemire, and D.B.B. Lollman. Electrical properties of reactively sputtered WO₃ thin films as ozone gas sensor. *Sensors and actuators B : Chemical*, 84 :1–5, 2002.
- [17] M. Bendahan, R. Boulmani, J.L. Seguin, and K. Aguir. Characterization of ozone sensors based on WO₃ reactively sputtered films : influence of O₂ concentration in the sputtering gas, and working temperature. *Sensors and actuators B : Chemical*, 100 :320–324, 2004.
- [18] A. Labidi, C. Jacolin, M. Bendahan, A. Abdelghani, J. Guérin, K. Aguir, and M. Maaref. Impedance spectroscopy on WO₃ gas sensor. *Sensors and actuators B : Chemical*, 106 :713–718, 2005.
- [19] A. Labidi, E. Gillet, R. Delamare, M. Maaref, and K. Aguir. Ethanol and ozone sensing characteristics of WO₃ based sensors activated by au and pd. *Sensors and actuators B : Chemical*, 120 :338–345, 2006.
- [20] A. Labidi, C. Lambert-Mauriat, C. Jacolin, M. Bendahan, M. Maaref, and K. Aguir. dc and ac characterizations of WO₃ sensors under ethanol vapors. *Sensors and actuators B : Chemical*, 119 :374–379, 2006.
- [21] A. Labidi, M. Gaidi, J. Guérin, A. Bejaoui, M. Maaref, and K. Aguir. Alternating current investigation and modeling of the temperature and ozone effects in the grains and the grain boundary contributions to the WO₃ sensor responses. *Thin Solid Films*, 518 :355–361, 2009.
- [22] L. Saadi, C. Lambert-Mauriat, V. Oison, H. Ouali, and R. Hayn. Mechanism of NO_x sensing on WO₃ surface : First principle calculations. *Appl. Surf. Sci.*, 293 :76–79, 2014.

- [23] V. Oison, L. Saadi, C. Lambert-Mauriat, and R. Hayn. Mechanism of CO and O₃ sensing on WO₃ surfaces : First principle study. *Sens. Actuators, B : Chemical*, 160(1) :505–510, 2011.
- [24] C Lambert-Mauriat, V. Oison, L. Saadi, and K. Aguir. Ab initio study of oxygen point defects on tungsten trioxide surface. *Surf. Sci.*, 606(1–2) :40–45, 2012.
- [25] H. Nanto, T. Morita, H. Habara, K. Kondo, Y. Douguchi, and T. Minami. Doping effect of SnO₂ on gas sensing characteristics of sputtered ZnO thin film chemical sensor. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 36(1-3) :384–387, 1996.
- [26] Z. Yang, Y. Huang, G. Chen, Z. Guo, Z. Cheng, and S. Huang. Ethanol gas sensor based on al-doped ZnO nanomaterial with many gas diffusing channels. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 140(2) :549–556, 2009.
- [27] M.C. Carotta, A. Cervi, V. Natale, S. Gherardi, A. Giberti, V. Guidi, D. Puzovio, B. Vendemiati, G. Martinelli, M. Sacerdoti, D. Calestani, A. Zappettini, M. Zha, and L. Zanotti. ZnO gas sensors : A comparison between nanoparticles and nanotetrapods-based thick films. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 137(1) :164–169, 2009.
- [28] L. Wang, Y. Kang, X. Liu, S. Zhang, W. Huang, and S. Wang. Zno nanorod gas sensor for ethanol detection. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 162(1) :237–243, 2012.
- [29] W.J. Moon, J.H. Yu, and G.M. Choi. The CO and H₂ gas selectivity of CuO-doped SnO₂-ZnO composite gas sensor. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 87(3) :464–470, 2002.
- [30] S. Pokhrel, C.E. Simion, V. Quemener, N. Bârsan, and U. Weimar. Investigations of conduction mechanism in Cr₂O₃ gas sensing thick films by ac impedance spectroscopy and work function changes measurements. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 133(1) :78–83, 2008.
- [31] V.R. Mastelaro, S.C. Zílio, L.F. de Silva, P.I. Pelissari, M.I.B. Bernardi, J. Guerin, and K. Aguir. Ozone gas sensor based on nanocrystalline SrTi_{1-x}Fe_xO₃ thin films. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 181 :919–924, 2013.
- [32] A. Labidi, A Bejaoui, H. Ouali, F. Chaffar Akkari, A. Hajjaji, M. Gaidi, M. Kanzari, B. Bessaïs, and M. Maaref. Dry air effects on the copper oxides sensitive layers formation for ethanol vapor detection. *Appl. Surf. Sci.*, 257(23) :9941–9945, 2011.

- [33] A. Bejaoui, J. Guerin, and K. Aguir. Modeling of a p-type resistive gas sensor in the presence of a reducing gas. *Sens. Actuators, B : Chemical*, 181 :340–347, 2013.
- [34] A. Bejaoui, J. Guerin, J.A. Zapien, and K. Aguir. Theoretical and experimental study of the response of CuO gas sensor under ozone. *Sens. Actuators, B : Chemical*, 190 :8–15, 2013.
- [35] L. Liao, Z. Zhang, B. Yan, Z. Zheng, Q.L. Bao, T. Wu, C.M. Li, Z.X. Shen, H. Zhang, J.X. ahnd Gong, J.C. Li, and T. Yu. Multifunctional CuO nanowire devices : p-type field effect transistors and CO gas sensors. *Nanotechnology*, 20 :085203, 2009.
- [36] S. Steinhauer, E. Brunet, T. Maier, G.C. Mutinati, A. Kck, and O. Freudenberg. Gas sensing properties of novel CuO nanowires devices. *MCS 2012, The 14th International Meeting on Chemical Sensors*, page 713, 2012.
- [37] D. Wu, Q. Zhang, and M. Tao. LSDA+U study of cupric oxide : Electronic structure and native point defects. *Phys. Rev. B*, 73 :235–206, 2006.
- [38] A. Labidi, H. Ouali, A. Bejaoui, T. Wood, Lambert-Mauriat C., M. Maaref, and K. Aguir. Synthesis of pure Cu₂O thin layers controlled by in-situ conductivity measurements. *Ceram. Int.*, 40(6) :7851–7856, 2014.
- [39] A. Soon, T. Söhnel, and H. Idriss. Plane-wave pseudopotential density functional theory periodic slab calculations of CO adsorption on Cu₂O(111) surface. *Surf. Sci.*, 579 :131–140, 2005.
- [40] B.Z. Sun, W.K. Chen, J.D Zheng, and C.H. Lu. Roles of oxygen vacancy in the adsorption properties of CO and NO on Cu₂O(111) surface : Results of a first-principles study. *Appl. Surf. Sci.*, 255 :3141–3148, 2008.
- [41] D. Le, S. Stolbov, and T.S. Rahman. Reactivity of the Cu₂O surface : Insights from first principles calculations. *Surf. Sci.*, 603(10–12) :1637–1645, 2009.
- [42] H Wu, N. Zhang, H. Wang, and S. Hong. Adsorption of CO₂ on Cu₂O oxygen-vacancy surface : First-principles study. *Chem. Phys. Lett.*, 568–569(0) :84–89, 2013.
- [43] M. F. Al-Kuhaili. Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu₂O). *Vacuum*, 82(6) :623–629, 2008.
- [44] M. Li, J-. Y. Zhang, Y. Zhang, G-. F. Zhang, and T-. M. Wang. Density functional theory calculations of surface properties and H₂ adsorption on the Cu₂O(111) surface. *Appl. Surf. Sci.*, 257 :10710–10714, 2011.

- [45] R. Zhang, H. Liu, H. Zheng, L. Ling, Z. Li, and B. Wang. Adsorption and dissociation of O₂ on the Cu₂O(111) surface : Thermochemistry, reaction barrier. *Appl. Surf. Sci.*, 257 :4787–4794, 2011.
- [46] R. Zhang, H. Liu, J. Li, L. Ling, and B. Wang. A mechanistic study of H₂S adsorption and dissociation on Cu₂O surfaces : Thermochemistry, reaction barrier. *Appl. Surf. Sci.*, 258(24) :9932–9943, 2012.
- [47] R. Zhang, B. Wang, L. Ling, H. Liu, and W. Huang. Adsorption and dissociation of H₂ on the Cu₂O(111) surface : A density functional theory study. *Appl. Surf. Sci.*, 257 :1175–1180, 2010.
- [48] R. Zhang, H. Liu, L. Ling, Z. Li, and B. Wang. A dft study on the formation of CH₃O on Cu₂O(111) surface by CH₃OH decomposition in the absence or presence of oxygen. *Appl. Surf. Sci.*, 257 :4232–4238, 2011.
- [49] Y. Shen, F.H. Tian, S. Chen, Z. Ma, L. Zhao, and X. Jia. Density functional theory study on the mechanism of CO sensing on Cu₂O(111) surface : Influence of the pre-adsorbed oxygen atom. *Appl. Surf. Sci.*, 288 :452–457, 2014.
- [50] Y. Jiang, J. B. Adams, and D. Sun. Benzotriazole adsorption on Cu₂O(111) surfaces : a first-principles study. *J. Phys. Chem. B*, 108(34) :12851–12857, 2004.
- [51] Z. Zuo, W. Huang, P. Han, and Z. Li. Solvent effects for CO and H₂ adsorption on Cu₂O(111) surface : A density function theory study. *Appl. Surf. Sci.*, 256 :2357–2362, 2010.
- [52] A. Bejaoui. *Capteurs à base de couches minces d'oxyde de cuivre (II) (CuO) : Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz*. PhD thesis, 2013. 2013AIXM4316.
- [53] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. Garcia, P. Ordejón, and D. Sanchez-Portal. The siesta method for *ab initio* order-N materials simulation. *J. Phys. : Condens. Matter*, 14 :2745, 2002.
- [54] P. Ordejón, E. Artacho, and J.M. Soler. Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems. *Phys. Rev. B*, 53 :R10441–R10444, 1996.
- [55] C. Kittel and P. McEuen. *Introduction to solid state physics*. Hoboken : Wiley, 8 edition, 2005.
- [56] A. Labidi. *Etude de capteur de gaz à base d'oxyde de tungstène (WO₃) par spectroscopie d'impédance*. PhD thesis, 2006. 2006AIX30025.

- [57] R.I. Masel. Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. *New York (N.Y.) Wiley*, 1996.
- [58] J. Xiaoyuan, L. Guangle, Z. Renxian, M. Jianxin, C. Yu, and Z Xiaoming. Studies of pore structure, temperature-programmed reduction performance, and micro-structure of CuO/CeO₂ catalysts. *Appl. Surf. Sci.*, 173(3–4) :208–220, 2001.
- [59] P. Raksa, A. Gardchareon, T. Chairuangstri, P. Mangkorntong, N. Mangkorntong, and S. Choopun. Ethanol sensing properties of CuO nanowires prepared by an oxidation reaction. *Ceram. Int.*, 35(2) :649–652, 2009.
- [60] K. Akimoto, S. Ishizuka, M. Yanagita, Y. Nawa, G.K. Paul, and T. Sakurai. Thin film deposition of Cu₂O and application for solar cells. *Sol. Energy*, 80(6) :715–722, 2006.
- [61] T.B. Massalsk. *Binary Alloy Phase Diagram*, volume 2. ASM International, USA, 2 edition, 1990.
- [62] P. Kofstad. *High Temperature Corrosion*. 1988.
- [63] C.H. Xu, C.H. Woo, and S.Q. Shi. Formation of CuO nanowires on Cu foil. *Chem. Phys. Lett.*, 399(1-3) :62–66, 2004.
- [64] A. Labidi, H. Ouali, A. Bejaoui, T Wood, C. Lambert-Mauriat, M. Maaref, and K. Aguir. Synthesis of pure Cu₂O thin layers controlled by in-situ conductivity measurements. *Ceram. Int.*, 40(6) :7851–7856, 2014.
- [65] P. Chiche and M. Dodè. *Comp. rend.*, 232 :618, 1951.
- [66] L. Wöhler and N.Z. Jochum. *Phys. Chem.*, 167A :169, 1933.
- [67] Cuprite-mindat directory. 2010.
- [68] Cuprite-webmineral. 2010.
- [69] A.F. Wells. *High Temperature Corrosion*. Clarendon Press, Oxford, 3 edition, 1984.
- [70] S.C. Ray. Preparation of copper oxide thin film by the sol-gel-like dip technique and study of their structural and optical properties. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 68(3–4) :307–312, 2001.
- [71] K. Santra, C.K. Sarkar, M.K. Mukherjee, and B. Ghosh. Copper oxide thin films grown by plasma evaporation method. *Thin Solid Films*, 213(2) :226–229, 1992.

- [72] A. Roos, T. Chibuye, and B. Karlsson. Properties of oxidized copper surfaces for solar applications I. *Sol. Energy Mater.*, 7(4) :453–465, 1983.
- [73] J. Ghijsen, L.H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, and M.T. Czyzyk. Electronic structure of Cu_2O and CuO . *Phys. Rev. B.*, 28(16) :11322, 1988.
- [74] G. Papadimitropoulos, N. Vourdas, V. Em. Vamvakas, and D. Davazoglou. Optical and structural properties of copper oxide thin films grown by oxidation of metal layers. *Thin Solid Films*, 515(4) :2428–2432, 2006.
- [75] S. Ghosh, D.K. Avasthi, P. Shah, V. Ganesan, A. Gupta, D. Sarangi, R. Bhattacharya, and W. Assmann. Deposition of thin films of different oxides of copper by RF reactive sputtering and their characterization. *Vacuum*, 57(4) :377–385, 2000.
- [76] D. Tahir and S. Tougaard. Electronic and optical properties of Cu , CuO and Cu_2O studied by electron spectroscopy. *J. Phys. : Condens. Matter*, 24(17) :175002, 2012.
- [77] W.Y. Ching, Y.-N. Xu, and K.W. Wong. Ground-state and optical properties of Cu_2O and CuO crystals. *Phys. rev. B*, 40(11) :7684, 1989.
- [78] L. Kleinman and K. Mednick. Self-consistent energy bands of Cu_2O . *Phys. Rev. B*, 21 :1549–1553, 1980.
- [79] M.M. Islam, B. Diwara, Maurice V., and Marcus. P. Bulk and surface properties of Cu_2O : A first-principles investigation. *J. Mol. Struct., THEOCHEM* 903 :41–48, 2009.
- [80] M. Zemzemi, N. Elghoul, K. Khirouni, and S. Alaya. First-principle study of the structural, electronic and thermodynamic properties of cuprous oxide under pressure. *J. Exp. Theor. Phys.*, 118(2) :235–241, 2014.
- [81] A. Soon, M. Todorova, B. Delley, and C. Stampfl. Oxygen adsorption and stability of surface oxides on $\text{Cu}(111)$: A first-principles investigation. *Phys. Rev. B*, 73 :165424, 2006.
- [82] M. Heinemann, B. Eifert, and C. Heiliger. Band structure and phase stability of the copper oxides Cu_2O , CuO , and Cu_4O_3 . *Phys. Rev. B*, 87 :115111, 2013.
- [83] S. Asbrink and L.-J. Norrby. A refinement of the crystal structure of copper(II) oxide with a discussion of some exceptional E.s.d.'s. *Acta Crystallogr., Sect. B : Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 26(1) :8–15, 1970.
- [84] J.B. Forsyth, P.J. Brown, and B.M. Wanklyn. Magnetism in cupric oxide. *J. Phys. C.*, 21 :2917–2929, 1988.

- [85] R.A. Zarate, F. Hevia, S. Fuentes, V.M. Fuenzalida, and A. Zuniga. Novel route to synthesize CuO nanoplatelets. *J. Solid State Chem.*, 180(4) :1464–1469, 2007.
- [86] Y.K. Jeong and G.M. Choi. Nonstoichiometry and electrical conduction of CuO. *J. Phys. Chem. Solids*, 57(1) :81–84, 1996.
- [87] B. K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P. J. Klar, Th. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, M. Heinemann, J. Blosing, A. Krost, S. Shokovets, C. Müller, and C. Ronning. Binary copper oxide semiconductors : From materials towards devices. *Phys. Status Solidi B*, 249(8) :1487–1509, 2012.
- [88] R. Kita, K. Kawaguchi, T. Hase, T. Koga, R. Itti, and T. Morishita. Effects of oxygen ion energy on the growth of CuO films by molecular beam epitaxy using mass-separated low-energy O⁺ beams. *J. Mater. Res.*, 9 :1280–1283, 1994.
- [89] L.S Huang, S.G. Yang, T. Li, B.X. Gu, Y.W. Du, Y.N. Lu, and S.Z. Shi. Preparation of large-scale cupric oxide nanowires by thermal evaporation method. *J. Cryst. Growth*, 260(1) :130–135, 2004.
- [90] R. Boucher. The electrical property dependence of disordered copper oxide on oxygen content. *J. Phys. Chem. Solids*, 66(7) :1234–1239, 2005.
- [91] K.Y. Chan and B.S. Teo. Atomic force microscopy (AFM) and X-ray diffraction (XRD) investigations of copper thin films prepared by dc magnetron sputtering technique. *Microelectron. J.*, 37(10) :1064–1071, 2006.
- [92] K.Y. Chan, T.Y. Tou, and B.S. Teo. Thickness dependence of the structural and electrical properties of copper films deposited by dc magnetron sputtering technique. *Microelectronics J.*, 37(7) :608–612, 2006.
- [93] A.S. Reddy, H.H. Park, V.S. Reddy, K.V.S. Reddy, N.S. Sarma, S. Kaleemulla, S. Uthanna, and P.S. Reddy. Effect of sputtering power on the physical properties of dc magnetron sputtered copper oxide thin films. *Mater. Chem. Phys.*, 110(2-3) :397–401, 2008.
- [94] J.T. Chen, F. Zhang, J. Wang, G.A. Zhang, B.B. Miao, X.Y. Fan, D. Yan, and P.X. Yan. CuO nanowires synthesized by thermal oxidation route. *J. Alloys Compound*, 454(1-2) :268–273, 2008.
- [95] B. Orel, F. Švegl, N. Bukovec, and M. Kosec. Structural and optical characterization of CuO particulate solid films and the corresponding gels and xerogels. *J. Non-Cryst. Solids*, 159(1-2) :49–64, 1993.

- [96] C. Xu, Y. Liu, G. Xu, and G. Wang. Preparation and characterization of CuO nanorods by thermal decomposition of CuC_2O_4 precursor. *Mater. Res. Bull.*, 37(14) :2365–2372, 2002.
- [97] E. Schrödinger. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Phys. Rev.*, 28 :1049–1070, 1926.
- [98] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Ann. der Phys.*, 389(20) :457–484, 1927.
- [99] D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24 :89–110, 1928.
- [100] D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part ii. some results and discussion. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 24 :111–132, 1 1928.
- [101] V. Fock. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(12) :126–148, 1930.
- [102] J. C. Slater. Inhomogenous electron gas. *Phys. Rev. B*, 36 :57, 1930.
- [103] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A) :1133, 1965.
- [104] J.P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23 :5048–5079, 1981.
- [105] R. O. Jones and O. Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, 61 :689–746, 1989.
- [106] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865–3868, 1996.
- [107] A. García, C. Elsässer, J. Zhu, S. G. Louie, and M. L. Cohen. Use of gradient-corrected functionals in total-energy calculations for solids. *Phys. Rev. B*, 46 :9829–9832, 1992.
- [108] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwarz, and J. P. Perdew. Pressure-induced phase transitions in solid Si, SiO_2 , and Fe : Performance of local-spin-density and generalized-gradient-approximation density functionals. *Phys. Rev. B*, 58 :11266–11272, 1998.
- [109] R.P. Feynman. Forces in molecules. *Phys. Rev.*, 56 :340–343, 1939.

- [110] B. Dorado, D.A. Andersson, Ch.R. Stanek, M. Bertolus, B.P. Uberuaga, G. Martin, M. Freyss, and Ph. Garcia. First-principles calculations of uranium diffusion in uranium dioxide. *Phys. Rev. B*, 86 :035110, 2012.
- [111] J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands. *Proceedings of the Royal Society of London.*, 276(1365) :238–257, 1963.
- [112] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and K. O. Andersen. Band theory and Mott insulators : Hubbard U instead of Stoner I. *Phys. Rev. B*, 55(3) :943, 1991.
- [113] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An LSDA+U study. *Phys. Rev. B*, 57 :1505–1509, 1998.
- [114] G.B. Bachelet, D.R. Hamann, and M. Schlüter. Pseudopotentials that work : From H to Pu. *Phys. Rev. B*, 26 :4199–4228, 1982.
- [115] N. Troullier and J.L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43 :1993–2006, 1991.
- [116] N. Troullier and J.L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. II. operators for fast iterative diagonalization. *Phys. Rev. B*, 43 :8861–8869, 1991.
- [117] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41 :7892–7895, 1990.
- [118] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter. Separable dual-space gaussian pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 54 :1703–1710, 1996.
- [119] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter. Relativistic separable dual-space gaussian pseudopotentials from H to Rn. *Phys. Rev. B*, 58 :3641–3662, 1998.
- [120] O.F. Sankey and D.J. Niklewski. *Ab initio* multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. *Phys. Rev. B*, 40 :3979–3995, 1989.
- [121] R.S. Mulliken. Electronic population analysis on LCAO (single bond) MO molecular wave functions. *J. Chem. Phys.*, 23(10) :1833, 1955.
- [122] H. Jr. Gong, P.W. Bradley, M.S. Simmons, and D.P. Tashkin. Impaired exercise performance and pulmonary function in elite cyclists during low-level ozone exposure in hot environment. *Am. Rev. Respir. Dis.*, 134 :726–733, 1986.

- [123] Institut national de recherche et de sécurité. 1997.
- [124] D.R. Lide. Handbook of chemistry and physics, 1999.
- [125] Ozone. in : Gestis database gestis-databank on hazardous substances. 2013.
- [126] Encyclopédie des gaz - Air liquid.
- [127] Ph. M. Kanarev and D. A. Normov. Energy balance of fusion processes of the ozone molecule. *J. Theor.*, 6(1), 2004.
- [128] B. X. Yang, J. M Tranquada, and G Shirane. Neutron scattering studies of the magnetic structure of cupric oxide. *Phys. Rev. B*, 38 :174, 1988.
- [129] K. L. Hardee and A. J. Bard. X. photoelectrochemical behavior of several polycrystalline metal oxide electrodes in aqueous solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 124 :215, 1977.
- [130] C.D. Jr. Schaeffer, C. A. Strausser, M. W Thomsen, and C. H. Yoder. *Data for General, Organic, and Physical Chemistry*. 1989.
- [131] W. Setyawan and S. Curtarolo. High-throughput electronic band structure calculations : Challenges and tools. *Comput. Mater. Sci.*, 49(2) :299–312, 2010.
- [132] L. Wang, T. Maxisch, and G. Ceder. Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA+U framework. *Phys. Rev. B*, 73 :195107, 2006.
- [133] S. Kurth, J.P. Perdew, and P. Blaha. Molecular and solid-state tests of density functional approximations : LSD, GGAs, and Meta-GGAs. *Int. J. Quant. Chem.*, 75 :889–909, 1999.
- [134] L. Saadi. *Étude de l'adsorption des molécules simples sur WO₃. Application à la détection des gaz*. PhD thesis, 2012.
- [135] M. M. Beg and S. M. Shapiro. Study of phonon dispersion relations in cuprous oxide by inelastic neutron scattering. *Phys. Rev. B*, 13 :1728–1734, 1976.
- [136] A. Werner and H. D. Hochheimer. High-pressure x-ray study of Cu₂O and Ag₂O. *Phys. Rev. B*, 25 :5929–5934, 1982.
- [137] F. Haidu, M. Fronk, O. D. Gordan, C. Scarlat, G. Salvan, and D. R. T. Zahn. Dielectric function and magneto-optical voigt constant of Cu₂O : A combined spectroscopic ellipsometry and polar magneto-optical kerr spectroscopy study. *Phys. Rev. B*, 84 :195203, 2011.

- [138] A. Önsten, M. Månsson, T. Claesson, T. Muro, T. Matsushita, T. Nakamura, T. Kinoshita, U. O. Karlsson, and O. Tjernberg. Probing the valence band structure of Cu_2O using high-energy angle-resolved photoelectron spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 76 :115127, 2007.
- [139] M. M. Islam Islam, T. Bredow, and C. Minot. Theoretical analysis of structural, energetic, electronic, and defect properties of Li_2O . *J. Phys. Chem. B*, 110(19) :9413–9420, 2006.
- [140] M. M. Islam, T. Bredow, and C. Minot. Comparison of trigonal B_2O_3 structures with high and low space-group symmetry. *Chem. Phys. Lett.*, 418(4–6) :565–568, 2006.
- [141] M. M. Islam, V. V. Maslyuk, T. Bredow, and C. Minot. Structural and electronic properties of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. *J. Phys. Chem. B*, 109(28) :13597–13604, 2005.
- [142] M. M. Islam, T. Bredow, and A. Gerson. Electronic properties of oxygen-deficient and aluminum-doped rutile TiO_2 from first principles. *Phys. Rev. B*, 76 :045217, 2007.
- [143] A. Rohrbach, J. Hafner, and G. Kresse. Ab initio study of the (0001) surfaces of hematite and chromia : Influence of strong electronic correlations. *Phys. Rev. B*, 70 :125426, 2004.
- [144] K.M. Zhang and X.D. Xie. *Surf. Sci.*, 321 :L249, 1994.
- [145] T. Bredow and G. Pacchioni. Comparative periodic and cluster ab initio study on $\text{Cu}_2\text{O}(111)/\text{CO}$. *Surface Sci.*, 373 :21–32, 1997.
- [146] K.H. Schulz and D.F. Cox. Photoemission and low-energy-electron-diffraction study of clean and oxygen-dosed Cu_2O (111) and (100) surfaces. *Phys. rev. B*, 43 :1610, 1991.
- [147] D.F. Cox and K.H. Schulz. H_2O adsorption on $\text{Cu}_2\text{O}(100)$. *Surf. Sci.*, 256 :67–76, 1991.
- [148] A. Onsten, M. Göthelid, and U.O. Karlsson. Atomic structure of Cu_2O . *Surf. Sci.*, 603(2) :257–264, 2009.
- [149] N.D. McClenaghan, P. Hu, and C. Hardacre. A density functional theory study of the surface relaxation and reactivity of $\text{Cu}_2\text{O}(100)$. *Surf. Sci.*, 464(2–3) :223–232, 2000.
- [150] K.H. Shulz and D.F. Cox. Surface hydride formation on a metal oxide surface : the interaction of atomic hydrogen with $\text{Cu}_2\text{O}(100)$. *Surf. Sci.*, 278(1-2) :9–18, 1992.

- [151] K.H. Schulz and D.F. Cox. Propene adsorption on Cu_2O single-crystal surfaces. *Surf. Sci.*, 262(3) :318–334, 1992.
- [152] A. Soon, M. Todorova, B. Delley, and C. Stampfl. Thermodynamic stability and structure of copper oxide surfaces : A first-principles investigation. *Phys. Rev. B*, 75 :125420, 2007.
- [153] L.I. Bendavid and E.A. Carter. First-principles predictions of the structure, stability and photocatalytic of Cu_2O surfaces. *J. Phys. Chem*, 8 :15750–15760, 2013.
- [154] S. Sun, Y. Wang, and Q. Yang. Density functional theory study of the methanol adsorption and dissociation on $\text{CuO}(111)$ surface. *Appl. Surf. Sci.*, 313 :777–783, 2014.
- [155] S. Sun, C. Li, D. Zhang, and Y. Wang. Density functional theory study of the adsorption and dissociation of O_2 on $\text{CuO}(111)$ surface. *Appl. Surf. Sci.*, 333 :229–234, 2015.
- [156] C. Li, F. Wang, S.F. Li, and Y. Jia. Stability and electronic properties of the O-terminated $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ surfaces : First-principles investigation. *Phys. Lett. A*, 374 :2994–2998, 2010.

Résumé : Les équipes micro-capteurs (IM2NP) et capteurs de gaz (LMMA) développent des capteurs à base de couches minces d'oxydes de cuivre (CuO et Cu_2O) et étudient leurs réponses électriques sous ozone (O_3). Les travaux de cette thèse ont pour but de mieux comprendre l'interaction solide-gaz à l'échelle atomique en simulant l'adsorption de la molécule d'ozone sur les surfaces (111) du CuO et du Cu_2O . Pour cela nous avons utilisé la *DFT* (Density Functional Theory) dans le cadre de deux approximations de la fonctionnelle : la *LDA* (Local Density Approximation) et la *GGA* (Generalized Gradient Approximation). Dans le cas du CuO , la correction de Hubbard (*DFT + U*) a été également prise en compte pour reproduire correctement les comportements semiconducteur et antiferromagnétique du matériau. Tous les calculs ont été menés avec le code SIESTA et montrent que pour le CuO comme pour le Cu_2O , la molécule d'ozone s'adsorbe sur la surface exempte de défauts, sans se dissocier, induisant un dopage p du matériau. Cette observation est en accord avec la diminution de la résistance électrique mesurée expérimentalement sous ozone. Dans un second temps l'ozone se dissocie en formant une molécule de O_2 et un atome d'oxygène qui restent adsorbés. Cette étape ne semble pas modifier le dopage. Par contre lorsque le capteur n'est plus en présence d'ozone, la molécule d' O_2 désorbe et le dopage est annihilé. Dans ce mécanisme les énergies mises en jeu lors de l'adsorption ou de la dissociation de l'ozone sont du même ordre de grandeur pour CuO ou pour Cu_2O (allant de -3 eV à -1 eV). Dans l'objectif de développer un capteur de gaz, le matériau CuO , plus facile à obtenir par les techniques de dépôt courantes en microrélectronique (rf sputtering), semble donc être plus pertinent que le Cu_2O , qui a une réponse similaire (voire moindre) mais dont il est difficile d'obtenir une phase pure.

Abstract : Micro-sensors (IM2NP) and gas sensors (LMMA) team develop sensors based on copper oxides (CuO and Cu_2O) thin layers and study their electrical responses to ozone (O_3). The aim of this thesis is a better understanding of the solid-gas interactions at the atomic scale by simulating the adsorption of ozone molecule on the (111) surfaces of CuO and Cu_2O . Simulations were performed using the *DFT* (Density Functional Theory) within two functional approximations : the *LDA* (Local Density Approximation) and *GGA* (Generalized Gradient Approximation). In the case of CuO , the Hubbard correction (*DFT + U*) was taken into account to properly reproduce the semiconductor and antiferromagnetic behaviors of the material. All calculations were carried out with the SIESTA code and show that for the CuO as for Cu_2O , the ozone molecule is adsorbed on the defect-free surface, without dissociating inducing a p -doping of the material. This observation is consistent with the decrease in electrical resistance measured experimentally under ozone. In a second stage ozone dissociates into a molecule of O_2 and an oxygen atom which remains adsorbed. This step does not appear to change the doping. However, when the sensor is no longer in the presence of ozone, O_2 molecule is desorbed and doping disappears. In this mechanism, the energies involved during the adsorption or the dissociation of ozone are of the same order of magnitude for CuO or Cu_2O (ranging from -1 eV to -3 eV). Aiming to develop a gas sensor, and since the CuO material is easier to obtain by standard deposition techniques (RF sputtering), it seems to be more appropriate than the Cu_2O , which has a similar response (even lower) but is more difficult to synthesize in a pure phase.