



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche  
Scientifique



**Université Amar Thelidji- Laghouat**

FACULTÉ : TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS

## MÉMOIRE DE MASTER

Présenté par : **HADJADJ Siham** et **SERBAH Fatima Zahra**

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIÈRE : Génie des Procédés

OPTION : Génie Chimique

### Thème

**investigation des propriétés physique de  
composé cubique et centrosymétrique CuF par  
la méthode FP-LAPW de (WIEN2K)**

#### Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
BOUTASSOUNA Nassima	MAA	Président
ABDELMOUIZ AHMED	MCB	Examineur
BELHADJ Soraya	MCB	Rapporteur
		Co-rapporteur ((s'il y a lieu)

Promotion : JUIN 2022

# DEDICACE

*Dieu soit loué car sa grâce est juste.*

*Aujourd'hui, je vous présente mon mémoire de fin d'études avec détermination et vigueur. Aujourd'hui, je récolte les fruits des années que j'ai passées dans la fatigue, l'insomnie et des circonstances de vie difficiles qui n'ont pas empêché ma réussite.*

*Je dédie cet humble travail à :*

✚ *Le maître de l'humanité, notre Prophète, notre bien-aimé et le réconfort de nos yeux, Muhammad (Salla Allaho Alayhi wa Salam), que la prière et la paix de Dieu soient sur lui.*

✚ *À la source de lumière dans ma vie, à la main qui m'a revêtu d'une couronne d'espoir et d'optimisme, à celle qui s'est tenue à mes côtés pas à pas, à celle dont la supplication m'a toujours embrassé, à celle qui m'a soigné d'amour et de tendresse, au symbole d'amour et de guérison, au cœur blanc, à qui j'ai partagé tous les détails de ma vie, mon refuge, ma maison, mon modèle, ma source de force, mes encouragements constants, qui complète mon joie, à qui je remercie Dieu pour la bénédiction de son existence, mon précieux bijou et mon précieux trésor, **ma mère, mon amour.***

✚ *A celui qui avale la coupe vide pour me donner une goutte d'amour, à celui dont le bout des doigts nous offre un moment de bonheur, à celui qui a récolté les épines de mon chemin pour me paver le chemin de la connaissance, au grand cœur, **mon cher père.***

✚ *Aux cœurs purs et doux, aux âmes innocentes, aux vents de ma vie, mes sœurs: (**Dounia, Safaa, Majda, Insaf, Khedidja**) et mon cher frère **Aissa***

✚ *A tous **mes amis et collègues** de l'étude en général et en particulier à mes collègues (ZEMMIT Mustapha et BENALLOU Amel) qui ont été mes meilleurs compagnons, assistants et encouragements durant la réalisation de cette modeste recherche.*

✚ *À mon énergique collègue et compagnon de recherche, **HADJADJ Siham***

✚ *A tous **les membres de ma famille** (proches et lointains, jeunes et vieux)*

✚ *Je n'oublie pas de mentionner **mes chères professeurs**, dont les paroles sont déroutantes devant leur gentillesse envers moi et leur grand effort pour m'enseigner et m'aider.*

✚ *À vous tous qui, après Dieu, avez été la raison de ce que j'ai récolté, je m'incline et je vous dédie le fruit de mes années d'école, demandant à Dieu Tout-Puissant de prolonger votre vie et de vous accorder des bienfaits.*

✚ *Je demande à Dieu de lui faire du bien et de le rendre pur pour lui.*

*SERBAH Fatima Zahraa*

## إهداء :

الحمد لله نحمده ونشكره الذي وفقنا لتتمين مشواري الدراسي بهذه المذكرة ثمرة سبعة عشر سنة من الجد والاجتهاد اما بعد:

اهدي هذا العمل المتواضع الى اللذان لهما كل الفضل في وصولي الى لحظتي هذه بعد الله عز وجل  
كنزي الثمين والغالي حفظهما الله وأطال في عمرهما أمي وابي ..  
الى سندي في الدنيا بعد والداي الكريمان منبع المرح والبهجة اخوتي واخواتي : ابراهيم، سيد احمد، حسام، فضيلة ،  
كريمة، فاطمة و أزواجهن: حمزة ، عبد القادر، مختار وجميع أولادهم : عبد الجبار، سعد الدين، نمارق ، أريج ، زكريا  
وامير عائلتنا الصغير أنس ضياء الدين . وطبعا لا انسى شريكتي في هذا العمل الزميلة الخلوقة سرباح فاطمة الزهراء ..  
الى الاحبة، الاصدقاء، زملائي في الدفعة الى كل من ساعدني ولو بحرف كل باسمه وكل بمقامه .  
لكم مني جزيل الشكر والامتنان دمتم سالمين بصحة جيدة وحفظكم الله جميعا.

## Dédicace

*Dieu soit loué. Nous Le louons et Le remercions qui nous a permis de valoriser mon parcours académique avec ce mémoire, fruit de dix-sept ans de travail acharné et d'assiduité, Mais après :*

*Je dédie cet humble travail aux deux qui ont tout le mérite pour mon arrivée en ce moment après Dieu Tout-Puissant, Mon précieux et précieux trésor, que Dieu les protège et prolonge leur vie, ma mère et mon père..*

*A mon lien dans le monde après mes parents généreux est la source de joie a Mes frères et mes sœurs : **Brahim, Sid-Ahmed, Med-Hossam, Fadila, Karima, Fatima** et leurs maris: **Hamza, Abd Al-kader, Mokhtar** et tous leurs enfants :**Abdl -Djabbar, Saad-Din, Namarik, Areedj, Zakaria** et le petit prince de notre Famille **Anes Diaa El Din**.. Et bien sûr, je n'oublierai pas ma partenaire dans ce travail, la vertueuse collègue **Sebah Fatima Al-Zahra**. Aux proches, amis, collègues de la promo, à tous ceux qui m'ont aidé même par une lettre chacun en son nom et chacun à son lieu ..*

*Merci beaucoup, restez en sécurité et en bonne santé, que Dieu vous protège tous.*

**Siham. H**

## Remerciement

○ الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي أَنْزَلَ عَلَىٰ عَبْدِهِ الْكِتَابَ وَلَمْ يَجْعَلْ لَهُ عِوَجًا ○

[Louange à Allah Qui a fait descendre (en révélation) le Livre sur Son serviteur et n'y a mis aucun (propos) sinueux.]

○ فَيَمَّا لِيُنذِرَ بَأْسًا شَدِيدًا مِّن لَّدُنْهُ وَيُبَشِّرَ الْمُؤْمِنِينَ الَّذِينَ يَعْمَلُونَ الصَّالِحَاتِ أَنَّ لَهُمْ أَجْرًا حَسَنًا ○

[Un livre parfaitement droit pour prévenir d'un terrible châtement de Sa part, et pour annoncer aux croyants qui accomplissent les bonnes œuvres qu'ils auront une belle récompense]

( سورة الكهف الآية 2\_ ; 1\_ verset Surat Al-Kahf )

Nous voudrions remercier tout d'abord Allah le Tout Puissant Qui nous a guidé et aidé pour accomplir ce modeste travail. Nos remerciements s'adressent aussi à notre professeur superviseur **Madame Dr. BELHADJ Soraya** qui a passé son temps à encadrer cette recherche scientifique et nous a fourni toutes les informations et les conseils dont nous avons besoin, ainsi ce modeste travail a pris fin et a vu le jour.

Nous adressons nos sincères remerciements à **Madame BOUTASSOUNA Nassima** pour avoir accepté de présider le jury. Nous tenons également à remercier **Madame AMEUR Kheira** d'avoir accepté d'examiner nos travaux.

Et puisque ce travail a été accompli au sein du laboratoire physique et chimie des matériaux LPCM de l'université AMAR THELIDJI de LAGHOUAT nous ne voudrions pas manquer l'occasion de remercier le responsable du laboratoire, notre enseignant et notre professeur **Mr Pr. Mohamed BenAbdallah TAOUTI**.

Et aussi, nous n'oublions pas de remercier le chef d'option GC l'honorable professeur **Mr AbdelAziz CHAHBOUB** et le chef de département du génie des procédés **Mr. BENALIA Mokhtar** et bien sur le chef adjoint notre professeur que nous considérons comme le parrain dans notre département **Mr. Aissa TOUNSI**.

Nous adressons nos sincères remerciements à tous les honorables professeurs du département du génie des procédés et à tous nos collègues, étudiants en génie des procédés, chacun en son nom et à son poste et à toutes les deux familles honorables, en particulier nos chers parents, que Dieu leur donne longue vie et à nos amis.

# Liste des abréviations

**BZ** : La Zone De Brillouin

**ClF<sub>3</sub>**: Chlorine Trifluoride

**CuF**: Fluorure de Cuivre

**DFT**: La Théorie de la Fonctionnelle de Densité

**DOS** : Densité d'états

**FP-LAPW** : (English) Full Potential linearized Augmented Plane Waves (française) La méthode des ondes planes linéairement augmentées à potentiel Plein

**GGA**: L'approximation du Gradient Généralisé

**GGA-PBE-SOL** : Approximation de Gradient Généralisé de Perdew -Burke-Ernzerof

**HK** : Hohenberg et Kohn

**I** : Coefficient Absorption

**IF<sub>5</sub>** : Iodine Pentafluoride

**KS** : Kohn et Sham

**L** : Partie d'énergie

**LDA**: L'Approximation de la Densité Locale

**MeOH** : Methanol

**n** : Indice Réfraction

**PPH<sub>3</sub>**: Triphenylephosphine

**R** : Réflectivités

**SF<sub>6</sub>** : Sulfur Hexafluoride

**Sphalirite (ZnS)** : composé inorganique classé dans la famille des sulfure et dans le système cristallin cubique

**TB -mBJ** : Tran et Blaha modified Becke -Johnson Poentiel

**WF<sub>6</sub>**: Tungsten Hexafluoride

**wien2k**: Programme de Simulation.

## Liste des figures

N° de figure	Légende	Page
<b>Figure I.1</b>	Symbole chimique du fluor.	<b>2</b>
<b>Figure I.2</b>	Symbole chimique de cuivre.	<b>4</b>
<b>Figure I.3</b>	Maille cristalline du fluorure de cuivre (I) (rose=Cu, vert=F).	<b>5</b>
<b>Figure I.4</b>	Applications de nanoparticules.	<b>6</b>
<b>Figure II.1</b>	Variation de l'énergie en fonction du volume du CuF ( $\text{u.a}^3$ ) obtenue par l'approximation WC-GGA et la DFT	<b>15</b>
<b>Figure II.2.a</b>	Structure de bandes de CuBr par l'approximation WC-GGA et la DFT sans TB-mBJ.	<b>15</b>
<b>Figure II.2.b</b>	Structure de bandes de CuBr par l'approximation WC-GGA et la DFT avec TB-mBJ.	<b>16</b>
<b>Figure II.3</b>	Zone de Brillouin ( $\Gamma$ _X_W_K_ $\Gamma$ _L_U_W_K/U_X).	<b>16</b>
<b>Figure II.4.a</b>	Densités des états (DOS) totales et partielles du composé Cu F en utilisant la WC-GGA sans TB-mBJ.	<b>17</b>
<b>Figure II.4.b</b>	Densités des états (DOS) totales et partielles du composé Cu F en utilisant la WC-GGA avec TB-mBJ.	<b>18</b>
<b>Figure II.5</b>	Densité de charge calculée dans un plan contenant les atomes Cu et F avec WC-GGA	<b>19</b>
<b>Figure II.6.a</b>	Parties imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ et réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique pour le composé CuF par l'approximation WC-GGA sans TB-mBJ.	<b>20</b>
<b>Figure II.6.b</b>	Parties imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ et réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique pour le composé CuF par l'approximation WC-GGA avec TB-mBJ.	<b>20</b>
<b>Figure II.7.a</b>	Propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident (eV): coefficient d'absorption $I(\omega)$ ( $\times 10^4$ ), réflectivité $R(\omega)$ , perte d'énergie $L(\omega)$ et indice de réfraction $n(\omega)$ avec WC-GGA et sans TB-mBJ.	<b>21</b>
<b>Figure II.7.b</b>	Propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident (eV): coefficient d'absorption $I(\omega)$ ( $\times 10^4$ ), réflectivité $R(\omega)$ , perte d'énergie $L(\omega)$ et indice de réfraction $n(\omega)$ avec WC-GGA et avec TB-mBJ.	<b>22</b>
<b>Figure II.8</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume par l'approximation WC-GGA.	<b>23</b>
<b>Figure II.9.a</b>	Structure de bandes de CuF sans TB-mBJ par WC-GGA+U.	<b>23</b>
<b>Figure II.9.b</b>	Structure de bandes de CuF avec TB-mBJ par WC-GGA+U	<b>24</b>
<b>Figure II.10.a</b>	Densité d'états totale et partielle de CuF par WC-GGA+U sans TB-mBJ.	<b>24</b>

## Liste des figures

---

<b>Figure II.10.b</b>	Densité d'états totale et partielle de CuF par WC-GGA+U avec TB-mBJ	<b>25</b>
<b>Figure II.11</b>	Densité de charge calculée dans un plans contenant les atomes Cu et F par la méthode WC-GGA+U.	<b>25</b>
<b>Figure II.12.a</b>	Parties imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ et réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique pour le composé CuF par WC-GGA+U sans TB-mBJ.	<b>26</b>
<b>Figure II.12.b</b>	Parties imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ et réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique pour le composé CuF par WC-GGA+U avec TB-mBJ.	<b>26</b>
<b>Figure II.13.a</b>	Variation de l'absorption $I(\omega)$ ; perte d'énergie $L(\omega)$ ; indice de réfraction $n(\omega)$ et réflectivité $R(\omega)$ calculés par WC-GGA+U sans TB-mBJ.	<b>27</b>
<b>Figure II.13.b</b>	Variation de l'absorption $I(\omega)$ ; perte d'énergie $L(\omega)$ ; indice de réfraction $n(\omega)$ et réflectivité $R(\omega)$ calculés par WC-GGA+U avec TB-mBJ.	<b>27</b>

## Liste des tableaux

	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Tableau I.1</b>	Caractéristiques du composé CuF.	<b>5</b>
<b>Tableau II.1</b>	Données relatives au composé CuF.	<b>14</b>
<b>Tableau II.2</b>	Valeurs de la bande interdite calculés pour CuF par l'approximation WC-GGA.	<b>16</b>
<b>Tableau II.3</b>	Résultats de calculs des structures de bandes de CuF par WC-GGA avec et sans TB-mBJ.	<b>24</b>
<b>Tableau II.4</b>	Valeurs de la bande interdite (gap) calculées par les deux méthodes DFT et DFT+U sans et avec TB-mBJ.	<b>28</b>



# Sommaire

# SOMMAIRE

---

	<u>Titre</u>	<u>Page</u>
	Introduction générale	1
<b>Chapitre I: Composé CuF et la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT</b>		
I.1.	Introduction	2
I.2.	Fluor: définition et principales propriétés	2
I.3.	Cuivre: Définition et propriétés	3
I.4.	Fluorure de cuivre: Historique et définition	4
I.5.	Applications du fluorure de cuivre (I) CuF	5
I.6.	Nanopoudres (nanoparticules)	6
I.6.1.	Norme ISO TS/27687	6
I.6.2.	Définition de l'Union Européenne 2011/696/UE	6
I.6.3.	Application des nanoparticules	6
I.7.	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	7
I.7.1.	Introduction	7
I.7.2.	Équation de Schrödinger	7
I.7.3.	Approximation de Born-Oppenheimer	8
I.7.4.	Théorèmes de la DFT	8
I.7.4.1.	Théorèmes de Hohenberg et Kohn (HK)	9
I.7.4.2.	Equations de Kohn et Sham (KS)	9
I.7.5.	Fonctionnelles d'échange et de corrélation	9
I.7.5.1.	Approximation de la densité locale (LDA)	9
I.7.5.2.	Approximation du gradient généralisé (GGA)	10
I.7.5.3.	Approximation du gradient généralisé (GGA-PBE-SOL)	10
I.7.5.4.	Potentiel Becke–Johnson modifié (mBJ)	10
	Références bibliographiques	12
<b>Chapitre II : Calculs, résultats et discussion</b>		
II.1.	Introduction	14
II.2.	Détails des calculs	14
II.3.	Calculs des propriétés par la DFT	14
II.3.1.	Propriétés électroniques	14

## **SOMMAIRE**

---

<b>II.3.2.</b>	<b>Structure de bandes</b>	<b>15</b>
<b>II.3.2.1.</b>	<b>Zone de Brillouin</b>	<b>16</b>
<b>II.3.3.</b>	<b>Densités des états totale et partielle (DOS)</b>	<b>17</b>
<b>II.3.4.</b>	<b>Densité électronique</b>	<b>18</b>
<b>II.4.</b>	<b>Etude des propriétés optiques</b>	<b>19</b>
<b>II.4.1.</b>	<b>Fonction diélectrique</b>	<b>19</b>
<b>II.4.2.</b>	<b>Autres propriétés optiques</b>	<b>20</b>
<b>II.5.</b>	<b>Calculs des propriétés par la DFT+U</b>	<b>22</b>
<b>II.5.1.</b>	<b>Etude des propriétés structurales</b>	<b>22</b>
<b>II.5.2.</b>	<b>Propriétés électroniques</b>	<b>23</b>
<b>II.5.2.1.</b>	<b>Structure de bande</b>	<b>23</b>
<b>II.5.2.2.</b>	<b>Densité des états totale et partielle</b>	<b>24</b>
<b>II.5.2.3.</b>	<b>Densité de charge</b>	<b>25</b>
<b>II.5.3.</b>	<b>Propriétés optiques</b>	<b>25</b>
<b>II.5.3.1.</b>	<b>Fonction diélectrique</b>	<b>25</b>
<b>II.5.3.2.</b>	<b>Autres propriétés optiques</b>	<b>26</b>
<b>II.6.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>27</b>
	<b>Références bibliographiques</b>	<b>29</b>
	<b>Conclusion générale</b>	<b>30</b>



# **Introduction Générale**

Depuis la création de l'homme dans les époques précédentes, la science et la technologie évoluent constamment. On ne peut pas séparer une science d'une autre ou séparer une discipline d'une autre, puisque les sciences sont des maillons interconnectés qui forment la chaîne de l'univers, par exemple, nous ne pouvons pas étudier une réaction chimique en l'absence des lois de la physique ou de la logique des mathématiques.

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes des électrons et des noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac; le progrès dépend du développement des techniques approximées suffisamment précises. Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité (**DFT**) avec l'approximation de la densité locale (**LDA**) et l'approximation du gradient généralisé (**GGA**) ont joué un rôle important dans la physique de la matière condensée. Ces techniques de calcul des propriétés physico-chimiques sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés structurales, électroniques et optiques des systèmes les plus complexes. Ces techniques sont basées sur des simulations; ces derniers ont remplacé l'expérience, parfois coûteuse, inaccessible au laboratoire. Les méthodes Ab-initio (premier principe) utilisent seulement les constantes atomiques comme données pour la résolution de l'équation de **Schrödinger**. La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (**DFT**) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation **LDA** et **GGA**. Le formalisme de base de la **DFT** est basé sur le théorème de **Hohenberg-Kohn**. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe, implémenté dans le code de simulation wien2k.

Notre objectif est l'étude des propriétés du composé CuF avec le code wien2k. Donc, notre travail se compose de:

- Introduction générale.
- CHAPITRE I: Composé CuF et la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.
- CHAPITRE II: Calculs, résultats et discussion.
- Conclusion générale

**Chapitre I:**  
**Composé CuF et la théorie de la**  
**fonctionnelle de la densité DFT**

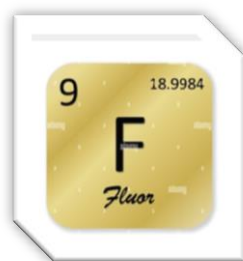
## **I.1. Introduction**

Parmi les nombreuses questions que nous nous sommes posées en faisant ce travail, il y avait: Qu'est-ce que le fluor et qu'est-ce que le cuivre en premier lieu? Et quelles sont leurs propriétés les plus importantes? Puis quelle est l'histoire du fluorure de cuivre? C'est-à-dire sa première apparition en tant qu'un composé chimique! Où ce dernier peut-il être utilisé? (ses applications). Après en avoir atteint une définition simplifiée qui inclut qu'il s'agit d'un composé solide cristallin, nous avons également abordé la réponse à c'est quoi les nanoparticules et quel sont ses applications ???

Toutes ces questions seront abordées et résolues dans ce chapitre.

## **I.2. Fluor: Définition et principales propriétés**

Le fluor est produit par électrolyse de l'acide fluorhydrique contenu dans le sel fondu anhydre HF à une température voisine de 100°C. Sa principale utilisation se situe dans l'industrie nucléaire lors de la synthèse de l'hexafluorure d'uranium, forme sous laquelle l'uranium est enrichi en son isotope fissile ( $U^{235}$ ) par diffusion gazeuse ou ultracentrifugation. Le fluor sert également à la synthèse de composés inorganiques tels que SF<sub>6</sub> (diélectrique), WF<sub>6</sub>, ClF<sub>3</sub> et IF<sub>5</sub> [1].



**Figure I.1:** Symbole chimique du fluor.

La chimie du fluor et de ses composés s'est considérablement développée et plusieurs traités ont été publiés récemment sur ce sujet. Le fluor ne fut isolé qu'en 1886 par **Henri MOISSAN** alors que les essais de classification périodique des éléments de MENDELEEV l'avaient déjà prévu en tête de la 7<sup>ème</sup> colonne et que son nom lui avait déjà été attribué. A la température ordinaire et à la pression atmosphérique, le fluor est un gaz incolore qui se liquéfie à -187°C et se solidifie à -223°C. Une concentration de seulement 0,8 milligramme par m<sup>3</sup> est toxique. Il est particulièrement dangereux de respirer des vapeurs même peu concentrées, sa haute toxicité entraînant des spasmes du larynx allant très rapidement jusqu'à l'asphyxie. Le fluor provoque au contact de la peau

de très graves brûlures occasionnées à la fois par l'effet thermique de la réaction et par la libération d'acide fluorhydrique. L'acide fluorhydrique pénètre très rapidement dans les tissus humains et sa fixation sur les os est définitive. En cas d'accident, de la rapidité des soins dépend souvent l'absence de lésions graves. Il en résulte que de sévères mesures de protection doivent être prises pour son emploi. Le fluor doit toujours être manipulé par un personnel qualifié et dans des locaux spécialement aménagés. Pour le personnel, les protections individuelles sont le port du masque et des gants et dans certains cas de vêtements de protection spéciaux. Le fluor commercial est livré comprimé dans des bouteilles en acier. Il est recommandé de ne pas brancher une telle bouteille directement à un appareillage d'essai lorsque les quantités de fluor utiles sont peu importantes. Il est préférable dans ce cas de passer par l'intermédiaire d'un dispositif de distribution pour introduire dans un récipient seulement la quantité nécessaire à l'expérience. Après chaque essai, l'excès de fluor doit être obligatoirement détruit et les appareillages soigneusement vidés. Le fluor est le plus électronégatif de tous les éléments. On le retrouve combiné à tous les corps y compris aux autres halogènes et des fluorures de gaz nobles ont même été récemment préparés. Tous les métaux sont en général attaqués par le fluor, la cinétique de la réaction étant essentiellement liée au caractère protecteur de la couche de fluorure formée à la surface du métal. On observe des réactions vives lorsque le fluorure formé est gazeux ou bien se vaporise par suite d'un échauffement dû à l'exothermicité de la réaction [2].

### **I.3. Cuivre: Définition et propriétés**

Premier métal travaillé par l'Homme, le cuivre pur présente une couleur rouge orangé fort appréciée en orfèvrerie et en bijouterie, d'où son appellation de «cuivre rouge». Métal ductile et malléable, il possède des conductivités électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés en électricité et en électronique, ainsi que dans le bâtiment et en construction navale pour sa résistance à la corrosion. Pour une grande part employé sans addition d'autres éléments, il rentre néanmoins dans la composition de nombreux alliages aux propriétés et emplois très diversifiés, dont le laiton (cuivre et zinc) est le plus important, souvent nommé de manière impropre «cuivre jaune». Citons également les bronzes (cuivre et étain), les cupro-aluminiums, les cupro-nickels, les cupro-chromes.

Le cuivre est extrait de minerais sulfurés (chalcopyrite, chalcosine) ou oxydés (cuprite, malachite) par pyro-métallurgie ou par hydrométallurgie, par voie sèche ou humide

même si cette dernière progresse ces derniers temps car considérée comme causant moins de dommages environnementaux.

Le recyclage, est favorisé par sa stabilité chimique, comme une des principales sources de cuivre car il peut être réutilisé à l'infini sans aucune altération ou perte de ses propriétés; l'énergie nécessaire à l'élaboration du cuivre à partir de ferraille ne représente que le quart de celle utilisée pour extraire ce métal du minerai. Notons que le remplacement de ce métal par d'autres substituts, notamment en électricité et dans les secteurs du bâtiment et des échangeurs thermiques s'est largement étendu et a fait diminuer son utilisation [3].

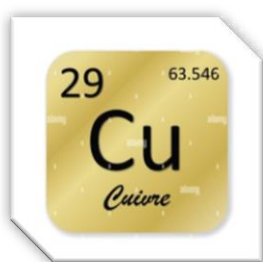


Figure I.2: Symbole chimique de cuivre.

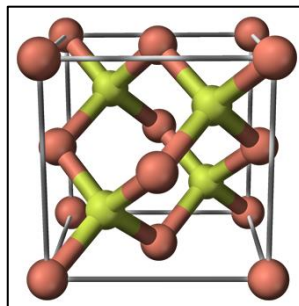
### I.4. Fluorure de cuivre: historique et définition

La fluoruration du cuivre par le fluor n'a fait l'objet que d'un nombre très restreint de publications, la plupart de celles-ci traitant de la cinétique de la réaction. La cinétique cuivre-fluor a été étudiée pour la première fois en 1958 par BROWN *et all.* et CRABTREE *et all.* à des températures inférieures à 300°C et pour des pressions de fluor variant entre 6 et 600Torr. Puis en 1961 par O'DONNEL et SPAKOWSKI qui ont étudié la cinétique de la réaction du fluor sur du cuivre très pur en feuille, à des températures comprises entre 425 et 600°C. Ils signalent la présence de cristaux rouges qu'ils attribuent au fluorure cuivreux CuF. En 1962, LUKIANYCHEV a étudié la cinétique de fluoruration du cuivre massif de pureté 99,9% de 300 à 530°C dans une atmosphère de fluor constamment renouvelée, en utilisant un appareillage entièrement en nickel [4].

Le **fluorure de cuivre (I)**, également appelé **monofluorure de cuivre** ou **fluorure cuivreux**, est un composé chimique de formule CuF. C'est un solide cristallin de structure zinc-blende (sphalérite) ZnS [5]. Aussi appelée blende ou zinc-blende, elle appartient à la famille des sulfures et est du système cristallin cubique [6].

**Tableau I.1 :** Caractéristiques du composé CuF.

Synonymes	Formule brute	Masse moléculaire	Masse volumique
<ul style="list-style-type: none"><li>• Monofluorure de cuivre.</li><li>• Fluorure de cuivre (I).</li><li>• Fluorure cuivreux.</li></ul>	CuF	$82.544 \cdot 10^3 \text{ g/mol}$	$7,100 \text{ kg/m}^3$



**Figure I.3:** Maille cristalline du fluorure de cuivre (I) (rose=Cu, vert=F).

## **I.5. Applications de fluorure de cuivre (I) CuF**

Après nos recherches, nous avons constaté que le composé mono-fluorure de cuivre est brièvement utilisé en cinq points:

- Utilisation d'étalons de cuivre avec du fluorure de cuivre comme support dans la détermination des traces d'impuretés dans l'argent, l'or et les métaux du platine. [7].
- Synthèse de nouveaux catalyseurs au cuivre, les complexes de 1<sup>ère</sup> génération à l'aide de système «CuF(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+Ligand», les avantages de ce système se trouvent dans sa simplicité et la facilité avec laquelle les composés sont manipulés [8].
- Catalyse en présence de divers précurseurs au cuivre, 2<sup>ème</sup> génération de catalyseurs: à partir de CuF(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.2MeOH comme précurseur [9].
- Dans le *Schizo-saccharomyces pombe* CuF est composé de modules fonctionnels de deux classes distinctes de facteurs de transcription métallo-régulateurs du cuivre [10].
- Fabrication d'électrodes PERGO@CuF/Cu-wire [11].

## I.6. Nanopoudres (nanoparticules)

### I.6.1. Norme ISO TS/27687

Une nanoparticule est définie par la norme ISO TS/27687 comme étant un nano-objet dont les trois dimensions sont à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire une particule dont le diamètre nominal est inférieur à 100nm environ. Une autre définition, plus large, qualifie de <nanoparticule> un assemblage d'atomes dont au moins une des dimensions se situe à l'échelle nanométrique (ISO, 2008).

### I.6.2. Définition de l'Union Européenne 2011/696/UE

Un nanomatériau est un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50% des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1nm et 100nm. Dans des cas spécifiques, Lorsque cela se justifie pour des raisons tenant à la protection de l'environnement, à la santé publique, à la sécurité ou à la compétitivité, le seuil de 50% fixé pour la répartition numérique par taille peut être remplacé par un seuil compris entre 1% et 50% (union européenne, 2011) [12].

### I.6.3. Application des nanoparticules

Les nanoparticules ont des applications larges dans des champs indifférents comme le montre la figure I.3 [13].

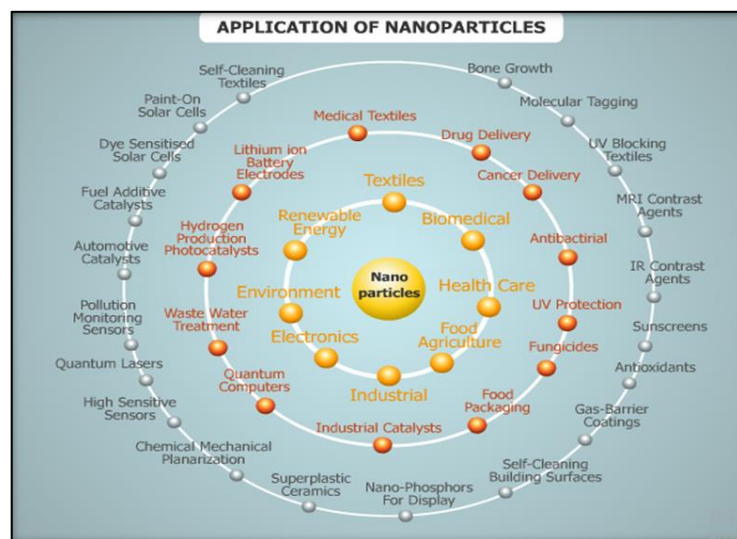


Figure I.4: Applications de nanoparticules [13].

## **I.7. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**

### **I.7.1. Introduction**

La compréhension des différentes propriétés physiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons en interaction entre eux et avec les ions. Le calcul de ses propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. L'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiquement insoluble. Plusieurs approximations ont été faites pour pallier à cette situation difficile. Une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn [14]. La DFT est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides, nous l'utiliserons par conséquent dans cette étude.

### **I.7.2. Équation de Schrödinger**

Le calcul de l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est obtenu dans le cas général par la résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires:

$$\mathbf{H}y = Ey \quad (\text{I.1})$$

Avec H l'Hamiltonien, y une fonction d'onde décrivant l'état du système et E son énergié totale.

Généralement, l'Hamiltonien H est donné par:

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_N + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{eN} + \mathbf{V}_{NN} \quad (\text{I.2})$$

Avec  $T_e$  l'énergie cinétique des électrons,  $T_N$  l'énergie cinétique des noyaux,  $V_{ee}$  l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons,  $V_{eN}$  l'énergie potentielle d'interaction entre électrons-noyaux et  $V_{NN}$  l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

D'où on peut écrire:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (\text{I.3})$$

Avec:  $m_i$  la masse de l'électron i,  $M_\alpha$  la masse du noyau  $\alpha$  et  $Z_\alpha$  sa charge.

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (I-1) n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes. Dans tous les autres cas (systèmes poly-électroniques), il faut faire recours à des approximations, en particulier à celle de Born-Oppenheimer.

### **I.7.3. Approximation de Born-Oppenheimer**

L'équation (I.3) est si complexe qu'elle peut être résolue analytiquement, telle qu'elle a été simplifiée, en 1927 à partir de Max Bourne et Robert Oppenheimer, qui ont proposé une solution approximative pour simplifier l'équation de Schrödinger, cela dépend. Arrondir la séparation du mouvement des électrons des noyaux, qui prend en compte le grand déséquilibre entre la masse électrons et une masse de noyaux, car la masse d'électrons est beaucoup plus faible que la masse du noyau tandis que la vitesse Les électrons sont beaucoup plus grands que la vitesse du noyau [15] de sorte que l'énergie cinétique des noyaux est inexistante ( $T_n=0$ ) Et l'énergie de réaction d'un noyau fixe noyau  $v_{nm}=cte$

C'est-à-dire que le hamiltonien total de la phrase composée d'un hamiltonien électronique et d'un hamiltonien nucléaire devient :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_e \quad (I.4)$$

He Le hamiltonien représente les électrons.

Ainsi, l'équation électronique de Schrödinger devient :

$$H_e(\mathbf{r}, R) = E\psi(\mathbf{r}, R) \quad (I.5)$$

À ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (I.5) dont les premières sont celles de Hartree [16] et Hartree-Fock [8] basées sur l'hypothèse des électrons libres (individuels) interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

### **I.7.4. Théorèmes de la DFT**

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre-elles, sont exprimées en fonction de la densité électronique. Historiquement, les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas [18] et Fermi [19] en 1927. Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964 [14] qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

### **I.7.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn (HK)**

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (HK). Dans le premier théorème, les auteurs ont montré que l'énergie totale  $E$  d'un système à  $N$  électrons dans son état fondamental en présence d'un potentiel externe  $V_{\text{ext}}$  peut être déterminée uniquement par sa densité électronique [20].

### **I.7.4.2. Equations de Kohn et Sham (KS)**

En 1965 Kohn et Sham (KS) proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces auteurs ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $V_R$  et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif  $V_{\text{eff}}$ . Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie [21].

## **I.7.5. Fonctionnelles d'échange et de corrélation**

La résolution des équations de Kohn et Sham n'est possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation. Les approximations les plus utilisées sont: l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [22].

### **I.7.5.1. Approximation de la densité locale (LDA)**

La densité de position approximative est une convergence du système d'électrons homogène en tant que thématique homogène [23], de sorte que l'énergie d'échange-corrélation dans cette approximation est donnée par:

$$E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}(\rho) = \int \varepsilon_{\text{XC}}(\rho) \rho(\vec{r}) d\vec{r}^3 \quad (\text{I.6})$$

L'arrondi de la LDA est considéré  $\varepsilon_{\text{XC}}$ . L'énergie totale est divisée en deux parties de sorte que:

$$(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho)$$

La contribution de l'énergie d'échange d'électrons à cette approximation est donnée à la gomme de Drake [24]:

$$\rho^{1/3} = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{4\pi^2} \right)^{1/3} \frac{1}{r_s} \quad (\text{I.7})$$

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{I.8})$$

$r_s$  Rayon de Fiegnier-Seitz [25] (Rayon de la boule contenant l'électron).

Contribution des rangs pour la haute densité donnée par le papyrus et le gingembre [26]:

$$\varepsilon_c(\rho) = C_0 \ln(r_s) - C_1 + C_2 r_s \ln(r_s) - C_3 r_s^3 \quad (\text{I.9})$$

Avec:

$$C_0 = 0.0031091, \quad C_1 = 0.046644, \quad C_2 = 0.00664, \quad C_3 = 0.01043.$$

Contribution de l'association pour la faible densité donnée par Fosco, Wilk et Naseer [27]:

$$\varepsilon_c(\rho) = -\frac{d_0}{r_s} + \frac{d_1}{r_s^{3/2}} + \dots \quad (\text{I.10})$$

### **I.7.5.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)**

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA. Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  mais aussi de son gradient  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Elle s'écrit comme suit [28]:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{I.11})$$

La GGA est donnée pour différentes paramétrisations parmi elles celle de Perdew et ses collaborateurs [29, 30].

### **I.7.5.3. Approximation du gradient généralisé (GGA-PBE-SOL)**

Les approximations de gradient généralisées modernes populaires sont biaisées lors de la description des énergies de l'atome libre. La restauration du gradient des premiers principes pour l'échange sur une large gamme de gradients de densité élimine ce biais. Perdew et al. ont introduit une approximation de gradient généralisé de Perdew -Burke- Ernzerof qui améliore les propriétés d'équilibre des solides densément compactés et de leurs surfaces [31].

### **I.7.5.4. Potentiel Becke-Johnson modifié (mBJ)**

Blaha-Tran [29] 2009, a présenté une thèse sur une version éditée de la médaille de Becke Johnson. Prouver sa rapidité d'efficacité pour les méthodes de compte les plus fréquemment utilisées LDA [23] et GGA [28] et c'est pour calcul de l'écart d'énergie avec un changement de latence par Becke et Johnson comme suit:

$$v_{x;\sigma}^{mBJ}(\mathbf{r}) = cv_{x;\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad (\text{I.12})$$

Où:

$$\rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2 \quad \text{Densité électronique.}$$

$$t_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}|^2 \quad \text{Densité d'énergie cinétique.}$$

$$cV_{x;\sigma}^{\text{BR}} \quad \text{Latence pour Becke-Rousse}$$

Nous soulignons que si nous choisissons  $c=1$  pour la médaille Becke-Johnson [30], cette constante choisie se rapporte par écrit à la racine carrée moyenne de la  $\frac{|\nabla_{\rho}(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})}$ .

Pour la forme  $c$  proposée comme suit:

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \frac{|\nabla_{\rho}(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})} d^3 r \right)^{1/2} \quad \text{(I.13)}$$

$\alpha, \beta$  Constantes;  $V_{\text{cell}}$  la taille de la cellule raciste du système.

## Références bibliographiques

- [1]: F. NICOLAST. *Fluor*, Techniques de l'ingénieur, Réf. j6325.  
<https://doi.org/10.51257/a-v1-j6325>
- [2]: J. GILLARDEAU, Rapport CEA-R3212, Novembre 1967, *Contribution à l'étude de la fluoruration du cuivre*, Centre d'études nucléaires, Service de documentation du commissariat à l'énergie atomique, p. 11,12, 13.
- [3]: M. LEBIENVENU, *Cuivre: Définition et propriétés*, Techniques de l'ingénieur, Réf. m2452v1, 1983.
- [4]: L-M. VINCENT, *La corrosion du cuivre par le trifluorure de chlore: L'électro transport dans les métaux*, thèse doctorat, 1965, France, page 11, 12, 13, Rapport CEA-R2790, Novembre 1967, Contribution à l'étude de la fluoruration du cuivre.- Saclay (Essonne), Centre d'études nucléaires, Service de documentation du Commissariat à l'énergie atomique.
- [5]: D.R. Lide, *Handbook of chemistry and physics*, Boca Raton, CRC, 16 juin 2008, 89éd., 2736 (ISBN 978-1-4200-6679-1 et 1-4200-6679-X), p. 9-50.  
[https://wikimonde.com/article/Fluorure\\_de\\_cuivre%28I%29](https://wikimonde.com/article/Fluorure_de_cuivre%28I%29)
- [6]: P. Bédard, *Clef d'identification des minéraux communs*, 2009, (revision 2013).  
<https://cours.polymtl.ca/PBedard/g1q1100/mineraux/sphalerite/sphalerite.html>
- [7]: P. Tymchuk, E.C. Goodhue, D.S. Russell, *Chimie appliquée*, Conseil national de recherches du Canada Ottawa, Centre d'information technique de la défense, 1969.  
[https://books.google.dz/books/about/The\\_Use\\_of\\_Copper\\_Standards\\_with\\_Copper.html?hl=fr&id=z6CuNwAACAAJ&redir\\_esc=y](https://books.google.dz/books/about/The_Use_of_Copper_Standards_with_Copper.html?hl=fr&id=z6CuNwAACAAJ&redir_esc=y)
- [8]: T. Hermant, *Catalyse de réactions conjuguées par les complexes de cuivre (I): méthodologies et applications*. Prom.: Riant, Olivier, p. 206.
- [9]: Louvain-la-Neuve, *Hydrosilylation asymétrique de cétones catalysée par des complexes chiraux du cuivre*, Juin 2007, p. 347.
- [10]: JILJ JOURNAL DE BIOLOGIQUE CHEMISTRIE Vol. 278, n° 16, numéro du 18 avril, p. 14565–14577, 2003. Société américaine de biochimie et de biologie moléculaire, Inc.
- [11]: *Nanostructure materials for energy related applications*, p. 63.
- [12]: O. KHERIFI, *Étude des propriétés physico-chimiques des nanopoudres de ZnO:Al synthétisées par le procédé Sol-Gel*, mémoire de master académique, université Mohamed BOUDIAF - M'Sila, 2017-2018, p. 10.

- [13]: M. GUERRICHA et S. SELMANE, *La synthèse verte des nanoparticules métallique de cuivre CuO par l'extrait Moringa*, mémoire de master académique, université Echahid HAMMA Lakhdar - El Oued, 2017-2018, p. 17.
- [14]: P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B136 (1969) 864.
- [15]: M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927) 457.
- [16]: D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24 (1928) 89.
- [17]: V. Fock, Z. Phys. 61 (1930) 126; 62 (1930) 795.
- [18]: L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. 23 (1927) 542.
- [19]: E.Z. Fermi, Phys. 48 (1928) 73
- [20]: J.L. Shay, B. Tell, H.M. Kasper, L.M. Schiavone, Phys. Rev. B5 (1972) 5003.
- [21]: J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B46 (1992) 6671
- [22]: W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [23]: J.P. Perdew, W. Wang, Phys. Rev. B45 (13) (1992) 244; P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Tricky, Chem. Phys. Lett. 59 (1990) 399.
- [24]: P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc. 26 (1930) 376.
- [25]: E. Wigner, Phys. Rev. 46 (1934) 1002.
- [26]: J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B23 (1981) 5048.
- [27]: s.h. vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200.
- [28]: D. Langreth, J. Perdew, Phys. Rev. B21 (1980) 5469.
- [29]: F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [30]: A.D. Becke, E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124 (2006) 221101
- [31]: J.C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 846

## **Chapitre II: calculs , résultats et discussion**

## II.1. Introduction

Dans ce dernière chapitre nous présentons nos résultats obtenue par le calcule ab-initio des propriétés structurales; électroniques; et optique de fluorure de cuivre CuF par l'utilisation la méthode FP-LAPW implémenté dans le cadre de code WIEN2K en utilisant les deux variantes de la DFT et la DFT+U.

Dans le but d'avoir une valeur de la la bande interdite (gap) plus exact nous avons associé la méthode de TB-mBJ (potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran et Blaha). Cette dernière s'avère plus précise dans l'estimation du gap pour les matériaux contenant des métaux dans leur structure.

## II.2. Détails de calculs

Le tableau ci-dessous représente les données d'entrée concernant le composé CuF.

**Tableau II.1:** Données relatives au composé CuF.

Composé	Classe	Groupe d'espace	RK <sub>max</sub>	RMT (bohr)	Kpoint
CuF	cubique	F-43m (N°216)	7	Cu: 2.0 F: 1.2	15*15*15 (120 point)

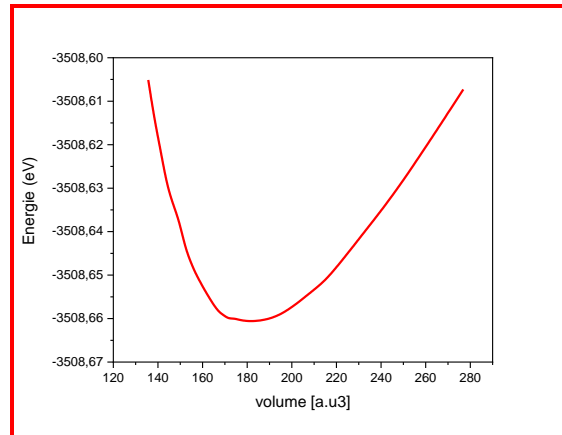
## II.3. Calculs des propriétés par la DFT

### II.3.1. Propriétés électroniques

Le but du calcul des propriétés électronique d'un matériau réside dans le fait qu'elles permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les atomes.

Les propriétés structurales de l'état fondamental du CuF sont évaluées par optimisation du volume. Les résultats qui comparants le paramètre de maille par rapport à celui de l'expérimentale avec l'approximation WC-GGA.

La courbe représente la variation l'énergie totale du système du matériau CuF en fonction du volume de la maille élémentaire, nous citons les résultats obtenus avec la GGA: **a=8.39682Å**.



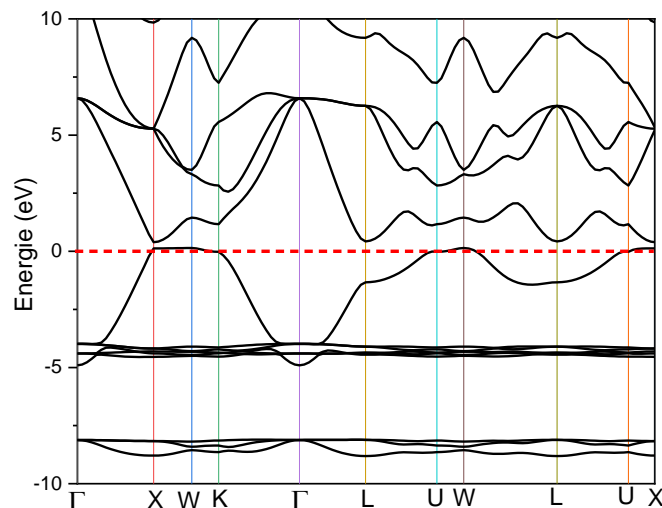
**Figure II.1:** Variation de l'énergie en fonction du volume de maille du CuF ( $\text{u.a}^3$ ) obtenue par l'approximation WC-GGA et la DFT.

### II.3.2. Structure de bandes

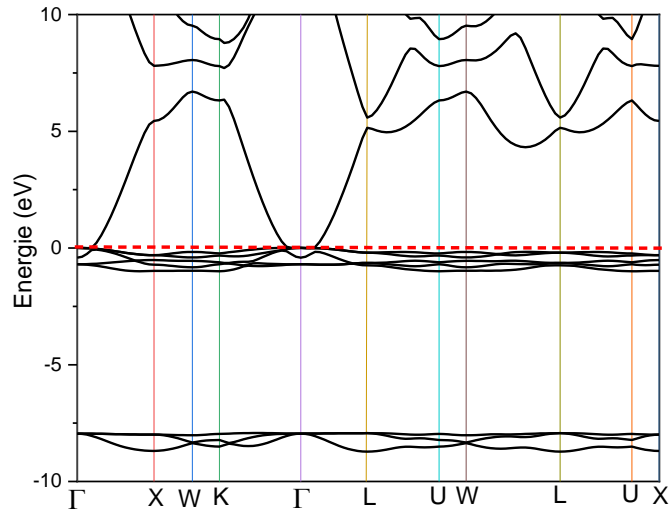
Nous reportons dans la figure l'énergie de structure de bande calculé au point de haute symétrie dans la zone de Brillouin (BZ) en utilisant l'approximation WC-GGA sans et avec le potentiel TB-mBJ.

Nous reportons dans le tableau II.2 les valeurs du gap calculé par l'approximation WC-GGA.

La valeur calculée de la bande interdite de CuF correspond à la différence d'énergie aux points de haute symétrie dans la 1<sup>ière</sup> zone de Brillouin.



**Figure II.2.a:** Structure de bandes de CuF par l'approximation WC-GGA et la DFT sans TB-mBJ.



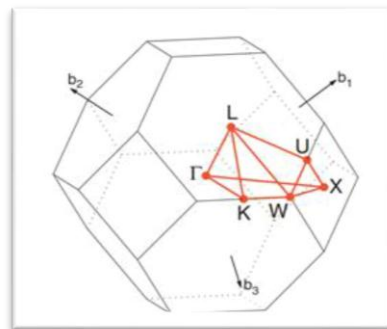
**Figure II.2.b:** Structure de bandes de CuF par l'approximation WC-GGA et la DFT avec TB-mBJ.

**Tableau II.2:** Valeurs de la bande interdite calculés pour CuF par l'approximation WC-GGA.

Approximation	Gap (eV)	
	sans TB-mBJ	avec TB-mBJ
WC-GGA	0.01838 (~0.02)	0.00036 (~0)

**II.3.2.1. Zone de Brillouin**

Dans les systèmes périodiques, l'énergie d'une bande varie en fonction de  $k$ . Les *minima* et *maxima* énergétiques de chaque bande se trouvent généralement sur les points et les axes de haute symétrie du réseau réciproque. La structure de bandes électroniques est obtenue en reliant pour chaque point  $k$  la valeur propre associée à une bande donnée. La distance séparant les différents points  $k$ . La figure II.3 montre la zone de Brillouin liée à la structure cubique simple, avec les points  $k$  de haute symétrie, utilisées dans les calculs de structure bande exécutés dans la présente étude.



**Figure II.3:** Zone de Brillouin du groupe FCC ( $\Gamma$ \_X\_W\_K\_ $\Gamma$ \_L\_U\_W\_K/U\_X).

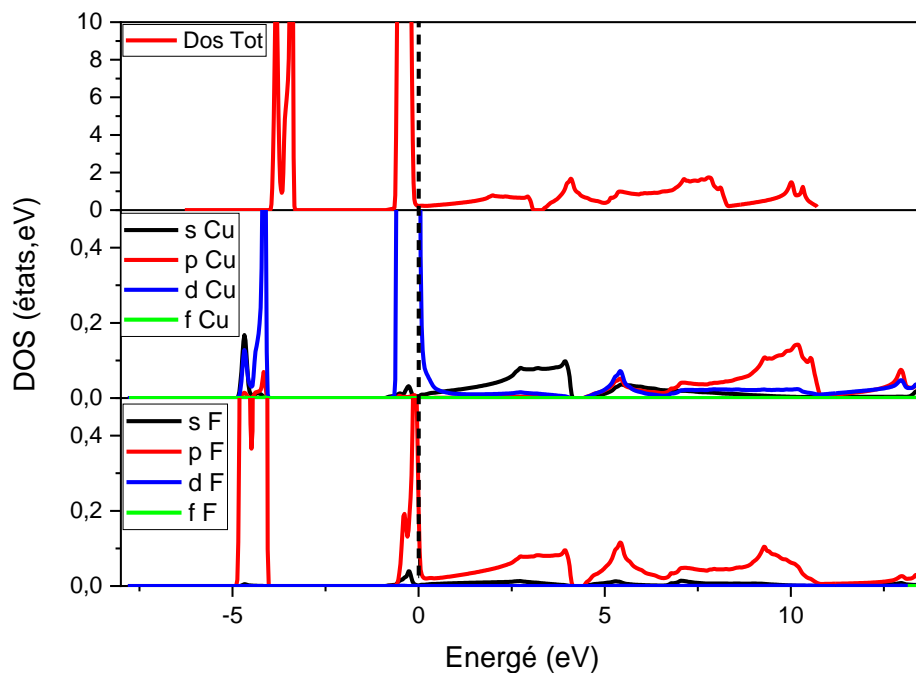
Elle est de  $E_g=0.02\text{eV}$  (gap direct au point x), la méthode du potentiel Becke-Johnson modifié (TB-mBJ) proposée par Tran et Blaha, a été aussi employée et il n'y a pas de gap  $E_g=0\text{ eV}$ .

### II.3.3. Densités des états totale et partielle (DOS)

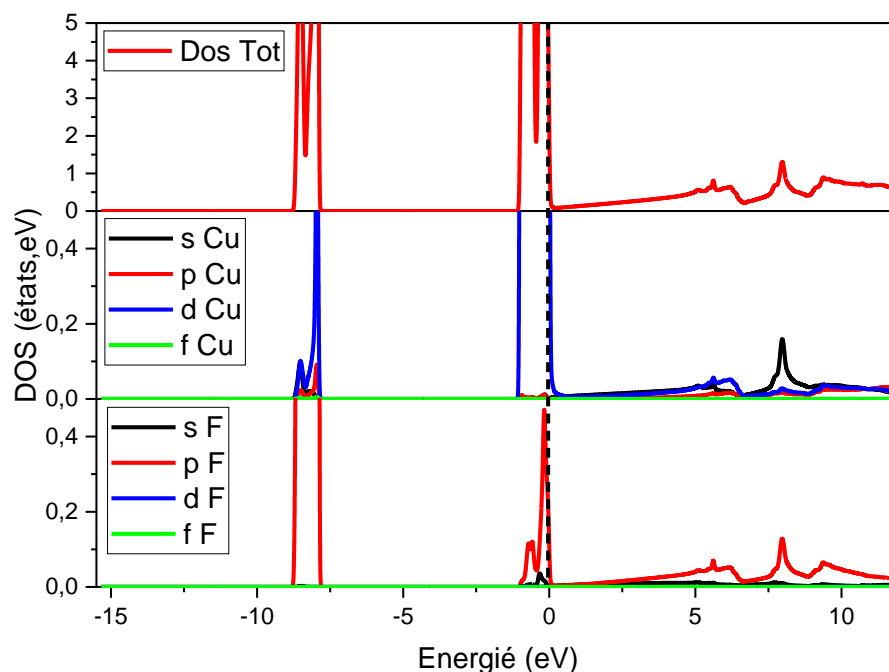
La densité d'états électroniques (DOS) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes qui nous renseignent sur le comportement et le caractère électronique du système.

La densité d'états électronique DOS quantifie le nombre d'états quantiques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Et est une grandeur physique importante grâce aux informations qu'elle peut nous fournir comme l'énergie électronique total du solide, la position du niveaux de fermi, la nature des liaisons chimiques, le taux d'occupation de chaque état électronique et le transfert de charge entre les orbitales et les atomes [2].

Les figures suivantes (II.4) représentent la densité d'états totale et partielle du composé CuF avec l'approximation WC-GGA sans et avec TB-mBJ.



**Figure II.4.a:** Densités des états (DOS) totales et partielles du composé Cu F en utilisant la WC-GGA sans TB-mBJ.



**Figure II.4.b:** Densités des états (DOS) totales et partielles du composé Cu F en utilisant la WC-GGA avec TB-mBJ.

Après le traçage de la densité d'états totale et partielle calculé pour le CuF avec le WC-GGA, on remarque que les états de valence qui se situent dans l'intervalle  $[-5; -3.5]$  bande intense dans la bande de valence (BV) sont dus aux contributions d'états d-Cu avec un petit pic de l'orbitale de s-Cu et l'orbitale p-F cette partie est responsable de la liaison covalente.

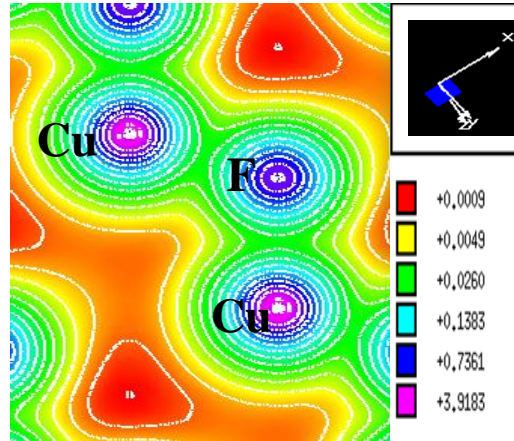
Pour la bande de conduction (BC) nous remarquons une faible contribution de l'état s-F et s-Cu dans l'intervalle  $[0; 4]$  et dans l'intervalle  $[4, 11]$ .

### II.3.4. Densité électronique

La densité électronique c'est une mesure de la probabilité de trouver un électron dans une région donné de l'espace autour d'un noyau atomique au sein de structure moléculaires plus la concentration en un point donné est élevée plus la densité électronique et élevée .il se distinguera du milieu environnant et présentera certain propriétés qui expliquent la réaction chimique .une excellente façon de représenter un tel concept est de dessiner une carte de tension.

Dans la carte de la tension on peut observer une échelle composé des couleurs de l'arc-en-ciel: rouge pour indiquer la région avec la plus grand densité d'électrons, et ou les couleurs jaune et vert indiquant une diminution de la densité électronique, et la couleur bleu pour la région pauvre en électron.

La densité électronique est plus que de la chimie, elle est de la nature physique car les électrons ne restent pas immobiles mais se déplacent plutôt d'un côté à l'autre pour former des champs électriques. Du composé CuF on a dessiné sa structure par le calcul de la densité de charge et nous obtenons le résultat suivant:



**Figure II.5:** Densité de charge calculée dans un plan contenant les atomes Cu et F avec WC-GGA.

On souligne les remarques suivantes:

- Autour des atomes Cu et F, les contours sont déformés, impliquant ainsi un caractère covalent pour la liaison Cu-F.
- Les résultats obtenus de l'analyse des densités de charge sont en bon accord avec ceux dégagés des densités d'états

## II.4. Etude des propriétés optiques

Les propriétés optiques linéaires dans les solides peuvent être décrites par la fonction diélectrique constituée de deux parties réelle et imaginaire tel que:

$$\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\varepsilon}_i(\boldsymbol{\omega}) + i\boldsymbol{\varepsilon}_r(\boldsymbol{\omega}) \quad \text{II.1}$$

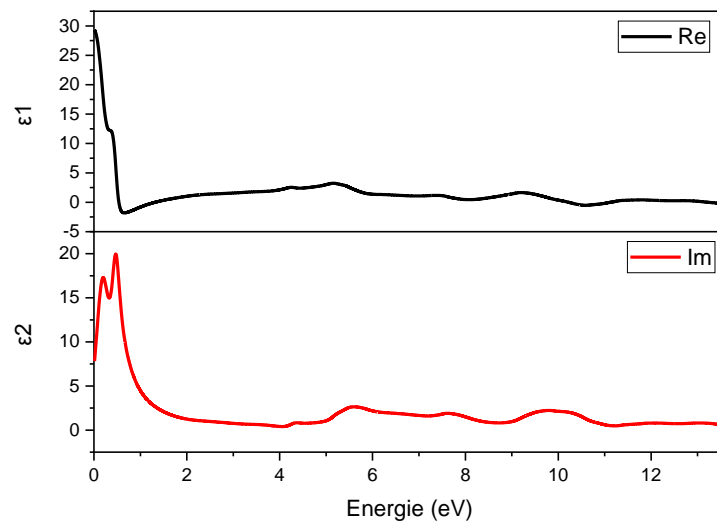
La connaissance des deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet de calculer d'autres propriétés optiques comme l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , la perte d'énergie  $L(\omega)$ , le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  et la réflectivité  $R(\omega)$  [1].

Les spectres optiques dépendent fortement du nombre de points  $k$ . Dans ce calcul on utilise une maille dense composée de 640 points- $k$ . ( $28 \times 28 \times 28$ ).

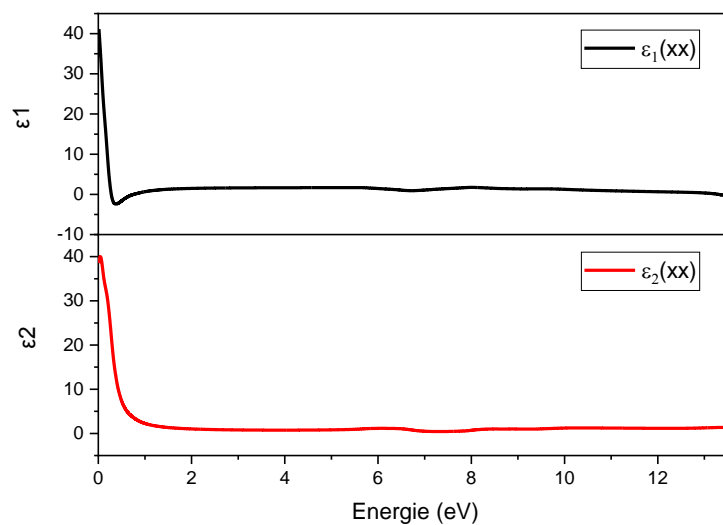
### II.4.1. Fonction diélectrique

La première étape dans le calcul des propriétés optiques est le calcul de la fonction diélectrique dans ses deux parties réelle et imaginaire. Les résultats de ces calculs en utilisant l'approximation WC-GGA avec la TB-mBJ sont groupés dans les figures II.6, a et b.

Le pic dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique correspond aux transitions électroniques entre (BV) et (BC). Ces transitions sont localisées aux alentours du niveau de Fermie ( $E_f=0\text{eV}$ ) et ceci est en bon accord avec les résultats de calcul de la densité des états.



**Figure II.6.a:** Parties imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  et réelle  $\epsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique pour le composé CuF par l'approximation WC-GGA sans TB-mBJ.



**Figure II.6.b:** Parties imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  et réelle  $\epsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique pour le composé CuF par l'approximation WC-GGA avec TB-mBJ.

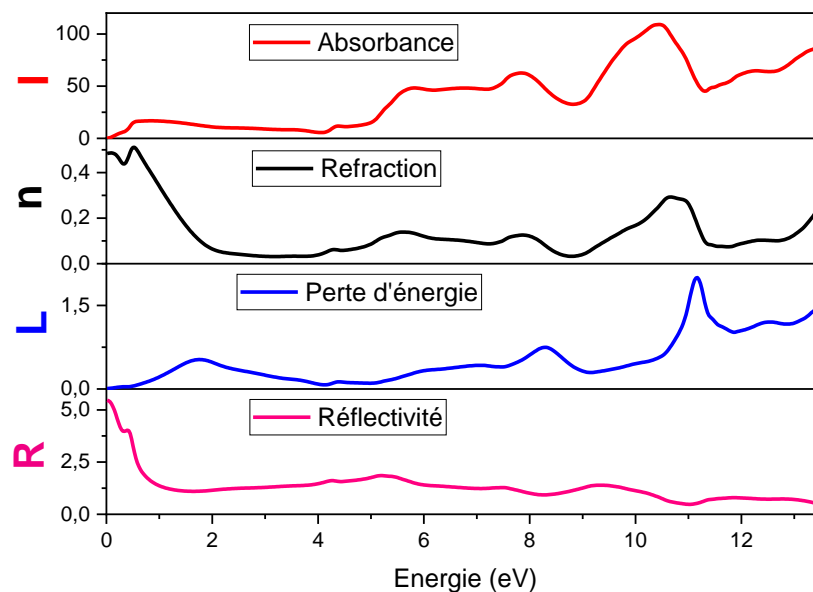
### II.4.2. Autres propriétés optiques

Toutes les propriétés suivantes peuvent être calculées à partir des deux parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique:

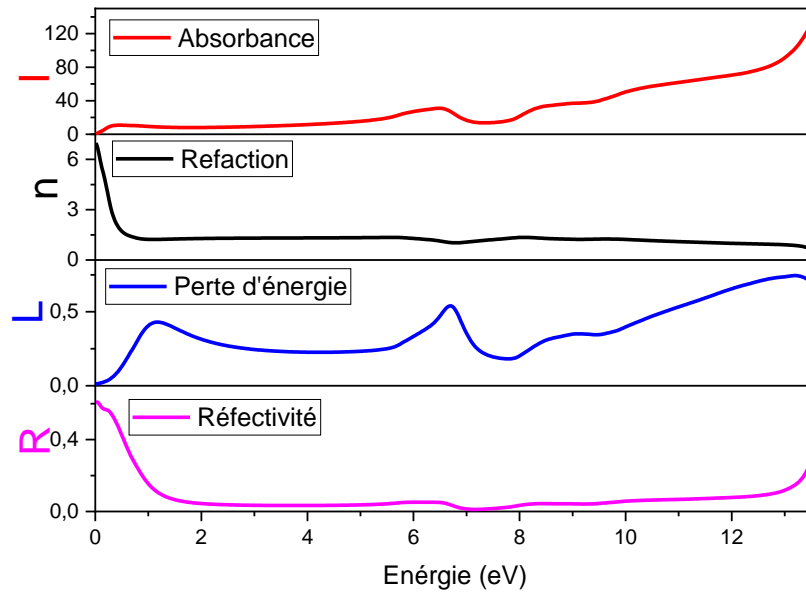
- Absorption  $I(\omega)$ : pour l'estimation **du gap optique**.
- Réflectivité  $R(\omega)$ .
- Perte d'énergie «energy loss»  $L(\omega)$ : décrit l'énergie d'un électron accéléré qui traverse le cristal.
- Indice de réfraction  $n(\omega)$ .

Les résultats des calculs obtenus sont illustrés dans la figure II.7, a et b.

Nous remarquons du graphe de l'absorbance que le gap optique est très faible et presque nul et que la TB-mBJ n'a pas apporté grand-chose pour notre composé le CuF. Ceci est complètement contraire aux autres analogues CuX (X=Br, Cl, I) où les composés sont considérés comme semi-conducteurs et où la TB-mBJ a considérablement améliorée la valeur du gap à comparer avec les valeurs expérimentales [3-5].



**Figure II.7.b:** Propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident (eV): coefficient d'absorption  $I(\omega)$  ( $\times 10^4$ ), réflectivité  $R(\omega)$ , perte d'énergie  $L(\omega)$  et indice de réfraction  $n(\omega)$  avec WC-GGA et sans TB-mBJ.



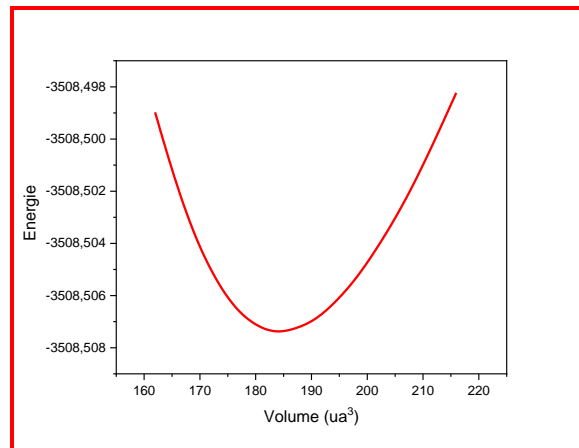
**Figure II.7.b:** Propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident (eV): coefficient d'absorption  $I(\omega)$  ( $\times 10^4$ ), réflectivité  $R(\omega)$ , perte d'énergie  $L(\omega)$  et indice de réfraction  $n(\omega)$  avec WC-GGA et avec TB-mBJ.

## II.5. Calculs des propriétés avec DFT+U

Cette méthode c'est une correction de la méthode WC-GGA par ajout d'un coefficient de correction, c'est l'Hubbard symbolisé par U pour augmenter (améliore) la valeur du gap précisément et les propriétés linéaires généralement. Les résultats obtenus après correction avec le coefficient U sont illustrés ci-dessous.

### II.5.1. Etude des propriétés structurales

Contrairement à la DFT conventionnelle, l'implémentation du paramètre Hubbard-U dans les travaux d'optimisation a marqué une différence significative dans la constante de réseau. Cependant, l'implémentation de GGA+U, Cu produit systématiquement une constante de réseau plus petite que GGA (figure II.8). Les travaux ultérieurs abouti à une meilleure constante de réseau mais toujours avec un motif réducteur lors de l'augmentation de la valeur  $U_{p,F}$ . L'auteur a suggéré que la réduction de la constante de réseau est causée par la localisation de l'état d qui attire d'avantage l'électron vers le noyau [7,8].



**Fig.II.8:** Variation de l'énergie totale en fonction du volume de maille par l'approximation WC-GGA.

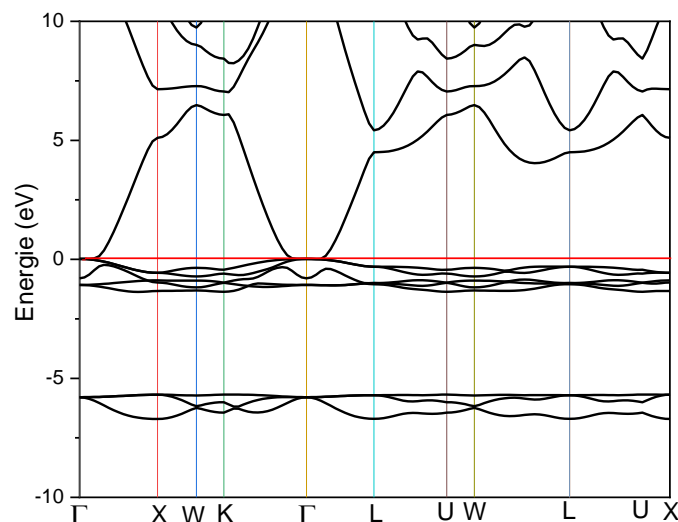
## II.5.2. Propriétés électroniques

### II.5.2.1. Structure de bande

Le calcul de la structure de bande a été effectué avec la méthode WC-GGA+U sans et avec TB-mBJ. Les résultats obtenus sont ornés dans la figure II.9.

Les valeurs du gap électronique extraites de la figure II.9 sont regroupées dans le tableau II.2.

Nous remarquons que la correction Hubbard U a légèrement amélioré la valeur du gap avec la TB-mBJ, néanmoins il reste toujours faible et confère à notre matériau le caractère conducteur.



**Figure II.9.a:** Structure de bandes de CuF sans TB-mBJ par WC-GGA+U.

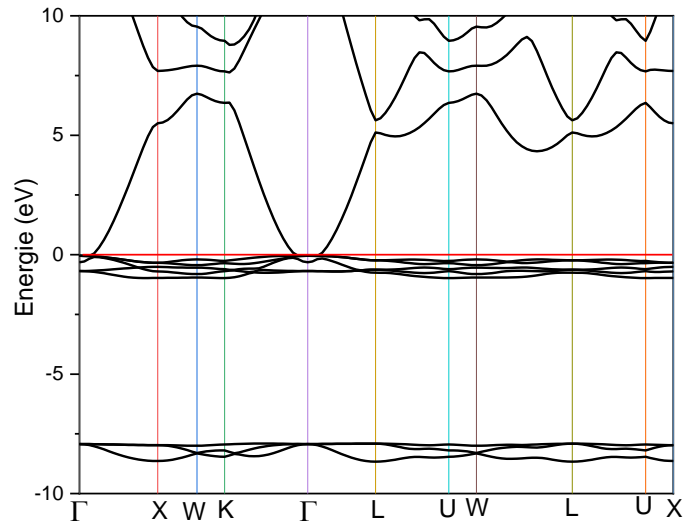


Figure II.9.b: Structure de bandes de CuF avec TB-mBJ par WC-GGA+U.

Tableau II.2: Résultats de calculs des structures de bandes de CuF par WC-GGA avec et sans TB-mBJ.

Gap (eV)	Sans TB-mBJ	Avec TB-mBJ
CuF	0.00071 (~0)	0.09058 (~0.1)

### II.5.2.2. Densité des états totale et partielle

Le calcul de la densité des états totale et partielle a conduit aux résultats illustrés dans la figure II.10 (a et b).

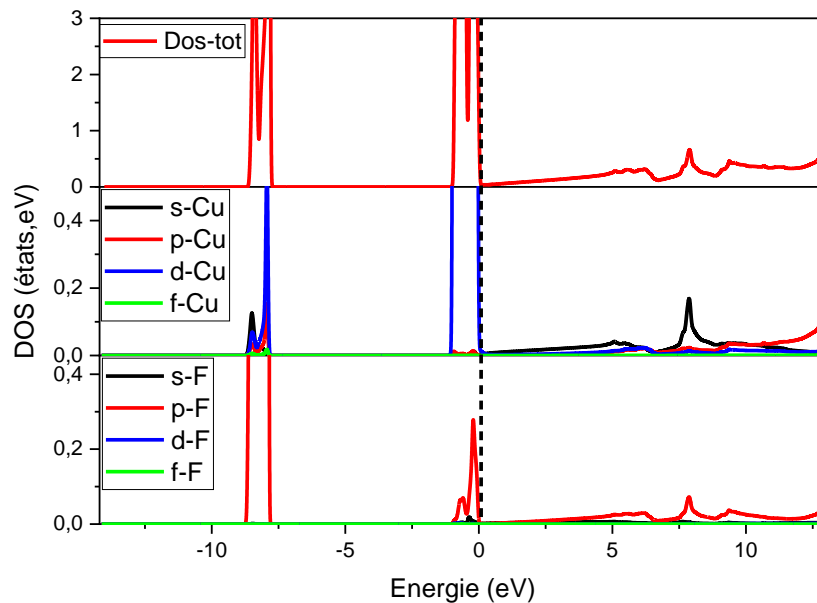
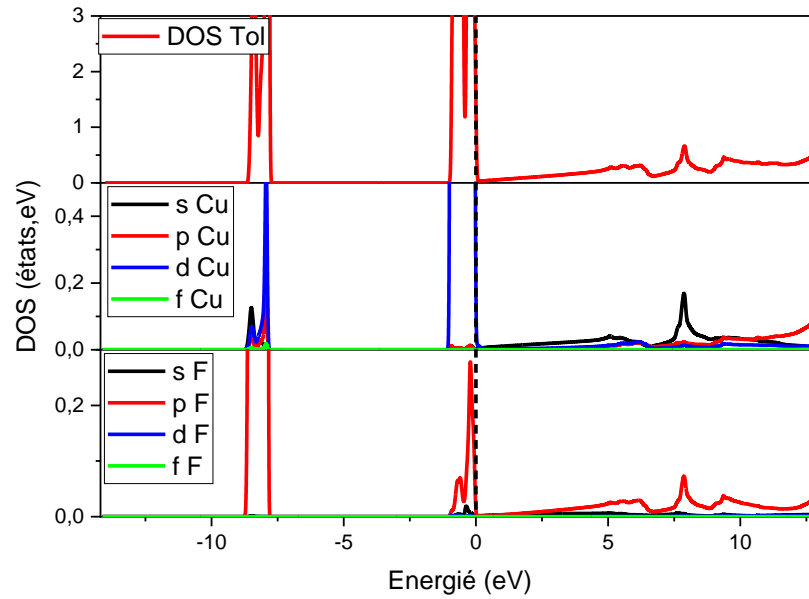


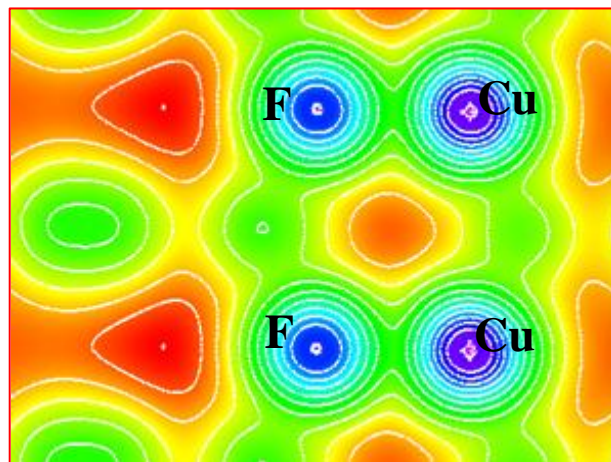
Figure II.10.a: Densité d'états totale et partielle de CuF par WC-GGA+U sans TB-mBJ.



**Figure II.10.b:** Densité d'états totale et partielle de CuF par WC-GGA+U avec TB-mBJ.

### II.5.2.3. Densité de charge

Nous avons calculé la densité de charge pour le système CuF avec la méthode WC-GGA+U et les résultats sont exprimés dans la figure II.11.

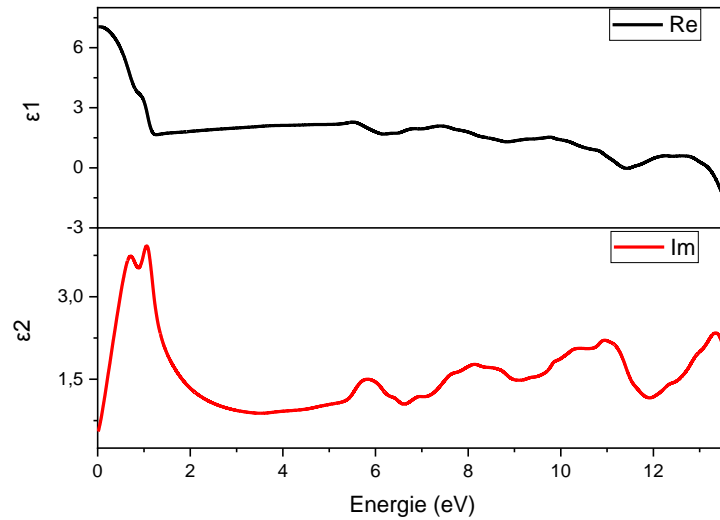


**Figure II.11:** Densité de charge calculée dans un plans contenant les atomes Cu et F par la méthode WC-GGA+U.

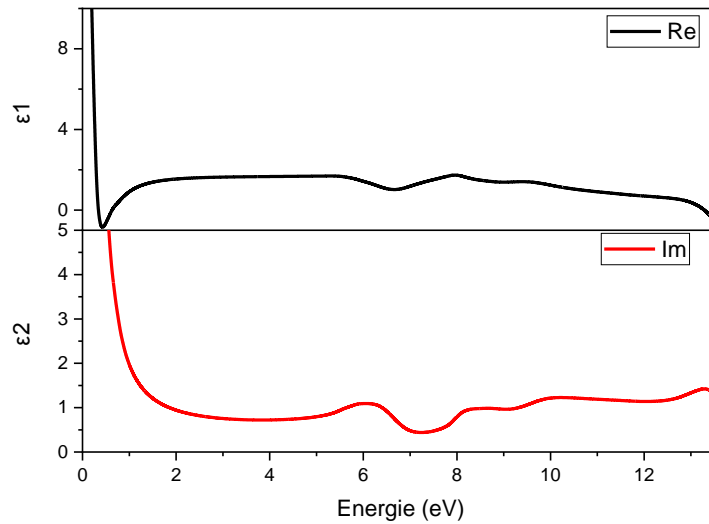
## II.4.2. Propriétés optiques

### II.4.2.1. Fonction diélectrique

La figure II.12 reflète le résultat de calcul de la fonction diélectrique par WC-GGA+U avec et sans TB-mBJ.



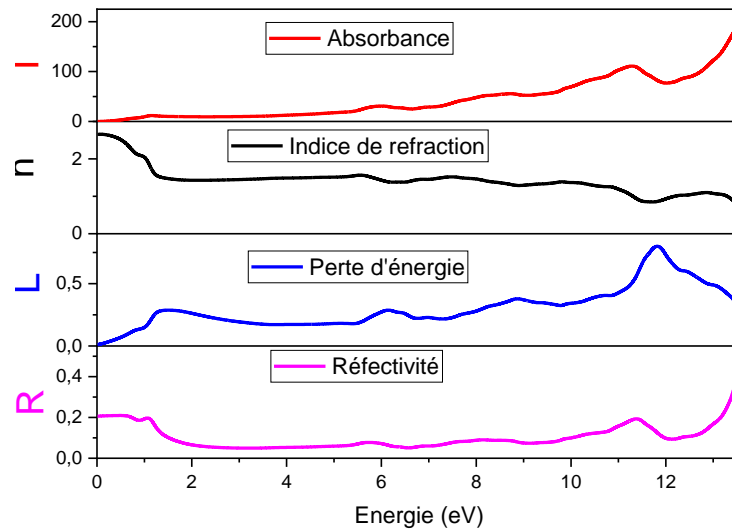
**Figure II.12.a:** Parties imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  et réelle  $\epsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique pour le composé CuF par WC-GGA+U sans TB-mBJ.



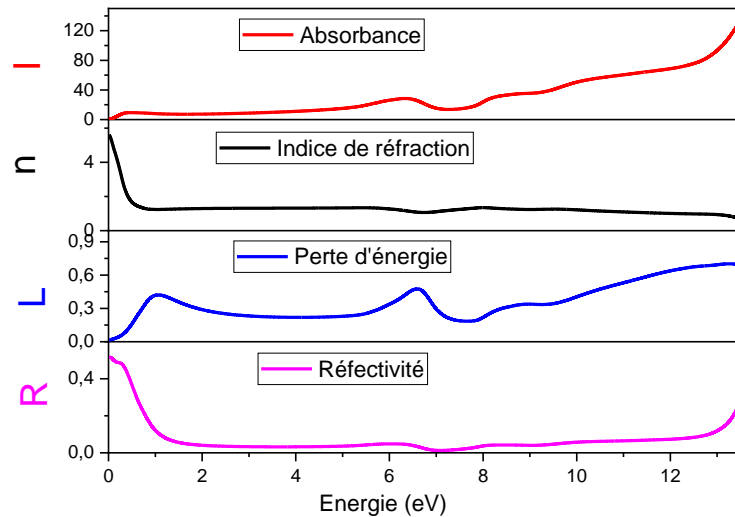
**Figure II.12.b:** Parties imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  et réelle  $\epsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique pour le composé CuF par WC-GGA+U avec TB-mBJ.

#### II.4.2.2. Autres propriétés optiques

Les autres propriétés optiques ont été aussi calculées et les résultats font l'objet de la figure II.13.



**Figure II.13:** Variation de l'absorption  $I(\omega)$ ; perte d'énergie  $L(\omega)$ ; indice de réfraction  $n(\omega)$  et réflectivité  $R(\omega)$  calculés par WC-GGA+U sans TB-mBJ.



**Figure II.13.b:** Variation de l'absorption  $I(\omega)$ ; perte d'énergie  $L(\omega)$ ; indice de réfraction  $n(\omega)$  et réflectivité  $R(\omega)$  calculés par WC-GGA+U avec TB-mBJ.

## II.5. Conclusion

D'après les résultats reportés nous pouvons conclure que (tableau II.3):

- Notre matériau CuF est un matériau à caractère métallique (presque il n'y a pas de gap).
- Le gap électronique est direct selon X-X et faible (0.02eV).
- Des propriétés calculées, la TB-mBJ n'améliore pas une estimation dans la DFT mais au contraire dans la DFT+U la TB-mBJ a amélioré les propriétés.

**Tableau II.3:** Valeurs de la bande interdite (gap) calculées par les deux méthodes DFT et DFT+U sans et avec TB-mBJ.

Eg (eV), DFT		Eg (eV), DFT+U	
Sans TB-mBJ	Avec TB-mBJ	Sans TB-mBJ	Avec TB-mBJ
0.01838~ <b>0.02</b>	0.00036~ <b>0</b>	0.00071~ <b>0</b>	0.09058~ <b>0.1</b>

**Références Bibliographiques**

- [1]: F. Wooten, Optical properties of solids, Academic New York, 1972.
- [2]: B.Amrani, T. Benmessabih, M. Tahiri, I. chboub, S. Hiadsi, F .Hamdache, Phisyca B.381, 179 (2006).
- [3]: L. CHERIFI, R. CHERIGUI, Etude des propriétés physiques du compose cubique CuCl par la méthode FP-LAPW, thèse de master, université de Laghouat, 2021.
- [4]: D. BENMILOUD, Etude des propriétés physiques du compose cubique CuI par la méthode FP-LAPW, thèse de master, université de Laghouat, 2021.
- [5]: H. DJAFARI, A. KOUISSI, Etude des propriétés physiques du compose cubique CuBr par la méthode FP-LAPW, thèse de master, université de Laghouat, 2021.



# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

---

Nous avons atteint l'objectif de ce mémoire qui est de présenter une étude théorique concernant les propriétés structurales, électroniques et optiques du matériau CuF. Cette étude de premier principe est fondée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, insérée dans le code Wien2K. Le traitement d'échange et de corrélation a été effectué en employant approximation déférente GGA-WC.

Dans cette conclusion, nous tenons, à souligner les points essentiels suivants:

Les DOS nous ont permis de scruter les différents modes de coordination de Cu F nous avons obtenus la nature de la liaison qui est covalente entre Cu et F.

Pour étudier le comportement du conducteur Cu F vis-à-vis de la lumière, nous avons calculé leur propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, la réflectivité, le coefficient d'absorption, indice de réfraction.

En comparons les deux variantes DFT et DFT+U nous pouvons conclure que la dernière est la mieux placé pour prédire les propriétés électroniques de notre matériaux et en premier lieu la bande interdite (gap électronique).

La DFT+U a donné des résultats plus exacts à comparer avec les valeurs expérimentales disponibles.

Finalement, d'après nos expériences courtes sur l'utilisation du code WIEN2K il s'avère que ce programme est un code très puissant qui permet la prédiction de toutes les propriétés physiques des matériaux.

## عنوان المذكرة: دراسة الخصائص الفيزيائية للمركب المكعب المركزي CuF

المؤطر/ة: بلحاج. ص

الإسم: سهام

اللقب: حجاج

الاسم: فاطمة الزهراء

اللقب: سرباح

**ملخص:** لقد أجرينا دراسة نظرية باستخدام طريقة موجات المستوى الخطية الكاملة المحتمل بواسطة (FP-LAPW) رمز كمبيوتر wien2k استنادًا إلى نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) و (U+DFT) لتحديد الخصائص الهيكلية والإلكترونية والبصرية لمركب CuF. تتم معالجة إمكانية الارتباط التبادلي من خلال تقريب الكثافة المحلية (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA). تتوافق الخصائص الهيكلية مثل معامل الشبكة ومعامل الانضغاط ومشتقاتها بشكل جيد مع البيانات المتاحة. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها لهيكل النطاق وكثافة الحالات (DOS) وكثافة الشحنة أن مركب CuF له رابطة تساهمية بين Cu و F، ولهيكل النطاق حصل على فجوة مباشرة (X-X). قمنا أيضًا بحساب الخصائص البصرية لهذا المركب والتي كانت متوافقة مع الخصائص الإلكترونية.

**كلمات مفتاحية:** wien2k, DFT., U+DFT, mBJ-TB, فلوريد النحاس

### Memory title : Investigation of physical properties of cubic and centromeric CuF composite

Name: siham

First name: Hadjadj

Directed by: S.BELHADJ

Name: Fatima zahraa

First name: Serbah

**Abstract:** We have performed a theoretical study using full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method by wien2k code based on density functional theory (DFT) and (DFT+U) to determine the structural, electronic and optical properties of CuF compound. The cross-correlation potential is addressed by local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA). Structural properties such as lattice parameter, compressibility modulus and their derivatives are in good agreement with the obtained calculated data. The results obtained for the band structure, density of states (DOS) and charge density show that the CuF has a covalent bond between Cu and F, and for the band structure we obtained a direct bandgap (X-X). We also calculated the optical properties of this compound and are well correlated to electronic ones.

**Key words:** conductor , DFT, Wien2k, DFT+U, CuF, TB-mBJ, fluoride copper.

### Titre du mémoire : investigation des propriétés physiques du composé CuF cubique centrosymérique

Nom : Hadjadj

Prénom : siham

Encadreur : S.BELHADJ

Nom : Serbah

Prénom : Fatima zahraa

**Résumé:** Nous avons effectué une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) par le code wien2k basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et sur (DFT+U) pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, et optiques du composé CuF. Le potentiel d'échange-corrélation est traité par l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les propriétés structurales telles que le paramètre de maille, le module de compressibilité et sa dérivée sont en bon accord avec les données calculés obtenus. Les résultats obtenus pour la structure de bandes et les densités d'états (DOS) et la densité de charge montrent que le composé CuF a une liaison covalente entre Cu et F, et pour la structure de bandes nous avons obtenus un gap direct (X-X). Nous avons calculé aussi les propriétés optiques de ce composé et les résultats sont en corrélation avec ceux électroniques.

**Mots clés:** conducteur, DFT, Wien2k, DFT+U, fluorure de cuivre, TB-mBJ.

*Le résumé doit être rédigé en deux langues différentes au moins*