

N° d'ordre :

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR & DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ DJILLALI LIABES
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBÈS

THESE DE DOCTORAT

Présentée par:

Mlle .ABABOU ABIR

Domaine : *Physique des matériaux*

Filière : *SIMULATION EN PHYSIQUE DES MATERIAUX*

Intitulé de la formation : *DOCTORAT EN PHYSIQUE DES MATERIAUX*

Intitulée

*ETUDE DES DIFFÉRENTES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUE ET
OPTIQUES DES COUCHES MINCES DES OXYDES TRANSPARENTS
CONDUCTEURS (TCO) DE TYPE DÉLAFOSSITE.*

Laboratoire d'études des matériaux et instrumentations optiques (LEMIO)

Soutenue le 11.04.2021

Devant le jury composé de :

Président : *YAKOUBI Abdelkader, Pr. UDL de Sidi Bel-Abbès*

Examineurs : *CHAHED Abbas, Pr. UDL de Sidi Bel-Abbès*

BALTACH Hadj, Pr. Université de Mascara

Directeur de thèse : *CHIKER FAFI, Pr. UDL de Sidi Bel-Abbès*

Co-directeur de thèse : *Metadjer Nadjet, Dr. UDL de Sidi Bel-Abbès*

Avant propos

*Ce fut pour moi une grande chance que de pouvoir préparer cette thèse au laboratoire d'études des matériaux et instrumentations optiques à l'université Djilali Liabes –Sidi bel Abbes , Je tiens en premier lieu à remercier Madame **CHIKER FAFÀ**, professeur à l'Université Djilali Liabes-faculté des sciences exactes , qui a encadrée ce mémoire, m'a accompagnée au quotidien dans la préparation de ce travail avec la plus grande assiduité ainsi qu'avec des qualités humaines remarquables, et dont la présence au quotidien fut un atout majeur pour la réalisation de ce travail, tant d'un point de vue scientifique que moral. Je vous remercie également de m'avoir soutenu tout au long de ce travail et consacrer le temps nécessaire aux discussions et à la construction de l'article scientifique et du manuscrit final.*

*Je tiens également à exprimer ma plus profonde gratitude à l'égard de Monsieur **HOUARI KHACHAI**, professeur à l'Université Djilali Liabes-facultés des sciences exactes, de m'avoir accueillie au sein du laboratoire **LEMIO** pour effectuer mes travaux , Je vous remercie de m'avoir permis d'effectuer ce travail dans les meilleures conditions, et de m'avoir permis de découvrir le monde de la recherche scientifique et le milieu des études optiques .*

*Je remercie Madame **Metadjer Nadjet. Dr. UDL de Sidi Bel-Abbès** d'avoir Co-encadrer cette recherche.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur, **YAKOUBI Abdelkader, Pr. UDL de Sidi Bel-Abbès** de m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Je remercie messieurs, **CHAHED Abbes. Pr. UDL de Sidi Bel-Abbès** et **BALTACH Hadj. Pr. Université de Mascara** de m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail.*

*Je remercie aussi mes collègues au laboratoire d'étude des matériaux et instrumentations optique, **Mlle .BENZINEB MAROUA** et **Mlle .BENBLIL NADJET** avec qui j'ai partagé tant de moments de vie au cours de cette période.*

Dédicace

Grâce au dieu le tout puissant, qui m'a donné la volonté, et qui m'a éclairé vers le bon chemin, que nul ne peut se faire sans son désir.

Je dédie ce travail :

À mes chers PARENTS, Grâce à vous que je suis là, et Grâce à vous que je serais loin.

À ma chère sœur [SARAH], notre futur docteur en pharmacie, que dieu te garde et protège pour moi, merci d'être toujours là pour moi, dans le meilleur comme dans le pire, ma vie n'a pas de sens sans toi. A ton tour de nous rendre encore plus fiers de toi,

A mon petit cher frère [ABDELKADER]. Je te souhaite tout le bonheur et la réussite du monde, tu seras toujours mon petit adoré.

À la mémoire de mes grands-parents [ABDELKADER, AICHA, FATA, KHEIRA, YAMINA], j'aurais aimé profiter de votre présence dans ce jour si spécial pour moi, Que dieu vous accueille dans son vaste paradis.

A toute ma très chère grande famille, mon grand père [DIAF ABDELKADER], mes chères tantes, mes chers oncles, mes chers cousins et cousines et ma chère amie [MERYEM], merci à tous de m'avoir toujours encouragé d'être la meilleure version de moi-même, je vous aime énormément.

À mon ancienne chère équipe et collègues [LAMIA, MUSTAPHA, ABDELHAMID, OUSSAMA, SALAH, KARAM, ZAKI, ABDOU, ZOHRRA, CHARAF ET AMEL], vous étiez ma deuxième famille au boulot durant 4 ans et vous serez toujours chers à mon cœur.

À Tous ceux et celles qui m'ont aidé et encouragé de près comme de loin.

Abir

Il faut toujours viser la lune, car même en cas d'échec, on atterrit dans les étoiles.

- Oscar Wild

Table des matières

Table des matières

I.1. Introduction :	- 1 -
I.2. Définition d'un matériau TCO :	- 1 -
I.3. Critères de choix des oxydes transparents conducteurs OTC :	- 1 -
I.4. Les propriétés physico-chimiques des TCO :	- 3 -
A. PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET ÉLECTRONIQUES ;	- 3
B. LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES :	- 4
I.5. Les matériaux TCO les plus utilisés:	- 7 -
I.6. Applications :	- 7 -
I.7. Autres propriétés qui influent sur le choix des TCO :	- 12 -
I.8. Les TCO de type délafossite :	- 13 -
A. ORIGINE DU NOM :	- 13
B. COMPOSITION DES DÉLAFOSSITE :	- 13
Référence :	- 30 -
Chapitre II	- 35 -
Théorie et méthode de calcul	- 35 -
II.1.Introduction:	35
II.2.Equation de Schrödinger à un électron:	35
II.2.1.L'approximation de Born-Oppenheimer :	36
II.2.2.L'approximation de Hartree :	36
II-3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :	38
II-3.1. Introduction :	38
II-3. 2. L'évolution de la fonctionnelle de densité :	39
II-4. La formulation de la DFT :	40
II-5. L'approximation de la densité locale (LDA) :	42
II-6. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :	44
II-7.Les caractéristiques de la DFT :	45
II-7.1.Généralité :	45
II-7.2.Domaine d'application :	45
II-7-3. Exactitude :	45
II-8. La solution de l'équation de Kohn et Sham d'une seule particule :	46
II-9. La self consistance dans les calculs de la DFT :	47
Méthode de Calcul:	49
La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW):	49
Introduction :	49

La méthode APW :	50
III.11.3. Principe de la méthode FP-LAPW :	52
III.12. Le code WIEN2k :	54
Référence :	- 58 -
Chapitre III.....	- 60 -
Résultats et interprétations	- 60 -
III.1. Détails de calcul:.....	- 61 -
III.2. Présentation de la structure étudiée:.....	- 61 -
III.3. Test de convergence des points-k spéciaux:	- 64 -
III.4. Propriétés structurales:.....	- 66 -
III.5. Propriétés thermodynamiques:.....	- 70 -
III.5.1. Théorie du modèle quasi harmonique:.....	- 70 -
III.5.2. Variation du volume:.....	- 72 -
III.5.3. Le module de compressibilité B :	- 74 -
III.5.4. La capacité calorifique:.....	- 76 -
III.5.5. Température de Debye :	- 78 -
III.5.6 : Coefficient de dilatation thermique volumique α_V :.....	- 79 -
III.5.7 spectre de dispersion des phonons :	- 81 -
III.6. Propriétés thermoélectriques:.....	- 83 -
III.6.1. Principes fondamentaux sur les effets thermoélectriques :	- 83 -
III.6.2. Le coefficient Seebeck (S):.....	- 87 -
III.6.3 La conductivité électrique (σ/τ) :.....	- 89 -
III.6.4 La conductivité thermique (σ/τ) :.....	- 91 -
III.6.5 : La valeur thermoélectrique du facteur de mérite(ZT):.....	- 92 -
III.7. Propriétés électroniques:.....	- 94 -
III.7.1. Structure de bande:	- 94 -
III.7.2. Les densités d'états électroniques :	- 98 -
III.8. Propriétés optiques:	- 101 -
III.8.1 des parties imaginaires et réelles des fonctions diélectriques :	- 101 -
III.8.2 Conductivité optique :	- 103 -
III.8.3. Les coefficients d'extinction et les spectres d'indices de réfraction:	- 105 -
III.9. Propriétés des couches minces:.....	- 107 -
III.9.1. Les spectres de réflexion :	- 107 -
III.9.2. Les spectres de transmission optique :	- 109 -
III.9.3. Les spectres d'absorbance :	- 109 -

Référence:..... - 111 -

Conclusion:..... - 114 -

Table des figures :

- Figure I.1. Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO₂:F de 1.1 μm d'épaisseur [29]
- Figure I.2. Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO₂[44]
- Figure I.3 : (a) Cellule PV en Si-poly Cristallin, (b) Cellule PV souple, (c) L'électricité solaire thermodynamique
- Figure I.4. Exemple d'une fenêtre électrochromique avec les différentes couches la Composant [58]
- Figure I.5 : La structure du délafossite. (a) polytypes 3R, (b)polytypes2H
- Figure I.6: Image TEM de lamicrostructureAgInO₂
- Figure I.7: Tracés des paramètres de réseau en fonction des rayons ioniques pour tous les délafossite connus. (a) Variation du paramètre de réseau de l'axe *a*; (b) Variation du paramètre de réseau de l'axe *c*
- Figure 1.8: Spectres de transmission optique de (A) CuAlO₂ et (B) CuGaO₂ [97]
- Figure I.9: Tableau périodique des éléments chimiques
- Figure I.10: L'argent dans l'état brut
- Figure I.11 : L'indium dans l'état brut
- Figure I.12 : L'yttrium dans l'état brut
- Figure II-1: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité [37]
- Figure II.2 : Potentiel muffin-Tin
- Figure II.3 : L'organigramme du code WIEN2K
- Figure III.1 : Cellule unitaire 2H-hexagonale de structure de type Délafossite
- Figure III.3.a : Variation de l'énergie totale du système en fonction du nombre de points spéciaux-k pour le matériau AgYO₂
- Figure III.3.b : Variation de l'énergie totale du système en fonction du nombre de points spéciaux-k pour le matériau AgInO₂
- Figure III.4.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du rapport (c/a) des deux matériaux AgYO₂ et AgInO₂ respectivement
- Figure III.4.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume des deux matériaux AgYO₂ et AgInO₂ respectivement
- Figure III.5.2.1: La variation du volume d'équilibre en fonction de température d'AgYO₂
- Figure III.5.2.2: La variation du volume d'équilibre en fonction de température d'AgInO₂
- Figure III.5.3.1: Module de compressibilité *B* en fonction de la température à différentes pressions du composé AgYO₂
- Figure III.5.3.2: Module de compressibilité *B* en fonction de la température à différentes pressions du composé AgInO₂
- Figure III.5.4: Variation de la capacité thermique à volume constant *C_v* en fonction de température et de pression pour AgYO₂ (a) et AgInO₂(b)
- Figure III.5.5. : Dépendance à la température de la température Debye *θ_D* à différentes pressions pour AgYO₂ (a) AgInO₂(b)
- Figure III.5.6-a: Coefficient de dilatation thermique *α_v* en fonction de la température et de la pression pour AgYO₂

- Figure III.5.6-b: Coefficient de dilatation thermique α_V en fonction de la température et de la pression pour AgInO₂
- Figure III.5.7: Courbes de dispersion des phonons calculées pour AgYO₂ (a) et AgInO₂ (b)
- Figure III.6.1 : Schéma de principe de l'effet Seebeck
- Figure III.6.2 : Le coefficient Seebeck calculé (S) d'AgYO₂ (a) et AgInO₂ (b) respectivement
- Figure III.6.3 : Conductivité électrique calculée pour AgYO₂ (a) et AgInO₂ (b)
- Figure III.6.4-a : Conductivité thermique électronique calculée κ_e de AgYO₂
- Figure III.6.4-b : Conductivité thermique électronique calculée κ_e de AgInO₂
- Figure III.6.5 : La valeur thermoélectrique du mérite (ZT) calculée en fonction du potentiel chimique à différentes températures pour AgYO₂ (a) et AgInO₂ (b)
- Figure IV.7.1.1 : la première zone de Brillouin de la structure Hexagonale
- Figure III.7.1-2 (a): La structure de bande électronique calculée avec GGA-mBJ pour AgYO₂
- Figure III.7.1-2 (b): La structure de bande électronique calculée avec GGA-mBJ pour AgInO₂
- Figure III.7.2.a : Les densités d'états totales et partielles calculées pour AgYO₂ en utilisant la méthode GGA-mBJ
- Figure III.7.2.b : Les densités d'états totales et partielles calculées pour AgInO₂ en utilisant la méthode GGA-mBJ
- Figure III.8.1: Parties réelles et imaginaires calculées de la fonction diélectrique pour AgYO₂ (a) et AgInO₂ (b)
- Figure III.8.2 : Calcul de la partie réelle de la conductivité optique pour AgYO₂ (a) et AgInO₂ (b)
- Figure III.8.3-a: Indice de réfraction et coefficient d'extinction calculés pour AgYO₂
- Figure III.8.3-b : Indice de réfraction et coefficient d'extinction calculés pour AgInO₂
- Figure III.9.1: Spectres de réflexion (a), transmission (b) et absorbance (c) calculés pour différentes épaisseurs de films minces AgYO₂ avec et sans substrats
- Figure III.9.2: Spectres de réflexion (a), transmission (b) et absorbance (c) calculés pour différentes épaisseurs de films minces AgInO₂ avec et sans substrats

Liste des tableaux :

- Tableau I.1 : Facteurs de qualité σ/A pour quelques TCO
- Tableau I.2: Domaine d'applications des TCO
- Tableau I.3 : Propriétés des oxydes transparents conducteurs [64]
- Tableau I.4: Classes de coordination des composés ABO₂ [74]
- Tableau I.5 : Propriétés électriques des délafossite [79-91]
- Tableau I.6: Bande interdite optique déterminée expérimentalement et pourcentage transmission (% T) dans la zone visible pour plusieurs compositions de délafossite [96- 106]
- Tableau III.4.1: Paramètres structuraux optimisés des structures cristallines 2H des composés AgInO₂ et AgYO₂ par rapport aux données théoriques disponibles (CASTEP LDA et GGA)

Chapitre I :

LES OXYDES CONDUCTEURS TRANSPARENTS & DÉLAFOSSITE

I.1. Introduction :

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en photovoltaïque et en optoélectronique. Ces matériaux, ont été déposés en couches minces par le biais de plusieurs techniques comme la pulvérisation magnétron radio fréquence (PMRF), le dépôt pulsé de laser (PLD), la pyrolyse de jet (PS), pulvérisation cathodique, la technique sol-gel et la technique Spray pyrolyse.

I.2. Définition d'un matériau TCO :

Un excellent TCO est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains, qui, usuellement croit avec l'épaisseur du film. Les TCO les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium [1]. Couramment, les oxydes sont dopés par un métal. Cependant ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il se substitue au métal primaire. La bande de conduction est alors, fortement perturbée par chaque atome dopant, la diffusion des électrons de conduction est alors accrue, et la mobilité et en conséquence la conduction chute. C'est pourquoi certains oxydes sont dopés avec du fluor, qui, lorsqu'il se substitue à l'oxygène, engendre une perturbation de la bande de valence, ce qui minimise la diffusion des électrons de conduction [1].

I.3. Critères de choix des oxydes transparents conducteurs OTC :

Pour chaque application, le TCO le plus approprié est celui qui possède une bonne transparence optique dans le visible et une conductivité électrique élevée. L'épaisseur, la température de dépôt, la toxicité et le coût sont des facteurs qui peuvent également influencer le choix du matériau transparent conducteur pour des applications particulières. Le facteur de qualité Q d'une couche mince OTC peut être défini comme le rapport entre la conductivité électrique $\sigma(\Omega^{-1}cm^{-1})$ et le coefficient d'absorption dans le visible $A(cm^{-1})$.

Le facteur de qualité Q (appelé aussi figure de mérite F_m) d'un film mince TCO peut être défini comme le rapport Conductivité électrique σ /absorbance optique dans le visible A .

$$Q = \sigma/A = -\{r \ln(T + R)\}^{-1} = T \cdot \sigma \cdot d \quad \text{I.1}$$

- σ [$S \cdot m^{-1}$] conductivité électrique.
- A [cm^{-1}] coefficient d'absorption
- r [Ω] résistance carré.
- T [%] transmission totale dans le visible.
- R [%] réflectivité totale dans le visible.
- d [cm] épaisseur du film

Le tableau I.1 donne quelques facteurs de qualité cités dans la littérature [1], pour des TCO obtenus par CVD. Nous remarquons que l'oxyde de zinc dopé au fluor (ZnO:F) et le Cd_2SnO_4 ont les meilleurs facteurs de qualité.

Matériau	Résistance carré (Ω)	Absorbance dans le Visible : A	Facteur de qualité : Q (Ω^{-1})
ZnO :F	5	0.03	7
Cd_2SnO_4	7.02	0.02	7
ZnO : Al	3.8	0.05	5
In_2O_3 : Sn	6	0.04	4
SnO_2 : F	8	0.04	3
ZnO : Ga	3	0.12	3
ZnO : B	8	0.06	2
SnO_2 : Sb	20	0.12	0.4
ZnO : In	20	0.2	0.2

Tableau I.1 : Facteurs de qualité σ/A pour quelques TCO.

La diversité des TCO et de leurs applications correspond au fait que le critère de choix d'un TCO ne dépend pas uniquement du facteur de qualité. D'autres paramètres, tels les stabilités thermique, chimique et mécanique, ou encore la toxicité, le faible coût de préparation, les

contraintes de mise en œuvre, ou également le travail de sortie (fondamental pour ce qui concerne l'injection des porteurs), jouent un rôle clé dans le choix des TCO [2].

I.4. Les propriétés physico-chimiques des TCO :

A. PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET ÉLECTRONIQUES :

Les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs sont étudiées depuis les années 1970. Ces propriétés électriques sont décrites par celles des semi-conducteurs à large gap [1-3].

- **Les propriétés de transport des TCO :** Des études réalisées sur les oxydes semi-conducteurs ont montré que les propriétés de transport dépendent fortement de la sous-stœchiométrie ainsi que de la nature et la quantité d'impuretés introduites dans le matériau par le dopage. En effet, ces deux phénomènes engendrent une conduction électrique de type n.
- **La largeur de la bande interdite des TCO :** Les oxydes transparents conducteurs ont un large gap qui varie entre 3.01 et 4.6 eV. Les largeurs des bandes interdites des oxydes transparents varient selon la méthode utilisée pour leurs dépôts [4].
- **La conductivité :** La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCO. La conductivité σ s'exprimant en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ est le produit de la densité de porteurs de charges n en cm^{-3} , de la mobilité μ de ces charges en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et de la charge électrique élémentaire de l'électron q (formule I.2). La résistivité ρ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en $\Omega \cdot \text{cm}$.

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \quad \text{I.2}$$

- **Résistance surfacique R_S :** une propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance surfacique R_S définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche suivant la relation:

$$R_S = \frac{\rho}{d} \quad \text{I.3}$$

Les propriétés intrinsèques de certains TCO en font des conducteurs de type n. L'oxyde d'étain et l'oxyde d'indium déposés en couche mince présentent une structure substoechiométrique. Des vacances d'oxygène notées V_O apparaissent pendant la croissance de la couche. L'oxyde d'étain intrinsèque se note parfois SnO_{2-x} pour symboliser cet effet. Les vacances d'oxygène créent des niveaux situés juste sous la bande de conduction. L'ionisation de ces niveaux libère des électrons dans la bande de conduction et augmente alors la conduction. Pour l'oxyde d'étain, la première ionisation a une énergie de 30 meV sous BC et de 140 meV pour la double ionisation

de la valence [5-6]. Ce phénomène se produit même à température ambiante et donne des couches non dopées avec des résistivités assez faibles : $\rho_{\text{SnO}_2} \approx 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ [7] et $\rho_{\text{In}_2\text{O}_3} = 2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ [8]. De plus, des études menées par l'équipe d'A. Zunger [9] ont permis de mettre en évidence la participation d'atomes d'étain interstitiels Sn_i à la conduction de SnO_2 . Pour l'oxyde de zinc, la conduction intrinsèque est engendrée par le zinc interstitiel Zn_i . Son niveau est plus proche de BC que le niveau de V_o [10].

- **Dopage type n** : Afin d'améliorer la conductivité des matériaux, le nombre de porteurs de charges est augmenté par le dopage. Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être de substitution, de vacances ou d'implantations interstitielles. Dépendant de la valence des dopants ou des sites d'implantations, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n ou p . Le dopage par substitution peut se faire sur le cation (le métal) ou l'anion (l'oxygène). Il existe de nombreux dopages par substitution du cation. L'oxyde d'indium peut être dopé par du molybdène [11] pour améliorer ses caractéristiques ou bien par des éléments comme le titane [12]. Cependant, énormément de travaux se tournent vers la recherche et la compréhension du dopage qui a donné les meilleurs résultats [13-23]. Tous les dopages évoqués ci-dessus renforcent le type n des TCO semi-conducteurs.
- **Dopage type p** : Le dopage de type p reste, quant à lui, encore controversé. Il est bien connu que les TCO tels que le SnO_2 ou le ZnO sont intrinsèquement de type n [13-23]. Un calcul théorique réalisé par Zhang et al. Confirme cette tendance [24]. Néanmoins, depuis quelques années, de plus en plus de travaux expérimentaux portent sur les couches minces de TCO de type p grâce à différents dopages : ZnO:N [25], ZnO:Al-N [26], $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ [27] etc. L'avènement de TCO de type p ouvrira la porte à une électronique transparente. Une des voies possibles sera peut être celle des TCO à structure délafossite [28] comme CuAlO_2 , une découverte de l'équipe d'Hosono [29].

B. LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES :

On peut distinguer trois phénomènes qui régissent les propriétés optiques des matériaux qui sont: la transmission, la réflexion et l'absorption, ces phénomènes étant identifiés par les termes T (Transmittance ou facteur de transmission), R (Réflectance ou facteur de réflexion), A (Absorbance ou facteur d'absorption) et α (coefficient d'absorption). Dans ce sens le ZnO est un semi-conducteur à gap direct considéré comme étant un matériau conducteur transparent. Du fait

de sa grande énergie de gap ($E_g \approx 3.3$ eV), le ZnO possède une transparence optique dans le domaine visible et le proche infrarouge qui dépasse parfois le seuil des 90%. Son seuil fondamental d'absorption se situe dans l'ultraviolet.

- a) La transmission T :** La transmission dans le Proche-UV est limitée par la largeur de la bande interdite d'énergie (E_g). La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente I_0 et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré I_T .

Alors :

$$T\% = 100 \cdot \frac{I_T}{I_0} \quad \text{I.4}$$

- b) La réflexion R :** L'existence des défauts cristallins et les impuretés présents dans l'échantillon contribuent à l'affectation de la transmission optique. C'est l'intensité de la lumière qui est réfléchi au niveau de sa surface I_R par rapport à l'intensité lumineuse incidente I_0 comme :

$$R\% = 100 \cdot \frac{I_R}{I_0} \quad \text{I.5}$$

- c) L'absorption A :** C'est le rapport entre l'intensité de la lumière absorbée (I_A) et l'intensité lumineuse incidente (I_0).

$$A\% = 100 \cdot \frac{I_A}{I_0} \quad \text{I.6}$$

La conservation du flux donne la relation: $I_0 = I_A + I_R + I_T$

- d) Le coefficient d'absorption :** Une formule implicite de T et R est donnée par Cisneros [24]. Le coefficient d'absorption (α) est calculé à partir des données de la transmission et de la réflexion en utilisant la relation:

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad \text{I.7}$$

Où : T : le coefficient de transmission, R : le coefficient de réflexion, d : l'épaisseur du film considéré, α : le coefficient d'absorption dépendant de la longueur d'onde λ , il est lié au coefficient d'extinction k par la relation:

$$K = 100 \cdot \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad \text{I.8}$$

Les mesures de la transmission, de la réflexion et de l'épaisseur des oxydes transparents conducteurs permettent de déduire l'indice de réfraction n , le coefficient d'extinction k et le gap E_g . Un exemple de spectre de transmission d'un OTC, ici une couche de $\text{SnO}_2:\text{F}$, est représenté

dans la figure 1.1 par une courbe noire. Le spectre d'absorption a été déduit du spectre de transmission (Figure 1.1).

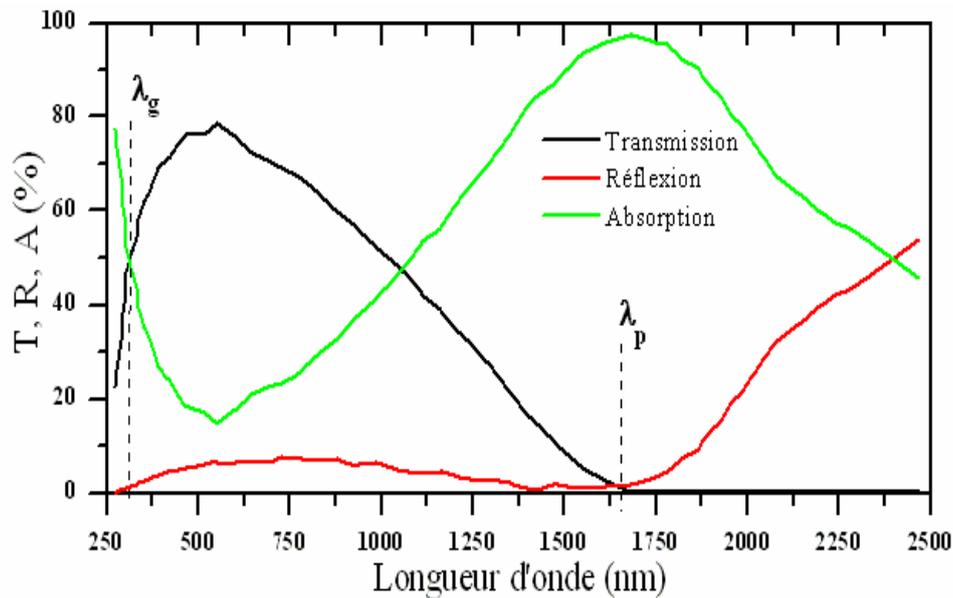


Figure 1.1. Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO₂:F de 1.14 µm d'épaisseur [29].

La fenêtre optique est centrée entre deux longueurs d'onde caractéristiques où la lumière n'est plus transmise avec pour chaque zone un phénomène différent. À faible longueur d'onde dans le domaine de l'UV proche ($\lambda < \lambda_g$), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permettront d'aller dans la bande de conduction. À haute longueur d'onde dans le domaine de proche infrarouge ($\lambda > \lambda_p$), la lumière incidente est réfléchiée par le matériau. (λ_p), qui est appelée longueur d'onde de plasma. On donne la fréquence de plasma par:

$$W_p = \frac{2 \cdot \pi \cdot c}{\lambda_p} \quad \mathbf{1.9}$$

Où : c : la célérité de la lumière. Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [30].

I.5. Les matériaux TCO les plus utilisés:

Comme en témoigne, la discussion sur la grande variété d'applications qui utilisent TCO, il existe de nombreux matériaux qui correspondent à la catégorie de TCO, tous possédants des combinaisons de propriétés électriques et optiques spécifiques à une application donnée.

Il existe un certain nombre de systèmes d'oxydes binaires formés principalement de p-block de métaux lourds qui présentent d'excellentes propriétés TCO. Les cations métalliques de configuration électronique à coque fermée au niveau d'énergie le plus élevé présentent un intérêt particulier, ce qui contribue à un caractère à la liaison entre les cations métalliques et l'oxyde si les niveaux d'énergie sont presque équivalents [31]. Cette caractéristique est importante pour empêcher la localisation des conducteurs électrons ou trous.

- Les Oxydes binaires : SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , CdO , Ga_2O_3 , Ti_2O_3 , PbO_2 , Sb_2O_5 [32-38].
- Les Oxydes de métaux de transition ternaires tels que : Cd_2SnO_4 , CdSnO_3 , CdIn_2O_4 , Zn_2SnO_4 , MgIn_2O_4 , CdSb_2O_6 , ZnSnO_3 , GaInO_3 , $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ [35].
- En fonction de l'application TCO, un ensemble différent de propriétés est requis, donc un matériau différent est le mieux adapté. In_2O_3 :Sn, appelé oxyde d'indium étain (ITO), SnO_2 et ZnO dopé Al ou Ga sont les TCO les plus largement utilisés [32-33, 35-37, 39-42].

I.6. Applications :

Les TCO sont maintenant utilisés dans diverses applications qui exploitent certains aspects de la combinaison unique de propriétés électriques et optiques qu'ils possèdent. Les applications spécifiques des dispositifs passifs pour les TCO incluent l'automobile, appareils électroménagers et bâtiments, ainsi que blindage électromagnétique et revêtements antistatiques pour tubes cathodiques [33-34, 37-42]. Ces types d'applications nécessitent une transparence optique élevée mais pas nécessairement une conductivité élevée. Il existe de nombreuses autres applications d'appareils actifs pour les TCO qui repoussent les limites de technologie actuelle. Ceux-ci comprennent des téléviseurs haute définition à écran plat, haute résolution écrans plats à cristaux liquides, écrans tactiles, cellules solaires, fenêtres électrochromiques et panneaux photovoltaïques à couches minces [33-34, 37, 42-43]. Les propriétés des TCO démontrées

précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ces matériaux.

a) **CAPTEURS À GAZ :**

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des TCO peuvent changer. Le gaz considéré s'absorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La molécule absorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être absorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité. Un exemple de capteur à gaz à base de SnO_2 est présenté à la figure I.2 pour la détection du monoxyde de carbone CO. Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité, ...)[44].

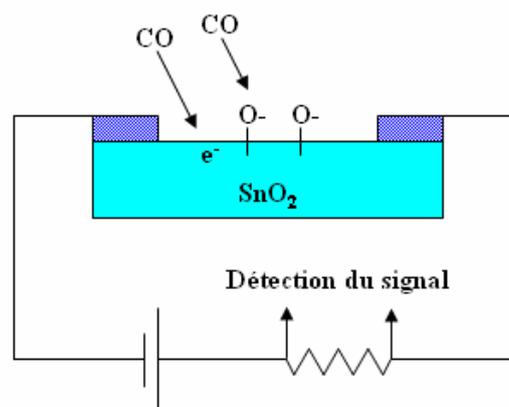


Figure I.2 :Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO_2 [44].

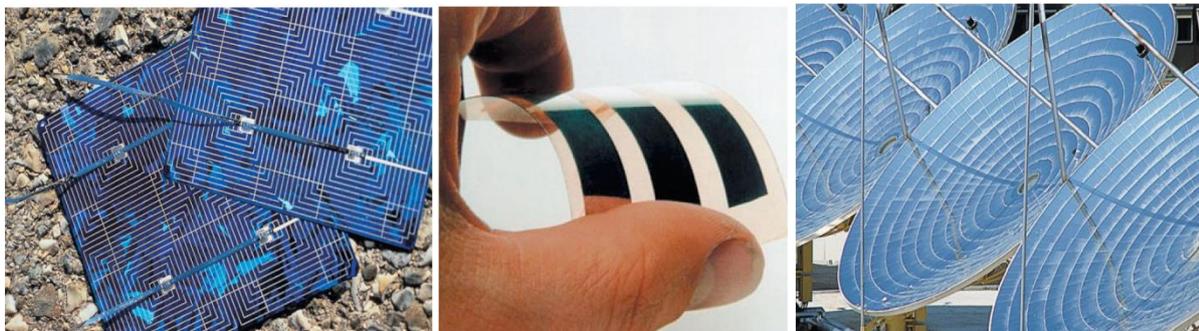
Les TCO ont démontré une grande réactivité en présence de nombreux gaz. Des capteurs à éthanol et à humidité peuvent être ainsi réalisés grâce à des couches minces de SnO_2 et ZnO [45]. Des capteurs à NO_2 sont aussi réalisés avec du ZnO dopé à l'étain. Shishiyanu et al. Montrent que le dopage étain détient la plus grande sensibilité comparé aux dopages Al, Cu ou Pd [46]. D'autres études optimisent la concentration du dopant pour augmenter la sensibilité comme, par exemple, le dopage à l'indium de couche de, SnO_2 pour détecter du CO [48]. En associant des TCO à multiéléments tels que $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – MgIn_2O_4 , l'équipe de T. Minami a obtenu un capteur à Cl_2 d'une très grande sensibilité : 7ppm [48-49].

b) CELLULES SOLAIRES :

Les TCO dans les cellules solaires sont employés comme électrodes transparentes. Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photogénérées. Ces deux propriétés sont liées à la concentration n_V : la transmission est inversement proportionnelle et la conductivité est proportionnelle. Une concentration élevée, par exemple, augmente la conductivité électrique mais diminue aussi la transmission dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Ceci est dû à une absorption et une réflexion des charges libres. La valeur optimale de n_V dépend du rendement quantique de la couche active. La tenue du matériau est aussi un élément clé pour une cellule performante.

Concernant les cellules en silicium amorphe, par exemple, le TCO doit être inerte au flux d'hydrogène présent dans la phase de dépôt du silicium. En sa présence, l'ITO peut se brunir et perdre de sa transparence sous de telle condition, contrairement à une couche mince de ZnO qui reste stable [50]. De plus, la couche doit être stable dans le but de maintenir ces propriétés opto-électriques pendant au moins quinze ans. Les TCO se trouvent dans différents types de cellules solaires. Ils peuvent être utilisés dans tous les types de cellules (Fig. I.3) telles que a-Si:H, poly-Si:H, CIGS, polymères, etc. Avec leurs propriétés qui diffèrent d'un TCO à l'autre, chacun sera plus ou moins efficace dans un type de cellule précis. Fortunado et al. dressent un panorama des différentes utilisations des TCO pour les cellules solaires transparentes [51]. Principalement deux types de structures sont déposés :

- L'homo junction : deux couches distinctes en contact.
- L'hétéro junction : un réseau interpénétré de donneurs et d'accepteurs.



(a) (b) (c)

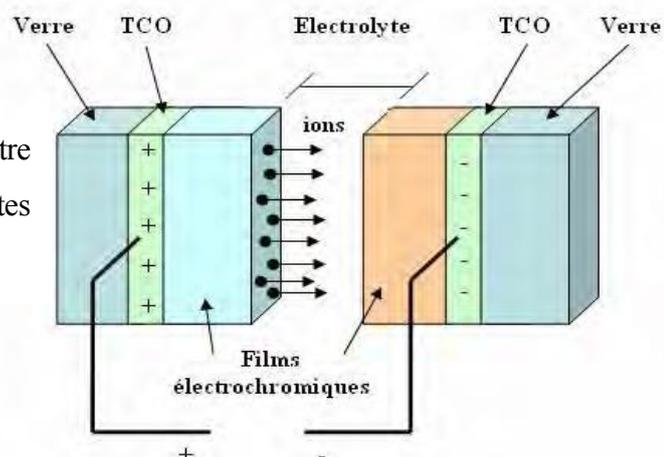
Figure I.3 : (a) Cellule PV en Si-poly Cristallin, (b) Cellule PV souple, (c) L'électricité solaire thermodynamique.

c) COUCHES PROTECTRICES OU INTELLIGENTES :

Les TCO sont aussi utilisés en tant que revêtements de surface. La plus simple des applications est l'application directe d'une de leurs caractéristiques. En effet, les TCO réfléchissent les proches et lointains infrarouges à cause des charges libres. Cette réflexion peut être mise à profit pour réaliser des couches laissant passer la lumière visible mais réfléchissant les infrarouges. Ces matériaux sont utilisables pour réaliser des dispositifs tels que des miroirs chauffants (Heat Mirror films (HMF)). Chen Jie et Ge Xin-shi présentent leurs travaux sur une application de HMF avec des couches minces d'ITO [52]. Des multicouches à base de TiO_2 sont aussi étudiées pour réaliser la même fonction [53]. Le dioxyde de vanadium, quant à lui, est un matériau présentant une transition métal semi-conducteur à 68°C . Cette propriété est utilisée afin de créer des couches thermiquement actives. À basse température, la couche est un semi-conducteur avec une fenêtre optique s'étalant du visible aux infrarouges. Lorsque la température du film dépasse la température de transition, la couche a un comportement métallique et réfléchit les infrarouges. Des études sur le dopage comme pour le dopage au tungstène de cet oxyde permettraient de diminuer la température de transition pour atteindre la température ambiante [54].

Des couches de revêtements à faible émissivité peuvent également être réalisées. Différentes associations de couches permettent de réaliser des couches anti-réflexion qui augmentent le nombre de photons atteignant la couche active d'une cellule solaire. Les applications décrites ci-dessus sont des couches dites passives car elles utilisent les propriétés intrinsèques des couches minces de TCO. Les applications dites actives sont enclenchées principalement par un courant électrique. L'équipe de Granqvist a étudié l'ensemble oxyde de nickel NiO et trioxyde de tungstène WO_3 [55]. Un exemple de cellule est donné à la figure I.4. D'autres chercheurs étudient ce domaine d'application [56-57].

Figure I.4. Exemple d'une fenêtre électrochromique avec les différentes couches la Composant [58].



d) SYSTÈMES OPTOÉLECTRONIQUES :

Des diodes électroluminescentes sont réalisées avec des couches de TCO. Par exemple, des LED sont fabriquées avec la jonction $n\text{-ZnO}/p\text{-GaN}$ [59]. Grâce à l'émergence de TCO de type p , des systèmes basés sur des jonctions PN réalisées tout en TCO ont vu le jour. Ils ne sont qu'au stade expérimental mais la porte est ouverte pour *l'électronique transparente*. Des jonctions PN ont été réalisées avec les TCO de type n communs tels que la jonction $p\text{-SrCu}_2\text{O}_2/n\text{-ZnO}$ pour construire une LED [60]. L'oxyde de zinc, comme montré ci-dessus, peut être un semi-conducteur de type p , par conséquent, des jonctions PN transparentes réalisées tout en ZnO sont envisageables. Avec un dopage à l'antimoine, le ZnO déposé par l'équipe de J.M. Bian montre un caractère de type p qui a permis de réaliser une jonction PN et d'avoir une émission du proche UV et du visible [61]. De nombreuses recherches sont menées sur $p\text{-ZnO}$ pour des applications en tant que LED [62]. Pour chacune de ces applications, un TCO particulier est choisi, en fonction des exigences de fabrication et des autres propriétés (stabilité contre certains éléments particuliers, ...) demandées par l'application (Tableau I.2).

Domaine d'application	Exemple
Optique	Revêtement anti réflexion pour lentilles, cellules photovoltaïques, revêtement pour miroirs
chimie	Barrière de diffusion, protection anticorrosion
Mécanique	Réduction de friction, amélioration d'adhésion, résistance mécanique, dureté
Magnétisme	Disque dur, Mémoire vive RAM
Technologies semi-conducteurs	Circuits intégrés
Sciences des matériaux	Synthèse de nouvelles phases
Médicale	Capteurs neurologiques, revêtement d'implants
électronique	Capaciteurs, résistances, capteurs piézoélectriques, transistors diodes, revêtements antistatiques
décoration	Revêtements pour horloges

Tableau I.2:Domaine d'applications des TCO.

I.7. Autres propriétés qui influent sur le choix des TCO :

Outre les facteurs susmentionnés, il ya quelques autres facteurs pertinents [63], par exemple: la stabilité thermique (une certaine plage de températures élevées dans laquelle le TCO montre une résistivité stable, cette température est légèrement au-dessus de la température de dépôt optimisées), la température de dépôt joue un rôle clé dans le cas de substrats flexibles et sensibles à la chaleur, la barrière de diffusion entre le film et le substrat (pour éviter la diffusion de matériaux de substrat dans les films et vice versa à températures de dépôt élevées et post-dépôt des procédés thermiques), la gravure (gravure facile des films minces TCO est favorisée dans certaines applications), la durabilité chimique (la capacité du TCO pour résister à l'environnement chimique corrosif), la dureté mécanique (résistance aux rayures), le coût de production (y compris le coût des matières premières et le processus de préparation) et la toxicité (supplémentaires doivent encapsuler comme un bouclier pour TCO utilisant élément toxique pour protéger la fuite de matières toxiques dans l'environnement), etc. Le tableau (I.3) présente les propriétés physiques des différents TCO.

Propriétés	Matériaux
Haute transparence	ZnO : F ; Cd ₂ SnO ₄
Haute conductivité	In ₂ O ₃ : Sn
Faible fréquence du plasma	SnO ₂ : F ; ZnO : F
Haute fréquence du plasma	In ₂ O ₃ : Sn
Travail de sortie important, bon contact avec p-Si	SnO ₂ : F ; ZnSnO ₃
Faible travail de sortie, bon contact avec n-Si	ZnO : F
Très bonne stabilité thermique	SnO ₂ : F ; Cd ₂ SnO ₄
Très bonne dureté mécanique	SnO ₂ : F
Très bonne dureté chimique	ZnO : F
Très bonne résistance au plasma d'hydrogène	ZnO : F
Faible température de déposition	In ₂ O ₃ : Sn ; ZnO :B :AG
Faible toxicité	ZnO : F ; SnO ₂ : F
Faible coût	SnO ₂ : F

Tableau I.3 : Propriétés des oxydes transparents conducteurs [64].

I.8. Les TCO de type délafossite :

Les nouveaux appareils électroniques sont développés pour être ultra-portables et efficace, combinant les technologies de communication, de stockage et multimédia en un paquet. Ces soi-disant appareils intelligents nécessitent des électrodes et des circuits transparents afin de conserver la portabilité, de nombreuses recherches ont donc été menées dans le vaste domaine d'oxydes transparents conducteurs (TCO) [32-38]. Les TCO sont des matériaux oxydés uniques car selon le schéma de dopage utilisé, ils peuvent se comporter comme des isolants, des semi-conducteurs, ou métaux.

En général, le terme TCO est utilisé pour décrire un semi-conducteur à large bande interdite ($E_g > 3.1$ eV) dopé (parfois à dégénérescence) par l'introduction de dopants de substitution, qui fournissent une concentration élevée de porteurs et une mobilité élevée [33, 37,38]. Une large bande interdite assure la transparence à travers la partie visible du spectre électromagnétique (EM) ($400 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$). Une mobilité élevée garantit que le bord d'absorption de plasma de la fenêtre optique est profondément dans la partie infrarouge du Spectre EM. Ces propriétés importantes rendent les TCO largement applicables à tout appareil qui nécessite un accès optique derrière les circuits électriques. Parmi Ces oxydes transparents conducteurs (TCO) on trouve les délafossite à base de Cu et d'Ag. Se sont des matériaux potentiels de type p pour les dispositifs électronique transparents.

A. ORIGINE DU NOM :

L'existence de la délafossite a été relevée pour la première fois par Charles Friedel. Le minéral reçut le nom de délafossite en l'honneur du minéralogiste et cristallographe français Gabriel Delafosse (1796–1878) [65], connu pour avoir remarqué le lien étroit qui existe entre la symétrie cristalline et les propriétés physiques.

B. COMPOSITION DES DELAFOSSITE :

La formule chimique de la délafossite (CuFeO_2) a d'abord été déterminée par G. S. Bohart [66] grâce à une analyse chimique du minéral pur. Le rapport qu'il a déterminé était très proche de Cu: Fe: O = 1: 1: 2, avec un peu plus de fer que de cuivre. Rogers [66] a ce fait attribué à la présence d'une petite quantité d'hématite dans l'achat. Afin de déterminer la composition de la délafossite, Rogers a utilisé le procédé Ziervogel, qui permet de tester la présence d'oxydes cuivreux en recherchant la production de "paillettes", de minces flocons d'argent métallique qui apparaît lorsque l'oxyde cuivreux est mélangé avec du sulfate d'argent.

Lorsque Rogers a chauffé de la poudre de délafossite avec une solution de sulfate d'argent, la réaction s'est produite. Les possibilités d'oxydation à prendre en compte pour la délafossite étant, le cuivre Cu^+ (dit cuivreux) et le fer Fe^{2+} (dit ferreux), Rogers en a conclu que le fer se combinait avec l'oxygène en tant que radical et qu'il agissait uniquement en tant que radical. Cela indiquait que le cuivre dans la délafossite était sous forme cuivreuse (Cu^+) plutôt que cuivrique (Cu^{2+}). Il a donc conclu que la délafossite était probablement composée de $\text{CuFe}^{+3}\text{O}_2$, estimation qui a ensuite été confirmée par Pabst lors d'une mesure des distances entre les ions dans le réseau cristallin [67].

C. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES :

La délafossite est de couleur noire, de dureté de 5.5, et possède un clivage imparfait dans la direction $\{1011\}$ [68]. Pabst [69] a conclu que la densité de la délafossite était de 5.52. Une macle de contact a été observée dans la direction $\{0001\}$. Les paramètres de structure cristalline sont $a = 3.035 \text{ \AA}$, $c = 17.166 \text{ \AA}$, $V = 136.94 \text{ \AA}^3$ [70]. La délafossite est d'habitus tabulaire à équidimensionnelle, de trait noir et d'éclat métallique [66]. Les composés de la délafossite peuvent avoir des propriétés magnétiques lorsque les ions magnétiques sont en position de cation B. [65] Les composés de la délafossite ont également des propriétés de conductivité électrique et peuvent être isolants ou conducteurs de l'électricité. Ils peuvent présenter une conductivité de type p ou n en fonction de leur composition.

Propriétés de types rhomboédriques (3R), CuFeO_2 :

- ✓ Semi-conducteur de type p, bande interdite de 1.47 eV
- ✓ Coefficient d'absorption lumineuse élevé, de $7.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ près du bord de la bande interdite, à 700 nm.
- ✓ Forte mobilité de $34 \text{ cm}^2 / \text{V. s}$ même à des niveaux de dopage aussi élevés que $1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.
- ✓ Bonne stabilité en milieu aqueux.

Propriétés des types hexagonaux (2H), CuFeO_2 :

Inconnues car le CuFeO_2 hexagonal pur est très difficile à synthétiser [71].

a) CHIMIE CRISTALLINE DE LA STRUCTURE DELAFOSSITE :

Les oxydes ternaires de formule chimique ABO_2 peuvent former une variété de phases. Comme le montre le tableau II, quatre classes de coordination individuelles des composés ABO_2 ont été identifiés [72]. Les trois premières classes de coordination répertoriées dans le tableau

$A^{VI}B^{VI}O_2^{VI}$, $A^{IV}B^{IV}O_2^{IV}$ et $A^{VIII}B^{IV}O_2^{VI}$, forment des structures qui s'expliquent facilement en analysant les rayons du A et les cations B. La classe de coordination la plus répandue des composés ABO_2 est le type $A^{VI}B^{VI}O_2^{VI}$, dans lequel les couches de cations A et B sont ordonnées le long de la direction (111) d'une pseudo cellule cubique de type NaCl [73]. Les cations B plus petits ont tendance à favoriser la coordination tétraédrique, donc si le composé ABO_2 appartient ou non à la classe de coordination $A^{IV}B^{IV}O_2^{IV}$ ou $A^{VIII}B^{IV}O_2^{VI}$ dépend du rayon du cation A [73]. Une coordination plus petite l'environnement est favorisé lorsque les cations A sont petits. De même, les grands cations A favorisent l'environnement de coordination huit fois plus élevé. Composés formant le type délafossite Oxyde ABO_2 , avec classe de coordination $A^{II}B^{VI}O_2^{IV}$, se composent des cations A avec le plus petit rayon ionique de tous les oxydes de type ABO_2 [74].

Classe de coordination	Composé typique	symétrie
$A^{VI}B^{VI}O_2^{VI}$	NaCl	Cubique
	α -NaFeO ₂	Rhomboédrique
	α -LiFeO ₂	Tetragonale
$A^{IV}B^{IV}O_2^{IV}$	β -NaFeO ₂	Orthorhombique
$A^{VIII}B^{IV}O_2^{VI}$	KFeO ₂	Orthorhombique
$A^{II}B^{VI}O_2^{IV}$	CuFeO ₂ Délafossite	Rhomboédrique
	CuYO ₂ Délafossite	Hexagonale

Tableau I.4: Classes de coordination des composés ABO_2 [74].

b) STRUCTURE CRISTALLINE DE LA DELAFOSSITE :

Les composés délafossite appartiennent à une famille d'oxydes ternaires avec la formule ABO_2 . Dans cette structure, le cation A est coordonné linéairement à deux ions d'oxygène et occupé par un cation de métal noble qui est nominale à l'état d'oxydation +1. Les cations A typiques comprennent Pd, Pt, Cu ou Ag. La distance interatomique entre les cations A est assez petit, allant de 2.8 à 3.0 Å pour la plupart des composés. Le cation B est situé dans octaèdres BO_6 déformés à bords partagés avec un cation métallique central ayant une charge +3. Les cations répondant à cette exigence peuvent être des cations métalliques p-block tels que Ga, In et Al; des cations de métaux de transition tels que Fe, Co et Y; et des éléments de terres rares tels que La, Nd et Eu.

L'ion oxygène est en coordination pseudo-tétraédrique avec un A et trois cations B, comme B_3AO . La structure de la délafossite peut être visualisée comme constituée de deux couches alternées: une couche plane de cations A dans un motif triangulaire et une couche de partage de bord BO_6 octaèdres aplatis par rapport à l'axe c . En fonction de l'orientation de chaque couche lors de l'empilement, la structure délafossite peut se former comme l'un des deux polytypes. En empilant les doubles couches avec alternance de couches A orientées à 180° les unes par rapport aux autres, le type hexagonal 2H est formé. Cette structure a une symétrie de groupe d'espace $P6_3/mmc$. Si les couches doubles sont empilées avec les couches A orientées dans la même direction par rapport à une un autre mais décalé les uns des autres dans une séquence à trois couches, le type rhomboédrique 3R est formé. Cette structure a une symétrie de groupe d'espace de $R\bar{3}m$. Les deux polytypes sont affichés dans figure I.5.

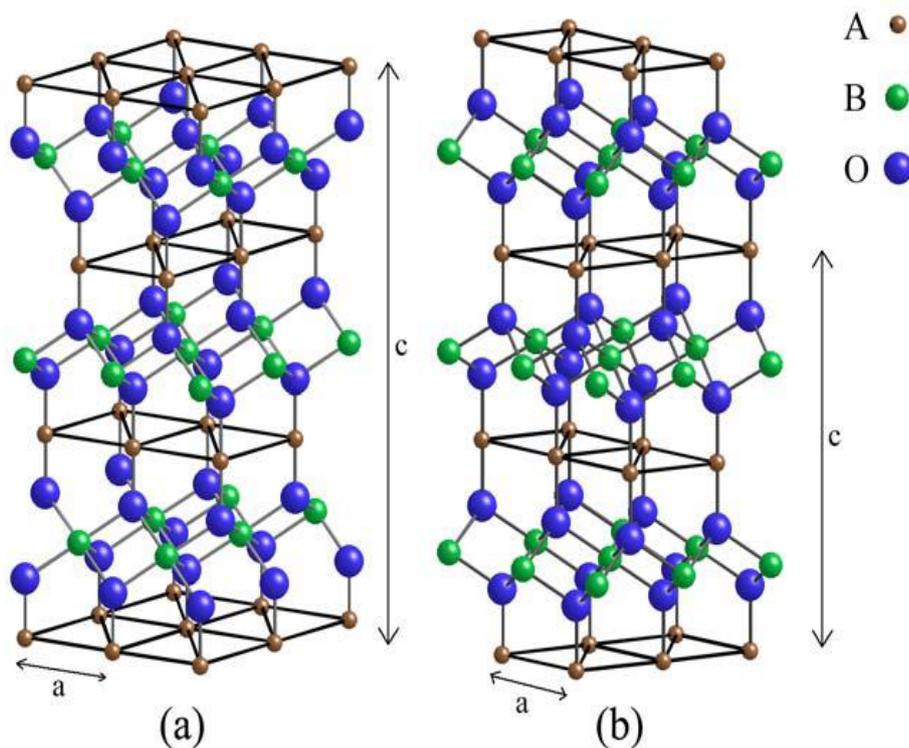


Figure I.5 : La structure du délafossite. (a) polytypes 3R, (b) polytypes 2H.

Une étude par microscopie électronique à transmission (TEM) [13] du délafossite de type n $AgInO_2$ figure (I.6) présentait un nombre significativement plus petit de jumeaux. La structure principale du sous-grain la caractéristique de ce matériau était la texture à petite échelle. Champs de contraintes sévères associés à ces caractéristiques ont été observés, provoquant un flou du contraste de l'image. Ces textures peuvent être composées de grappes de défauts ponctuels, de

défauts d'empilement à petite échelle ou de petits jumeaux. Plus loin des travaux sont nécessaires pour clarifier ces caractéristiques structurelles.

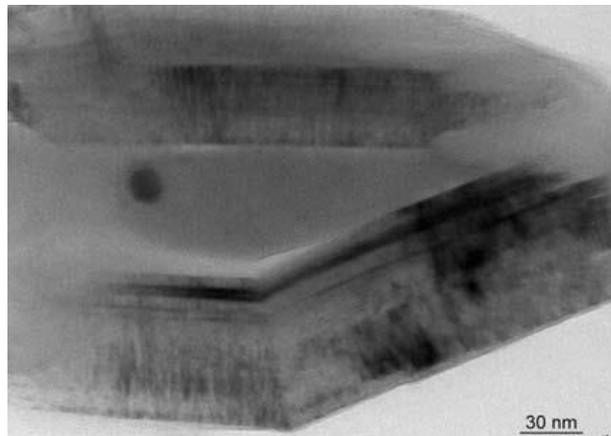


Figure I.6: Image TEM de la microstructure AgInO_2 .

c) PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET ÉLECTRONIQUES DES DELAFOSSITE :

Les composés de délafoosite peuvent présenter des conductivités allant de l'isolant à semi métallique selon la composition [73] [75-78]. La nature anisotrope de la structure électronique explique la forte nature anisotrope de la conductivité. Les valeurs typiques du PbCoO_2 sont $5 \times 10^5 \text{ S / cm}$ perpendiculaire à l'axe z et $5 \times 10^2 \text{ S / cm}$ parallèlement à l'axe z [73]. Il faut noter que les états p du cation B n'ont pas d'influence significative sur les propriétés de la bande de valence.

Les Composés délafoosite avec cations A monovalents ayant configurations électronique d^{10} , telles que Cu et Ag, ont une bande de valence remplie et présentent donc un comportement semi-conducteur. Les calculs de bande d'énergie et données de spectroscopie pour CuAlO_2 révèlent une transition indirecte à $\sim 1,8 \text{ eV}$ et une transition directe à $\sim 3,5 \text{ eV}$. Absorption à gap indirect n'est pas autorisée à un degré significatif, de sorte que les propriétés optiques sont largement déterminées par le gap direct.

Comme indiqué précédemment, le CuAlO_2 et d'autres composés de délafoosite à base de Cu présentent un type de conductivité en l'absence de tout dopage intentionnel. S'appuyant sur le défaut chimique connu du Cu_2O [79], il a été théorisé qu'une combinaison de sites vacants ionisés du cuivre (V_{Cu}) et / ou les oxygènes interstitiels ($O_{i'}$) sont les principaux défauts responsables de conductivité de type p dans les délafoosite tels que CuAlO_2 et CuGaO_2 [80-82].

Cependant, sur la base d'un large éventail de résultats expérimentaux, il est probable que d'autres mécanismes de défaut sont possibles, en fonction de la taille du réseau.

L'influence des lacunes de cuivre a été sondée par synthèse et caractérisation de compositions de Cu_xGaO_2 non stœchiométriques. Une combinaison de XRD et les données SEM / EDS suggèrent que les céramiques de délafossite Cu_xGaO_2 synthétisées à l'état solide tolèrent très peu de variation de la stœchiométrie du Cu dans Cu_xGaO_2 [83]. Phases secondaires ont été clairement observés à des compositions non stœchiométriques $x = 0.98$ et $x = 1.02$.

En outre, il existe une gamme de composition entre environ $\text{Cu}_{0.99}\text{GaO}_2$ et $\text{Cu}_{1.02}\text{GaO}_2$ où les dimensions des cellules unitaires sont restées constantes. Plus important encore, les propriétés de transport électrique des compositions non stœchiométriques ne présentaient pas de forte dépendance à x . Cette invariance compositionnelle vue dans les données électriques combiné avec les données structurales étaye la conclusion que la phase délafossite a très peu de tolérance pour la non-stœchiométrie du Cu. Ainsi, si les vacances de cuivre sont défaut dominant responsable de la conductivité de type p, leur concentration ne peut être contrôlé par des modifications de composition à l'équilibre.

Contrairement aux résultats pour Cu-délafossite, Yagi et al. [85] ont pu démontrer une augmentation significative de la conductivité des délafossite Ag_xCoO_2 déficients en Ag préparés par des réactions d'échange d'ions. Cependant, leur étude s'est concentrée sur les propriétés thermoélectriques et une analyse structurale complète de la structure déficiente en Ag a été non inclus. Des preuves à l'appui du rôle des interstitiels à oxygène ont été trouvées dans la démonstration que l'intercalation de l'oxygène de CuScO_2 , CuYO_2 et d'autres terres rares il a été démontré que les délafossite améliorent considérablement la conductivité [85-87]. Cette les phénomènes ne semblent pas applicables à tous les composés de délafossite car, selon Ingram et al.

La stabilité d'un défaut interstitiel d'oxygène dépend de la taille du réseau [88]. L'endroit le plus probable pour un défaut interstitiel d'oxygène est dans le plan basal dans la couche de cations A. Compte tenu des rayons ioniques pour trois fois coordonnés O^{2-} de 1.22 Å, le paramètre de réseau a fixe la taille du site interstitiel et donc détermine la stabilité du défaut interstitiel d'oxygène [89]. Grands délafossite à cation B comme CuScO_2 ($r_{\text{Sc}^{3+}} \approx 0.885$ Å) et CuYO_2 ($r_{\text{Y}^{3+}} \approx 1,04$ Å) ont de grands paramètres de réseau d'axe a (voir Figure I-7) avec de grands sites interstitiels pouvant accueillir un oxygène interstitiel. Composés de délafossite avec

des cations B plus petits tels que CuAlO_2 ($r_{\text{Al}^{3+}} \approx 0,675 \text{ \AA}$) ne peut pas accueillir ces défauts interstitiels d'oxygène [88, 90].

Le tableau I.5 montre qu'un certain nombre de composés de délafoosite dopés présentent des conductivités très élevées, comme le CuCrO_2 dopé Mg, CuScO_2 dopé Mg et AgInO_2 dopé Sn présentent la conductivité la plus élevée de tous les composés de délafoosite. Ce sont des cas exceptionnels et en général le dopage des délafoosite n'est pas un moyen efficace d'augmenter la conductivité. Ceci est en partie dû à la faible solubilité des cations dopants dans la structure, ce qui est très probablement lié aux limitations de la non-stœchiométrie [91].

Compound	Max x	Form	α (S/cm)	Type	μ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
$\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$	0.05	film	220	p	N/A
$\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$	0.05	bulk	0.01-0.077	p	<0.1
$\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$	0.03	bulk	$<10^{-6}$	p	N/A
$\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$	0.01	film	4×10^{-4}	p	0.1
$\text{CuY}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$	0.02	film	1	p	N/A
$\text{CuIn}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$	0.07	film	2.8×10^{-3}	p	N/A
$\text{CuIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$	0.05	film	3.8×10^{-3}	n	N/A
$\text{CuGa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$	0.05	bulk	5.6×10^{-3}	p	0.1
$\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$	0.02	bulk	8.9	p	0.1
$\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$	0.5	bulk	2.4×10^{-4}	n	10^{-6}
$\text{CuSc}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$	0.5	film	30	p	N/A
$\text{AgIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$	0.5	film	20-70	n	0.5-1.4

Tableau I.5 : Propriétés électriques des délafoosite [79-91],

Alors que les délafoosite à base de Cu sont principalement de type p, en raison de la considération de la bande d'alignement, CuInO_2 et AgInO_2 peuvent être dopés de type n. suivant la règle de la limite de dopage couramment observée dans de nombreux semi-conducteurs à large bande interdite [92, 93, 94], la position absolue du maximum de la bande de valence et le minimum de bande de conduction par rapport au niveau de vide (ou de fermi) détermine si des dopants compensateurs spontanés se forment, ce qui limite l'efficacité des se doper. Sur la base de cette approche, le composé CuInO_2 est unique. En ce qui concerne le dopage bipolaire est possible comme l'ont démontré Yanagi et al. [95] avec un dopage au Ca et au Sn.

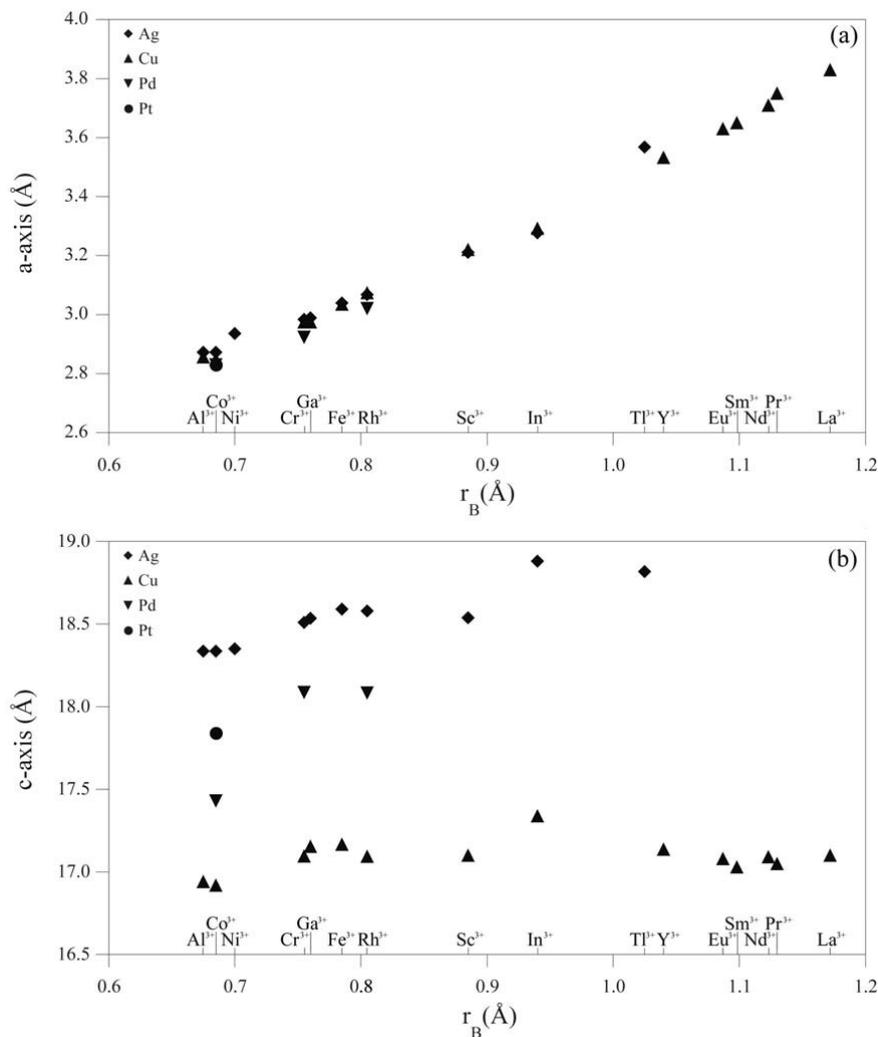


Figure I.7: Tracés des paramètres de réseau en fonction des rayons ioniques pour tous les délafoffsite connus. (a) Variation du paramètre de réseau de l'axe a ; (b) Variation du paramètre de réseau de l'axe c [88, 90].

d) PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES DELAFOSSITE :

Les matériaux avec la structure délafoffsite ont attirés l'attention des chercheurs en raison de leur transparence lorsqu'ils sont déposés sous forme de couches minces. Depuis la découverte originale de $CuAlO_2$ transparent de type p en 1997 [96], plusieurs compositions ont été étudiées pour déterminer la nature des propriétés électriques et optiques de la structure du délafoffsite. Le principal critère de transparence optique est une bande interdite (E_g) suffisamment large afin d'éviter l'absorption de photons d'une énergie tombant dans la partie visible du spectre électromagnétique.

Comme indiqué dans les sections précédentes, la division du champ cristallin de l'électron des états-*d* des cations A forment la bande interdite qui existe entre la bande de valence et la bande de conduction. La largeur de cet espace dépend principalement du rayon du cation B, bien que les délafossite à base de Cu aient une bande interdite plus large que les délafossite à base d'Ag [97, 98, 100, 101]. On s'attend à ce que la largeur de la bande interdite diminue avec l'augmentation de la taille du cation B [97], mais ce n'est généralement pas le cas, étant donné que CuAlO_2 , CuGaO_2 et CuInO_2 se sont avérés avoir $E_g = 3.5$, 3.6 et 3.9 eV, respectivement [96, 98-99, 102-106]. Les propriétés de transmission optique de CuGaO_2 et CuAlO_2 sont données sur la **figure 1.8** [97]. Bandes interdites optiques déterminées expérimentalement pour plusieurs compositions délafossite sont données dans le tableau 1.6.

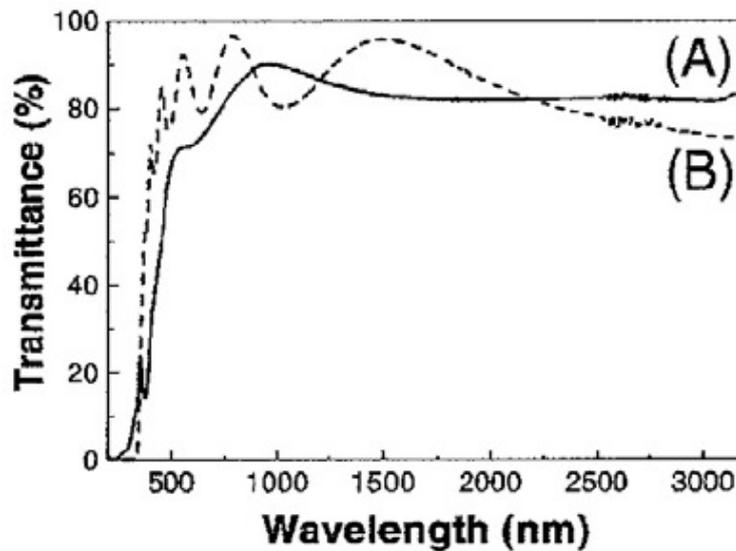


Figure 1.8: Spectres de transmission optique de (A) CuAlO_2 et (B) CuGaO_2 [97].

Matériau	E_g (eV)	%T (~ 500 nm)
CuAlO₂	3.50	70-90
CuGaO₂	3.60	70-80
CuGaO₂	3.40	70
CuGaO₂	2.72	--
CuYO₂	3.50	60
CuYO₂:Ca	3.50	50
CuFeO₂	2.03	--
CuCrO₂:Ca	3.35	--
CuScO_{2+x}	3.30	40
CuScO₂	3.70	70
CuInO₂:Ca	3.90	50-70
CuInO₂:Sn	3.90	50-70
AgCoO₂	4.15	40-60
AgInO₂	4.20	80
AgInO₂:Sn	4.1-4.4	70-80

Tableau 1.6: Bande interdite optique déterminée expérimentalement et pourcentage transmission (% T) dans la zone visible pour plusieurs compositions de délafossite [96-106].

e) **LE CHOIX D'ÉTUDE DES TCO DE TYPE DELAFOSSITE AGINO2 ET AGYO2 :**

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) de type délafossite à base d'Ag de type p sont des matériaux potentiels pour les dispositifs électronique transparents. Cependant, ils ont attiré moins d'attention que les autres systèmes de délafossite en raison de leur synthèse chimique difficile et de leur conductivité relativement faible. Nous présentons ici une comparaison complète des propriétés structurales et optoélectroniques de deux délafossite à base d'Ag (*AgInO₂* et *AgYO₂* voir tableau périodique de la figure I. 9) basée sur les résultats obtenus à partir du calcul ab initio avec l'utilisation de l'approximation GGA de Perdew Burke Ernzerhof (PBE) pour le terme d'échange et de corrélation. Les stabilités structurales de ces deux composés sont similaires et on a jugé bon d'utiliser la méthode mBJ-GGA pour étudier les propriétés électroniques et optiques. Cette dernière s'avère une méthode très efficace et précise.

1H H ₁																	2He He ₁
3Li He ₂	4Be He ₂											5B He ₂ ^{2p}	6C He ₂ ^{2p}	7N He ₂ ^{2p}	8O He ₂ ^{2p}	9F He ₂ ^{2p}	10Ne He ₂ ^{2p}
11Na Ne ₃	12Mg Ne ₃											13Al Ne ₃ ^{2p}	14Si Ne ₃ ^{2p}	15P Ne ₃ ^{2p}	16S Ne ₃ ^{2p}	17Cl Ne ₃ ^{2p}	18Ar Ne ₃ ^{2p}
19K Ar ₄	20Ca Ar ₄	21Sc Ar ₃ ^{2 4s}	22Ti Ar ₃ ^{2 4s}	23V Ar ₃ ^{2 4s}	24Cr Ar ₃ ^{2 4s}	25Mn Ar ₃ ^{2 4s}	26Fe Ar ₃ ^{2 4s}	27Co Ar ₃ ^{2 4s}	28Ni Ar ₃ ^{2 4s}	29Cu Ar ₃ ^{2 4s}	30Zn Ar ₃ ^{2 4s}	31Ga Ar ₃ ^{2 4s 4p}	32Ge Ar ₃ ^{2 4s 4p}	33As Ar ₃ ^{2 4s 4p}	34Se Ar ₃ ^{2 4s 4p}	35Br Ar ₃ ^{2 4s 4p}	36Kr Ar ₃ ^{2 4s 4p}
37Rb Kr ₅	38Sr Kr ₅	39Y Kr ₄ ^{2 5s}	40Zr Kr ₄ ^{2 5s}	41Nb Kr ₄ ^{2 5s}	42Mo Kr ₄ ^{2 5s}	43Tc Kr ₄ ^{2 5s}	44Ru Kr ₄ ^{2 5s}	45Rh Kr ₄ ^{2 5s}	46Pd Kr ₄ ^{2 5s}	47Ag Kr ₄ ^{2 5s}	48Cd Kr ₄ ^{2 5s}	49In Kr ₄ ^{2 5s 2p}	50Sn Kr ₄ ^{2 5s 2p}	51Sb Kr ₄ ^{2 5s 2p}	52Te Kr ₄ ^{2 5s 2p}	53I Kr ₄ ^{2 5s 2p}	54Xe Kr ₄ ^{2 5s 2p}
55Cs Xe ₆	56Ba Xe ₆	57-71 La-Lu	72Hf Xe ₄ ^{2 5d 6s}	73Ta Xe ₄ ^{2 5d 6s}	74W Xe ₄ ^{2 5d 6s}	75Re Xe ₄ ^{2 5d 6s}	76Os Xe ₄ ^{2 5d 6s}	77Ir Xe ₄ ^{2 5d 6s}	78Pt Xe ₄ ^{2 5d 6s}	79Au Xe ₄ ^{2 5d 6s}	80Hg Xe ₄ ^{2 5d 6s}	81Tl Xe ₄ ^{2 5d 6s 6p}	82Pb Xe ₄ ^{2 5d 6s 6p}	83Bi Xe ₄ ^{2 5d 6s 6p}	84Po Xe ₄ ^{2 5d 6s 6p}	85At Xe ₄ ^{2 5d 6s 6p}	86Rn Xe ₄ ^{2 5d 6s 6p}
87Fr Ra ₇	88Ra Ra ₇	89-103 Ac-Lr															

57La Xe ₅ 6s ²	58Ce Xe ₄ ^{6s}	59Pr Xe ₄ ^{6s}	60Nd Xe ₄ ^{6s}	61Pm Xe ₄ ^{6s}	62Sm Xe ₄ ^{6s}	63Eu Xe ₄ ^{6s}	64Gd Xe ₄ ^{5d6s}	65Tb Xe ₄ ^{6s}	66Dy Xe ₄ ^{6s}	67Ho Xe ₄ ^{6s}	68Er Xe ₄ ^{6s}	69Tm Xe ₄ ^{6s}	70Yb Xe ₄ ^{6s}	71Lu Xe ₄ ^{5d6s}
89Ac Ra ₆ 7 ²	90Th Ra ₆ 7 ²	91Pa Ra ₅ 6 ^{2 7s}	92U Ra ₅ 6 ^{2 7s}	93Np Ra ₅ 6 ^{2 7s}	94Pu Ra ₅ 6 ^{2 7s}	95Am Ra ₅ 6 ^{2 7s}	96Cm Ra ₅ 6 ^{2 7s}	97Bk Ra ₅ 6 ^{2 7s}	98Cf Ra ₅ 6 ^{2 7s}	99Es Ra ₅ 6 ^{2 7s}	100Fm Ra ₅ 6 ^{2 7s}	101Md Ra ₅ 6 ^{2 7s}	102No Ra ₅ 6 ^{2 7s}	103Lr Ra ₅ 6 ^{2 7s}

Figure I.9: Tableau périodique des éléments chimiques.

f) PRÉSENTATION DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES :**I. L'ARGENT (AG):**

L'argent est connu depuis l'Antiquité. On estime que son extraction a commencé aux environs de 3000 avant J.-C. en Anatolie [107], dans la Turquie actuelle. L'argent est un élément chimique qui porte le numéro 47 dans la classification périodique des éléments. Métal blanc brillant, l'argent est très ductile et malléable, un peu plus dur que l'or. Il possède la conductivité électrique la plus élevée parmi les métaux, meilleure encore que celle du cuivre. De plus, il reste conducteur même sous forme oxydée. C'est aussi le métal avec la plus importante conductivité thermique (figure I.10).



Figure I.10: L'argent dans l'état brut.

I. L'INDIUM (IN):

L'indium a été découvert en 1863 dans des minerais de cuivre par Ferdinand Reich [108] et Hieronimus Theodor Richter [109]. Il est un métal gris brillant malléable qui possède un point de fusion assez bas, c'est-à-dire qu'il fond à faible température (156.60 °C). Chimiquement proche de l'aluminium et du gallium, il est très rare. L'indium devient supraconducteur en dessous de 3.41 K. Son isotope le plus courant est très légèrement radioactif (période 4.41×10^{14} années) et le produit final est l'étain (figure I.11).



Figure I.11 : L'indium dans l'état brut.

1. **L'YTTRIUM (Y):**

Gadolin isola en 1794 [110] un mélange d'oxyde qui contenait de l'oxyde d'yttrium. La séparation de l'élément est l'œuvre de Mosander en 1843 [111]. D'aspect métallique, l'yttrium est gris et mou. Sa stabilité à l'air provient d'une couche de passivation d'oxyde d'yttrium en surface. Les copeaux peuvent s'enflammer à l'air au-delà de 400 °C. Contrairement aux lanthanides, dont il est proche par les propriétés chimiques, il n'existe presque qu'à l'état trivalent (figure I.12).



Figure I.12 : L'yttrium dans l'état brut.

7. **L'OXYGÈNE (O):**

L'oxygène a été découvert indépendamment par Scheele en 1772 et Priestley en 1774 [112]. Son nom lui a été donné par Lavoisier en 1777 [113], à partir du grec « *oxus* ». Dans les conditions normales de température et de pression, l'oxygène est un gaz inodore et incolore. C'est également le plus paramagnétique des gaz. L'oxygène liquide, quant à lui, est également paramagnétique. L'une des principales particularités de l'oxygène est de former des oxydes avec presque tous les autres éléments, à l'exception de l'hélium, du néon, de l'argon et du krypton.

g) **SYNTHÈSE DES DÉLAFOSSITE:**

Les premiers travaux de Shannon décrivaient un certain nombre de méthodes de synthèse pour les deux délafossite métalliques (Pd, Pt) et semi-conducteurs (Cu, Ag). L'instabilité du groupe des oxydes métalliques VIII et IB dans la structure du délafossite présentent de grands défis pour en traitement. Cela est particulièrement vrai compte tenu du contrôle strict de la stoechiométrie qui est nécessaires pour effectuer des mesures reproductibles de la conductivité et de la mobilité de ces matériaux. Sous des pressions élevées, la plupart des composés de délafossite peuvent être obtenus via une réaction à l'état solide (généralement en Ar). Cependant, pour certains composés, l'alternative des voies de réaction décrites dans la section suivante sont plus appropriées.

h) **TECHNIQUES DE SYNTHÈSE À BASSETEMPÉRATURE :**

Les basses températures de décomposition des oxydes de métaux nobles de Pt (PtO), Pd(PdO) et Ag (Ag₂O) constituent un obstacle à la formation des phases d'oxyde hautement cristallin contenant ces métaux [114]. Afin de surmonter cet obstacle, divers systèmes fermés et sinon, des techniques de synthèse à basse température ont été employées. D'un intérêt particulier est la métathèse, la haute pression, hydrothermale, le flux oxydant, le cation échange et autres réactions de solution chimique. Dans les réactions métathiques (metathetical reactions) pour la formation de la phase de délafossite, l'halogénure d'un métal noble choisi est mis à réagir avec un précurseur d'oxyde de cation B dans une ampoule de silice scellée et chauffé à une température approchant 900 °C [114-115]. Aucune pression externe n'est requise pour la synthèse. Exemple de réactions métathiques (metathetical reactions) pour la synthèse de PdCoO₂ et CuFeO₂ sont montrés dans les équations I.10 et I.11. Le produit de réaction de sel halogénure peut être éliminé par lixiviation avec H₂O pour laisser un produit de délafossite monophasé [114].



Les réactions hydrothermales impliquent la réaction de précurseurs d'oxyde dans une solution aqueuse de HCl ou de NaOH [114, 116, 117]. Les réactions typiques de ce type sont effectuées en scellé, tubes en platine ou en or à paroi mince à des températures comprises entre 500 et 700 °C et une pression externe de 20,7 MPa [114]. Une Technique de synthèse hydrothermale récemment développé a fait ses preuves dans la production de CuAlO₂ [116, 118] et AgInO₂

[117] à basse température et pression. Cette technique hydrothermale consiste à faire réagir l'oxyde précurseur dans une solution aqueuse de NaOH scellée dans un FEP (fluoro (éthylène propylène)) Pochette en téflon dans un autoclave à une température de 175°C.

Les techniques de synthèse de flux oxydants sont un moyen de faciliter l'échange de cations réactions. Dans cette technique, un flux à bas point de fusion, typiquement un chlorure ou un nitrate de l'un des composants, est utilisé comme catalyseur pour la réaction d'échange de cations [114, 119-121]. A titre d'exemple, le délafossite AgInO_2 non dopé ou dopé peut être synthétisé via deux réactions par étapes [119, 122]. Tout d'abord, une phase de structure de la couche précurseur est synthétisée via l'état solide réaction comme indiqué:



La poudre de NaInO_2 est ensuite mise à réagir dans un flux d' $\text{AgNO}_3\text{-KNO}_3$ pour obtenir le Phase délafossite via la réaction suivante:



Le produit NaNO_3 peut être éliminé à l'eau, laissant derrière lui cristallin AgInO_2 . Les dopants qui sont en solution solide dans la phase précurseur de NaInO_2 deviennent incorporés dans la phase de délafossite. De cette manière, AgInO_2 dopé au Sn avec un la conductivité peut être obtenue. Cependant, en raison des basses températures, ces types de réactions peuvent prendre jusqu'à 4 jours pour se terminer [119, 121].

Une autre technique de synthèse de solution chimique à basse température tentée pour divers composés de délafossite est la méthode sol-gel. CuAlO_2 a été enduit avec succès sur un substrat en verre de silice à l'aide d'un mélange d'hydrate d'acétate de cuivre, d'éthanol, 2-méthoxyéthanol et solution de butanolique aluminium-trisec-butoxyde 1,0 M [123]. Des méthodes supplémentaires de synthèse de solution ont été tentées pour CuAlO_2 , impliquant mélanges de diverses sources de cuivre et d'aluminium et technique de revêtement par immersion [124].

i) SYNTHÈSE DES DELAFOSSITE EN COUCHE MINCE :

Du point de vue de l'application, alors qu'il est important de stabiliser la phase délafossite lors de la synthèse, il est extrêmement important de pouvoir déposer le matériau sous forme de film mince sur un substrat. En règle générale, des échantillons de disque fritté sont des nécessaires sources de dépôt pour films minces.

Une variété de techniques de dépôt de couches minces a été utilisée pour les divers matériaux de délafossite existants. Certains dépôts de couches minces les techniques couramment utilisées pour la création de films de délafossite comprennent :

- a. le laser pulsé dépôt (ablation laser),
- b. dépôt chimique en phase vapeur et pulvérisation RF.

Un dépôt laser pulsé a été utilisé pour déposer des couches minces de CuAlO_2 [125-127], CuInO_2 [128-129], CuGaO_2 [130-134], AgInO_2 [130-131], [135] et CuScO_2 [136]. En général, cette technique utilise une impulsion laser à haute énergie, généralement à partir d'un excimère laser KrF, pour vaporiser une cible de disque fritté pour déposer un film mince sur une variété de substrats. Les matériaux de substrat courants sont le saphir, le quartz et la zircone stabilisée à l'yttria. Cette technique nécessite une température du substrat comprise entre 450 et 700 ° C et une pression de base de 10^{-6} Pa.

Un dépôt chimique en phase vapeur a été utilisé pour déposer des films de CuAlO_2 à partir d'Précurseurs [137]. Cette technique de dépôt nécessite une faible pression, typiquement à la commande de 5-10 Pa. Pour le dépôt de CuAlO_2 , un substrat de quartz à une température de 745 ° C était utilisé [137]. Des techniques de dépôt par pulvérisation RF ont été utilisées pour déposer des films minces de CuAlO_2 [138-143], CuGaO_2 [126], $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ [144], CuScO_2 [145-146], $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ [145-147], et AgInO_2 [148-149]. Cette technique de dépôt nécessite une pression de vide d'environ 10^{-4} Pa. La température de dépôt peut varier de 100 à 700 ° C, et le matériau du substrat est généralement du verre SiO_2 . D'après l'aperçu précédent des différentes techniques de dépôt de couches minces utilisé, on peut facilement voir la grande rage des températures et des pressions de vide employé. La température du substrat peut devenir un problème lors de l'examen de la fabrication des dispositifs semi-conducteurs transparents, car des températures élevées peuvent provoquer une réaction entre les couches de dispositif [149-150].

j) TECHNIQUES DE DÉPÔT DE COUCHES MINCES :

Tout aussi important que la capacité de stabiliser la phase de délafossite pendant la synthèse est la capacité de déposer le matériau résultant sous la forme d'un film mince sur un substrat. En règle générale, des échantillons de disque fritté sont nécessaires comme source de dépôt pour les films minces. UNE diverses techniques de dépôt de couches minces ont été utilisées pour les divers matériaux délafossite existants. L'utilisation d'une technique au lieu d'une autre peut

dépendent de facteurs tels que la stabilité de phase et la température de dépôt maximale. Certains les techniques de dépôt de couches minces couramment utilisées pour la création de films de délafossite comprennent PLD, dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et pulvérisation par radiofréquence (RF). Le PLD, également appelé ablation laser, a été utilisé pour déposer des couches minces de CuAlO_2 [151-157], CuInO_2 [158-159], CuGaO_2 [151], [153], [156], [160-161], AgInO_2 [156], [162-163] et CuScO_2 [164]. En général, cette technique utilise une impulsion laser à haute énergie, typiquement à partir d'un laser excimer KrF, pour vaporiser une cible de disque fritté pour déposer un film sur une variété de substrats. Les matériaux de substrat courants sont le saphir, le quartz et zircone stabilisée à l'yttria. Cette technique nécessite une température du substrat allant de 450-700 ° C et une pression de base de 10⁻⁶ Pa. Le CVD a été utilisé pour déposer des films de CuAlO_2 à partir de précurseurs organo métalliques [165]. Cette La technique de dépôt nécessite une pression relativement faible, typiquement de l'ordre de 5 à 10 Pa. Pour le dépôt de CuAlO_2 , un substrat de quartz à une température de 745 ° C a été utilisé [165]. Des techniques de dépôt par pulvérisation RF ont été utilisées pour déposer des films minces de CuGaO_2 [155], $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ [166], CuScO_2 [167-168], $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ [169-167] et AgInO_2 [170-171]. Cette technique de dépôt nécessite une pression de vide d'environ 10⁻⁴ Pa. La température de dépôt peut varier de 100 à 700 ° C et le matériau du substrat est généralement du verre SiO_2 . À partir de l'aperçu précédent des différentes techniques de dépôt de couches minces utilisé, on peut facilement voir la grande gamme des températures et des pressions de vide employé. La température du substrat peut devenir un problème lors de l'examen de la fabrication des dispositifs semi-conducteurs transparents, car des températures élevées peuvent provoquer une réaction entre les couches de dispositif [170], [172].

Référence :

- [1] D. Vauffrey, « Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semi conducteurs organiques », Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon(2003).
- [2] K. Daoudi « Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel », Thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon 1, (2002).
- [3] Saâd Rahmane, Elaboration et caractérisation de couche mince par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, thèse de doctorat, Université Mohamed Kheider - Biskra(2008).
- [4] C.G. Fonstad, R.H. Rediker, *Journal of Applied Physics*, 42(7), p. 2911-2918, (1971).
- [5] S. Samson, C.G. Fonstad, *Journal of Applied Physics*, 44(10), p. 4618-4621, (1973).
- [6] D. Raviendra and J.K. Sharma, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 46(8), p.945-950, (1985).
- [7] E. Savarimuthu, K.C. Lalithambika, A. Moses Ezhil Raj, L.C. Nehru, S. Ramamurthy, Thayumanavan, C. Sanjeeviraja, and M. Jayachandran, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68(7), p. 1380-1389, (2007).
- [8] C. Kiliç and A. Zunger, *Physical Review Letters*, 88(9), p. 955011-955014, (2002).
- [9] A. Janotti and C.G. Van De Walle, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 76(16), (2007).
- [10] S. Parthiban, V. Gokulakrishnan, K. Ramamurthi, E. Elangovan, R. Martins, E. Fortunato, and R. Ganesan, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(1), p. 92-97, (2009).
- [11] M.F.A.M. Van Hest, M.S. Dabney, J.D. Perkins, D.S. Ginley, and M.P. Taylor, *Applied Physics Letters*, 87(3), p. 1-3, (2005).
- [12] R. Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi, *Journal of Applied Physics*, 83(5), p. 2631-2645, (1998).
- [13] K.H. Kim, K.C. Park, and D.Y. Ma, *Journal of Applied Physics*, 81(12), p. 7764-7772, (1997).
- [14] V. Assunção, E. Fortunato, A. Marques, H. A. Guas, I. Ferreira, M.E.V. Costa, and R. Martins, *Thin Solid Films*, 427(1-2), p. 401-405, (2003).
- [15] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F.B. Fernandes, P. Vilarinho, and R. Martins, *Vacuum*, 64, p. 281-285, (2002).
- [16] C. Terrier, J.P. Chatelon, and J.A. Roger, *Thin Solid Films*, 295(1-2), p. 95-100, (1997).
- [17] Y. Wang, T. Brezesinski, M. Antonietti, and B. Smarsly, *ACS Nano*, 3(6), p. 1373-1378, (2009).
- [18] G. Korotcenkov, S.D. Hana, *Materials Chemistry and Physics*, 113, p. 756-763, (2009).
- [19] M. Jiang, X. Liu, *Applied Surface Science*, 255, p. 3175-3178, (2008).
- [20] A.E. Rakhshani, Y. Makdisi, and H.A. Ramazaniyan, *Journal of Applied Physics*, 83(2), p. 1049-1057, (1998).
- [21] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, and M.G. Takwale, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(10), p. 1779-1782, (2005).
- [22] A. Ortiz, C. Falcony, J.A. Hernandez, M. Garcia, and J.C. Alonso, *Thin Solid Films*, 293(1-2), p. 103-107, (1997).
- [23] S.B. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 63(7), p. 0752051-0752057, (2001).
- [24] T.M. Barnes, K. Olson, and C.A. Wolden, *Applied Physics Letters*, 86(11), p.1-3, (2005).
- [25] J.G. Lu, Z.Z. Ye, F. Zhuge, Y.J. Zeng, B.H. Zhao, L.P. Zhu, *Appl. Phys. Lett.*, 85(15), p.31-34, (2004).
- [26] J. Ni, X. Zhao, X. Zheng, J. Zhao, and B. Liu, *Acta Materialia*, 57(1), p. 278-285, (2009).
- [27] R. Nagarajan, N. Duan, M.K. Jayaraj, J. Li, K.A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tate, and A.W. Sleight, *International Journal of Inorganic Materials*, 3(3), p. 265-270, (2001).
- [28] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *Nature*, 389, p. 939-942, (1997).

- [29] E. Elangovan, K. Ramamurthi, *Applied Surface Science*, 249, p. 183–196, (2005).
- [30] Yoshida, Sadafumi. “Efficiency of Drude Mirror-Type Selective Transparent Filters for Solar Thermal Conversion.” *Applied Optics* 17(1): (1978)145–50. 8, 9
- [31] H.Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, *MRS Bull.* 25 (2000) 28.
- [32] D.S.Ginley, C. Bright, *MRS Bull.* 25 (2000) 15.
- [33] B.G.Lewis, D.C. Paine, *MRS Bull.* 25 (2000) 22.
- [34] Kawazoe, H., H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, *MRS Bull.* 25 (2000) 28.
- [35] T.Minami, , *MRS Bull.* 25 (2000) 38.
- [36] A.J.Freeman, K.R. Poeppelmeier, T.O. Mason, R.P.H. Chang, T.J. Marks, *MRS Bull.* 25 (2000) 45.
- [37] R.G.Gordon, *MRS Bull.* 25 (2000) 52.
- [38] T.J.Coutts, D.L. Young, X. Li, *MRS Bull.* 25 (2000) 58.
- [39] R.B.H.Tahar, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 2631.
- [40] O.N.Mryasov, A.J. Freeman, *Phys. Rev. B.* 64 (2001) 233111.
- [41] C.M.Dai, C.S. Su, D.S. Chuu, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 1879.
- [42] X.Li, T. Gessert, C. DeHart, T. Barnes, H. Moutinho, Y. Yan, D. Young, M.
- [43] G.Haacke, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 7 (1977) 73.
- [44] J. Garnier « Elaboration de couches minces d’oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, (2009).
- [45] I. Stambolova, K. Konstantinov, *Materials Chemistry and Physics*, 63, p. 104-108, (2000).
- [46] S.T. Shishiyanu, T.S. Shishiyanu, *Sensors and Actuators B*, 107, p. 379-386, (2005).
- [47] A. Salehi, M. Gholizade, *Sensors and Actuators B*, 89, p. 173-179, (2003).
- [48] T. Miyata, T. Hikosaka, T. Minami, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 69(1), p. 16-21, (2000).
- [49] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 3(2), p. 147-155, (1991).
- [50] A.F. Aktaruzzaman, G.L. Sharma, L.K. Malhotra, *Thin Solid Films* 198 (1-2), pp. 67-74, (1991).
- [51] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, D. C.Paine, *Conducting Oxides for Photovoltaics*, *MRS Bulletin*, vol. 32, (2007).
- [52] C. Jie, G. Xin-shi, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 55, p. 323-329, (1998).
- [53] P. Jin, L. Miao, *Applied Surface Science*, 212-213, p. 775-781, (2003).
- [54] Z. Peng, Y. Wang, Y. Du, D. Lu, and D. Sun, *Journal of Alloys and Compounds*, 480(2), p. 537-540, (2009).
- [55] G.A. Niklasson and C.G. Granqvist, *Journal of Materials Chemistry*, 17(2), p. 127-156, (2007).
- [56] D.R. Rosseinsky and R.J. Mortimer, *Advanced Materials*, 13(11), p. 783-793, (2001).
- [57] P.R. Somani and S. Radhakrishnan, *Materials Chemistry and Physics*, 77(1), p. 117-133, (2003).
- [58] T.J. Coutts, D.L. Young, and X. Li, *MRS Bulletin*, 25(8), p. 58-65, (2000).
- [59] J.Y. Lee, J.H. Lee, H. Seung Kim, C.-H. Lee, H.-S. Ahn, H.K. Cho, Y.Y. Kim, B.H.Kong, and H.S. Lee, *Thin Solid Films*, 517(17), p. 5157-5160, (2009).
- [60] H. Ohta, K.-I. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, and H. Hosono, *Applied Physics Letters*, 77(4), p. 475-477, (2000).ix
- [61] J.Z. Zhao, H.W. Liang, J.C. Sun, J.M. Bian, Q.J. Feng, L.Z. Hu, H.Q. Zhang, X.P. Liang, Y.M. Luo, and G.T. Du, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(19), (2008).
- [62] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S.F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Nature Materials*, 4(1), p. 42-45, (2005).

- [63] O. Boussoum, « Etude de l'effet d'une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium ». Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).
- [64] K. Laga, « Etude et réalisation du semi conducteur Transparent SnO₂ par APCVD. Application Photovoltaïque ». Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2003).
- [65] Marquardt, Ashmore et Cann, « *Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure* », *Thin Solid Films*, vol. 496, 2006, p. 146 ([DOI 10.1016/j.tsf.2005.08.316](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.316))
- [66] Rogers, A., « *Delafossite, a Cuprous Metaferrite from Bisbee, Arizona* », *American Journal of Science*, vol. 35, 1913, p. 290–294
- [67] Pabst, A., « *Notes on the Structure of Delafossite* », *American Mineralogist*, vol. 23, n° 539–546, 1946
- [68] *Handbook of Mineralogy*, vol. III (Halides, Hydroxides, Oxides), Chantilly, VA, US, Mineralogical Society of America, 1997, PDF ([ISBN 0962209724](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.316))
- [69] Pabst, Adolf, « *Crystal Structure and Density of Delafossite* », *American Mineralogist*, vol. 20, 176–175 p., 1938
- [70] Shannon, Rogers et Prewitt, « *Chemistry of noble metal oxides. I. Syntheses and properties of ABO₂ delafossite compounds* », *Inorganic Chemistry*, vol. 10, n° 4, 713 p., 1971 ([DOI 10.1021/ic50098a011](https://doi.org/10.1021/ic50098a011))
- [71] Jin et Chuamanov, « *Solution Synthesis of Pure 2H CuFeO₂ at Low Temperatures* », *RSC Advances*, vol. 6, n° 31, 2016, p. 26392–26397 ([DOI 10.1039/C6RA01901C](https://doi.org/10.1039/C6RA01901C))
- [72] C.T. Prewitt, R.D. Shannon, D.B. Rogers, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 719.
- [73] D.B. Rogers, R.D. Shannon, C.T. Prewitt, J.L. Gillson, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 723.
- [74] C.T. Prewitt, R.D. Shannon, D.B. Rogers, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 719.
- [75] A. Jacob, C. Parent, P. Boutinaud, G. Le Flem, J.-P. Doumerc, A. Ammar, M. Elazhari, M. Elahtmani, *Solid State Comm.* 103 (1997) 529.
- [76] M. Tanaka, M. Hasegawa, T. Higuchi, T. Tsukamoto, Y. Tezuka, S. Shin, H. Takei, *Phys. B.* 245 (1998) 157.
- [77] H. Yanagi, H. Kawazoe, A. Kudo, M. Yasukawa, H. Hosono, *J. Electroceram.* 4 (2000) 407.
- [78] B.J. Ingram, T.O. Mason, R. Asahi, K.T. Park, A.J. Freeman, *Phys. Rev. B.* 64 (2001) 155114.
- [79] O.P.a.I. Riess, *Solid State Ionics.* 81 (1995) 29.
- [80] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *Nature.* 389 (1997) 939.
- [81] H. Yanagi, S.-I. Inoue, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono, N. Hamada, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 4159.
- [82] K. Ueda, T. Hase, H. Yanagi, H. Kawazoe, H. Hosono, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 1790.
- [83] N.A. Ashmore, D.P. Cann, *J. Mater. Sci.* (in press) (2005)
- [84] H. Yagi, W.-S. Seo, K. Koumoto, *Key Eng. Mat.* 181-182 (2000) 63.
- [85] J. Tate, M.K. Jayaraj, A.D. Draeseke, T. Ulbrich, A.W. Sleight, K.A. Vanaja, R. Nagarajan, J.F. Wager, R.L. Hoffman, *Thin Solid Films.* 411 (2002) 119.
- [86] R. Nagarajan, N. Duan, M.K. Jayaraj, J. Li, K.A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tate, A.W. Sleight, *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 265.
- [87] K. Isawa, Y. Yaegashi, M. Komatsu, M. Nagano, S. Sudo, *Phys. Rev. B.* 56 (1997) 3457.
- [88] B.J. Ingram, G.B. Gonzalez, T.O. Mason, D. Shahriari, A. Barnabè, D. Ko, K. Poppelmeier, *Chem. Mater.* 16 (2004) 5616.
- [89] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* B25 (1969) 925.
- [90] B.J. Ingram, B.J. Harder, N.W. Hrabe, T.O. Mason, K. Poppelmeier, *Chem.*

Mater. 16 (2004) 5623.

[91] R.B. Gall, N.A. Ashmore, M.A. Marquardt, X. Tan, D.P. Cann, J. Alloy Compd. 391 (2005) 262.

[92] X. Nie, X.N. Wei, S.B. Zhang, Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 066405.

[93] S.B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, J. Appl. Phys. 83 (1998) 3192.

[94] S.B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 1232.

[95] H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda, H. Hosono, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 1583.

[96] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, Nature. 389 (1997) 939.

[97] H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, MRS Bull. 25 (2000) 28.

[98] H. Yanagi, S.-I. Inoue, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono, N. Hamada, J. Appl. Phys. 88 (2000) 4159.

[99] H. Yanagi, K. Ueda, S. Ibuki, T. Hase, H. Hosono, H. Kawazoe. Materials Research Society Symposium. (2000) 235.

[100] T. Otabe, K. Ueda, A. Kudoh, H. Hosono, H. Kawazoe, Appl. Phys. Lett. 71 (1998) 1036.

[101] X. Nie, X.N. Wei, S.B. Zhang, Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 066405.

[102] H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, Trans. Mater. Res. Soc. Japan. 26 (2001) 997.

[103] H. Yanagi, K. Ueda, S. Ibuki, T. Hase, H. Hosono, H. Kawazoe. Materials Research Society Symposium. (2000) 235.

[104] H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda, H. Hosono, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 1583.

[105] R.E. Stauber, P.A. Parilla, J.D. Perkins, D.S. Ginley. Materials Research Society Symposium. (2000) 265.

[106] K. Ueda, T. Hase, H. Yanagi, H. Kawazoe, H. Hosono, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, J. Appl. Phys. 89 (2001) 1790.

[107]<https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-argent-14862/>

[108]https://fr.wikipedia.org/wiki/Ferdinand_Reich

[109]https://fr.wikipedia.org/wiki/Hieronimus_Theodor_Richter

[110][https://fr.wikipedia.org/wiki/Johan_Gadolin#:~:text=Johan%20Gadolin%20\(n%C3%A9%20le%205,Myn%C3%A4m%C3%A4ki\)%20%C3%A9tait%20un%20chimiste%20finlandais.](https://fr.wikipedia.org/wiki/Johan_Gadolin#:~:text=Johan%20Gadolin%20(n%C3%A9%20le%205,Myn%C3%A4m%C3%A4ki)%20%C3%A9tait%20un%20chimiste%20finlandais.)

[111]https://en.wikipedia.org/wiki/Carl_Gustaf_Mosander

[112]https://fr.wikipedia.org/wiki/Joseph_Priestley

[113]<https://www.futura-sciences.com/sciences/personnalites/chimie-antoine-lavoisier-548/>

[114] R.D. Shannon, D.B. Rogers, C.T. Prewitt, Inorg. Chem. 10 (1971) 713.

[115] J.B. Wiley, E.G. Gillan, R.B. Kaner, Mater. Res. Bull. 28 (1999) 893.

[116] D.Y. Shahriari, A. Barnabè, T.O. Mason, K.R. Poeppelmeier, Inorg. Chem. 40 (2001) 5734.

[117] D.Y. Shahriari, N. Erdman, U.T.M. Haun, M.C. Zarzynczny, L.D. Marks, K.R. Poeppelmeier, J. Phys. Chem. Solids. 64 (2003) 1437.

[118] B.J. Ingram, G.B. Gonzalez, T.O. Mason, D. Shahriari, A. Barnabè, D. Ko, K. Poppelmeier, Chem. Mater. 16 (2004) 5616.

[119] J.E. Clayton, D.P. Cann, N. Ashmore, Thin Solid Films. 411 (2002) 140.

[120] S. Park, D.A. Keszler, J. Solid State Chem. 173 (2003) 355.

[121] M. Shimode, Y. Hayashi, M. Sasaki, K. Mukaida, Mater. Trans. 41 (2000) 1111.

[122] T. Otabe, K. Ueda, A. Kudoh, H. Hosono, H. Kawazoe, Appl. Phys. Lett. 71 (1998) 1036.

[123] M. Ohashi, Y. Iida, H. Morikawa, J. Am. Ceram. Soc. 85 (2002) 270.

[124] K. Tonooka, K. Shimokawa, O. Nishimura, Thin Solid Films. 411 (2002) 129.

[125] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono,

Nature. 389 (1997) 939.

[126] H. Yanagi, H. Kawazoe, A. Kudo, M. Yasukawa, H. Hosono, J. Electroceram. 4 (2000) 407.

[127] K. Tonooka, H. Bando, Y. Aiura, Thin Solid Films. 445 (2003) 327.

[128] H. Yanagi, K. Ueda, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Hosono, Solid State Comm. 121 (2002) 15.

[129] H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda, H. Hosono, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 1583.

[130] H. Yanagi, K. Ueda, S. Ibuki, T. Hase, H. Hosono, H. Kawazoe. Materials Research Society Symposium. (2000) 235.

[131] H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, Trans. Mater. Res. Soc. Japan. 26 (2001) 997.

[132] H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, MRS Bull. 25 (2000) 28.

[133] K. Ueda, T. Hase, H. Yanagi, H. Kawazoe, H. Hosono, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, J. Appl. Phys. 89 (2001) 1790.

[134] H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, K. Ueda, H. Hosono, Int. J. Mod. Phys. B. 16 (2002) 173.

[135] S. Ibuki, H. Yanagi, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono, J. Appl. Phys. 88 (2000) 3067.

[136] Y. Kakehi, S. Nakao, K. Satoh, T. Yotsuya, Thin Solid Films. 445 (2003) 294.

[137] H. Gong, Y. Wang, Y. Luo, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 3959.
105

[138] A.N. Banerjee, K.K. Chattopadhyay, Appl. Surf. Sci. 225 (2004) 243.

[139] A.N. Banerjee, S. Kundoo, K.K. Chattopadhyay, Thin Solid Films. 440 (2003) 5.

[140] A.N. Banerjee, R. Maity, K.K. Chattopadhyay, Mater. Lett. 58 (2003) 10.

[141] A.N. Banerjee, R. Maity, P.K. Ghosh, K.K. Chattopadhyay, Thin Solid Films. 474 (2005) 261.

[142] R.E. Stauber, P.A. Parilla, J.D. Perkins, D.S. Ginley. Materials Research Society Symposium. (2000) 265.

[143] N. Tsuboi, Y. Takahashi, S. Kobayashi, H. Shimizu, K. Kato, F. Kaneko, J. Phys. Chem. Solids. 64 (2003) 1671.

[144] J. Tate, M.K. Jayaraj, A.D. Draeseke, T. Ulbrich, A.W. Sleight, K.A. Vanaja, R. Nagarajan, J.F. Wager, R.L. Hoffman, Thin Solid Films. 411 (2002) 119.

[145] R. Nagarajan, N. Duan, M.K. Jayaraj, J. Li, K.A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tate, A.W. Sleight, Int. J. Inorg. Mater. 3 (2001) 265.

[146] N. Duan, A.W. Sleight, M.K. Jayaraj, J. Tate, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 1325.

[147] R. Nagarajan, A.D. Draeseke, A.W. Sleight, J. Tate, J. Appl. Phys. 89 (2001) 8022.

[148] T. Otabe, K. Ueda, A. Kudoh, H. Hosono, H. Kawazoe, Appl. Phys. Lett. 71 (1998) 1036.

[149] H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, MRS Bull. 25 (2000) 28.

[150] A. Kudo, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, H. Kawazoe, Y. Yano, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 2851.

[151] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, Nature. 389 (1997) 939.

[152] H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, Trans. Mater. Res. Soc. Japan. 26 (2001) 997.

[153] R. B. Gall, N. Ashmore, M. A. Marquardt, X. Tan, D. P. Cann, Journal of Alloys and Compounds: Volume 391, Issues 1–2, (2005) 262-266.

[154] H. Yanagi, S.-I. Inoue, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono, N. Hamada, J. Appl. Phys. 88 (2000) 4159.

[155] H. Yanagi, H. Kawazoe, A. Kudo, M. Yasukawa, H. Hosono, J. Electroceram. 4 (2000) 407.

- [156] H. Yanagi, K. Ueda, S. Ibuki, T. Hase, H. Hosono, H. Kawazoe. Materials Research Society Symposium. (2000) 235.
- [157] K. Tonooka, H. Bando, Y. Aiura, Thin Solid Films. 445 (2003) 327.
- [158] H. Yanagi, K. Ueda, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Hosono, Solid State Comm. 121 (2002) 15.
- 53
- [159] H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda, H. Hosono, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 1583.
- [160] K. Ueda, T. Hase, H. Yanagi, H. Kawazoe, H. Hosono, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, J. Appl. Phys. 89 (2001) 1790.
- [161] H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, K. Ueda, H. Hosono, Int. J. Mod. Phys. B. 16 (2002) 173.
- [162] H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, Trans. Mater. Res. Soc. Japan. 26 (2001) 997.
- [163] S. Ibuki, H. Yanagi, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono, J. Appl. Phys. 88 (2000) 3067.
- [164] Y. Kakehi, S. Nakao, K. Satoh, T. Yotsuya, Thin Solid Films. 445 (2003) 294.
- [165] H. Gong, Y. Wang, Y. Luo, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 3959.
- [166] J. Tate, M.K. Jayaraj, A.D. Draeseke, T. Ulbrich, A.W. Sleight, K.A. Vanaja, R. Nagarajan, J.F. Wager, R.L. Hoffman, Thin Solid Films. 411 (2002) 119.
- [167] R. Nagarajan, N. Duan, M.K. Jayaraj, J. Li, K.A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tate, A.W. Sleight, Int. J. Inorg. Mater. 3 (2001) 265.
- [168] N. Duan, A.W. Sleight, M.K. Jayaraj, J. Tate, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 1325.
- [169] R. Nagarajan, A.D. Draeseke, A.W. Sleight, J. Tate, J. Appl. Phys. 89 (2001) 8022.
- [170] H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, MRS Bull. 25 (2000) 28.
- [171] T. Otabe, K. Ueda, A. Kudoh, H. Hosono, H. Kawazoe, Appl. Phys. Lett. 71

Chapitre II

Théorie et méthode de calcul

II.1.Introduction:

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier 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 (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), Pour décrire un matériau. Il faut savoir ses propriétés (électroniques, structurales, optiques,...), et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et ions qui le constituent. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger.

II.2.Equation de Schrödinger à un électron:

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique du solide est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger:

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II-1})$$

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons). L'hamiltonien H d'un système à N électrons et M noyaux représente la somme des différentes contributions énergétiques à l'énergie totale : énergies

Cinétiques (électrons et noyaux) et énergies potentielles (électrons-noyaux, noyaux-noyaux, électrons-électrons). L'opérateur Hamiltonien correspondant à cette énergie totale est :

$$H_{total} = T_n + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_e \quad (\text{II-2})$$

Avec $T_{\text{él}}$ et T_{noy} les opérateurs énergie cinétique des électrons et des noyaux, $V_{\text{él-él}}$ et $V_{\text{noy-noy}}$ les potentiels d'interaction entre les électrons et entre les noyaux, $V_{\text{noy-él}}$ le potentielle d'attraction noyaux-électrons.

La solution de l'équation (II.1) avec H_{Tot} conduit à la résolution d'un problème à N corps. A ce stade, l'opérateur hamiltonien dépend de (N + M) particules en interaction, ce qui rend la résolution analytique de l'équation (I.2) est impossible, il faut donc faire des approximations. Dans ce qui suit, nous allons présenter différentes approximations qui vont nous permettre de s'affranchir de cette difficulté.

II.2.1.L'approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer [1] a été introduite pour la première fois en 1927, c'est une approximation qui néglige le mouvement des noyaux par rapport à ceux des électrons (approximation adiabatique). Cette idée suppose qu'il y a une grande différence de masse entre les noyaux et les électrons et une différence d'échelle de temps entre les mouvements électroniques et nucléaires. De ce fait, On néglige ainsi l'énergie cinétique T_{noy} des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux $V_{\text{noy-noy}}$ devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. Donc (II.2) s'écrit :

$$H_{\text{total}} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{II-3})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables, c'est-à-dire quand la fonction d'onde $\Psi_{\text{él}}$ ne subit pas de variations brusques lorsque les noyaux varient. Elle atteint ses limites lorsque l'on traite par exemple des problèmes de collisions ou bien des problèmes de croisements de surfaces d'énergie potentielle. La solution d'un tel problème ainsi que son éventuelle représentation analytique s'annonce une tâche difficile compte tenu de la mémoire limitée des outils informatiques. Cependant, il est possible de reformuler le problème en employant les théorèmes et les approximations adaptés.

II.2.2.L'approximation de Hartree :

L'approximation de Hartree [2] consiste à trouver les fonctions propres de l'hamiltonien du Système sous la forme :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (\text{II-4})$$

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

- La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est sur estimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte. Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock» [2] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{II-5})$$

Le calcul variationnelle montre que chaque fonction d'onde $\psi_i(\mathbf{r})$ doit pour rendre minimale l'énergie moyenne $\langle H \rangle$ être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule. Dans la suite du texte, nous utiliserons les unités atomique $\hbar^2/2m = e^2/2 = 1$ avec la correspondance 1 u.a. de longueur = 0.529177 Å et 1 Ry = 13.605814 eV.

$$[-\nabla^2 + W(\mathbf{r}) + U_i(\mathbf{r})]\Psi_i = E_i\Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II-6})$$

Le premier terme potentiel $W(r)$ de cette équation est issu directement du hamiltonien H. Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme potentiel de l'équation (II-6), $U_i(\mathbf{r})$, appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état Ψ_j

$$U_i(\mathbf{r}) = \iiint \frac{e^2 \rho_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}' \quad (\text{II-7})$$

Avec, pour densité électronique au point \mathbf{r}'

$$\rho_i(\mathbf{r}') = \sum_{j \neq i} |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \quad (\text{II-8})$$

Il existe N équations de la forme (II-6) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(\mathbf{r})$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

On distingue essentiellement trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

- ✓ Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [3-4], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- ✓ Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [4-5] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère «s-p» des métaux simples.
- ✓ Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [6] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [7-8] applicables à une plus grande variété de matériaux. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [9] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II-3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

II-3.1. Introduction :

Après la formulation de la mécanique quantique, *Thomas* (1926) et *Fermi* (1928) a introduit l'idée d'écrire l'énergie totale d'un système comme une fonctionnelle de la densité totale des électrons. Cette idée a été suivie par un travail purement théorique du à *Hohenberg* et *Kohn* (1964) [10], qui ont donné la formulation d'une nouvelle théorie qui s'appelle ; la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [11,12]. Après cette formulation, les physiciens se sont motivés pour chercher des nouvelles approches de calcul des structures électroniques (*Kohn* et *Sham* ; 1965). *Slater* [13](1951) a développé une approche connue sous le nom de la méthode $X\alpha$. Cette méthode est utilisée dans l'approximation de *Hartree-Fock* [14,15]. La méthode $X\alpha$ est généralement prise comme une forme simplifiée de la DFT. Contrairement à la théorie de *Hartree-Fock* qui se base sur une description des électrons individuels interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système, la DFT est basée sur la considération du système à "tout électrons".

Dans la DFT, l'énergie totale est décomposée en trois contributions : l'énergie cinétique, l'énergie du Coulomb due aux interactions électrostatiques entre toutes les particules chargées du système, et le terme d'échange et de corrélation due aux interactions à plusieurs électrons. Cette décomposition est

formellement exacte, mais l'expression du terme d'échange et de corrélation est inconnue. Dans cette théorie, la densité totale des électrons est considérée comme étant la somme des densités électroniques construites à partir des fonctions d'onde d'un électron (*LDA*) [16,17]. Ces fonctions d'onde d'un électron sont similaires à celles de la théorie de *Hartree-Fock*. La *DFT* a été successivement étendue pour les systèmes ouverts et les solides magnétiques. Dans ce cas, l'énergie d'échange et de corrélation ne dépend pas seulement de la densité locale d'électron, mais aussi de la densité locale du spin. Cette généralisation de la *LDA*, est nommée l'approximation de la densité locale du spin (*LSDA*) [16]. En réalité, l'application de l'approche de *Hartree-Fock* et l'approximation de la densité locale du spin dépend du type d'interaction entre les particules du système. Si ces interactions ont une dimension plus grande que la distance inter atomique, l'approche qui donne des bons résultats, c'est celle de *Hartree-Fock*, et qui décrit les interactions d'échange et de corrélation par des orbitales moléculaires (*MO*), ces orbitales sont larges et étendues au-delà de la distance inter atomique. Mais, si ces interactions sont de nature à courte portée, par rapport à la distance inter atomique, l'approximation de la densité locale est appropriée, parce que les orbitales moléculaires convergent très légèrement. Plusieurs travaux effectués en utilisant la *LDA* [17,18] ont montrés que cette approche donne des bons résultats et fournies de meilleures informations sur les propriétés structurales des métaux, des composés de métaux de translation et des molécules.

II-3. 2. L'évolution de la fonctionnelle de densité :

L'avantage du développement de la *DFT* [11,12] consiste dans le calcul des structures des bandes énergétiques pour les solides, qui ont une vaste application dans la technologie moderne actuelle. Dans les années soixante (1960) [19], quand la chimie quantique commence par des études systématique de *Hartree-Fock* sur les petites molécules [20], le calcul de structure des bandes a été possible seulement pour les systèmes simples, tels que pour le Cuivre où le Silicium qui contiennent seulement quelques atomes par maille élémentaire. La physique de l'état solide a pour but la compréhension des comportements électronique (conduction, résistivité,...), des types de liaison, et la prédiction des excitations électronique (le gap et les spectres photo excitation,...etc.). Pour une structure cristalline donnée, le potentiel cristallin est construit à partir des densités atomiques superposées. Les bandes d'énergie sont évaluées pour des points spéciaux dans l'espace des phases sans perfectionner la densité d'électron à travers la procédure self-consistence. La forme du potentiel cristallin est simplifiée dans l'approximation *muffin-tin* qui a été développée par *Slater* (1937) [6], a un potentiel à symétrie sphérique autour des atomes et un potentiel constant entre les sphères atomiques. En 1970, la *DFT* devient une méthode très large en base, dans les calculs des structures de bandes d'énergie. Telles que

la méthode des ondes planes augmentés (*APW*) (*Slater*, 1937) [21] et la méthode de *Korringa-Kohn-Rostoker* (*KKR*) (*Korringa*, 1947; *Kohn et Rostoker*, 1954) [22,23]. Qui sont très ennuyeux autant que le système d'équation est résolu dans chaque étape itérative de la procédure self-consistence non linéaire (*les éléments de matrice dépendent de l'énergie*). L'étape majeure dans le développement des ces techniques est l'introduction des méthodes linéaires telle que la méthode linéaire des ondes planes augmentés (*LAPW*) [24,25] [*Koelling et Arbman*, 1975 ; *Andersen*, 1975] et la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (*LMTO*) [25][*Andersen*, 1975]. En 1980, les chimistes ont développé une seconde forme analytique dans la théorie de *Hartree-Fock* pour but d'investir des propriétés structurales et vibrationnelles des molécules. Alors que, les physiciens ont développé des méthodes self-consistentes à tout électron. Parmi elles, la méthode linéaire des ondes planes augmentés avec un potentiel total (*FP-LAPW*) [20] c'est cette méthode qui va être utilisée.

La physique de la matière condensée a pour objectif d'expliquer les propriétés électroniques des systèmes d'électrons en interaction et cela en se basant sur la mécanique quantique. Cependant à cause du nombre très élevé des interactions, la résolution de l'équation de Schrödinger devient une tâche très difficile même impossible. Pour cela les techniques et les approximations faites par Dirac (1929), dont le but est de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules. Le développement de la *DFT-LDA* a été mis en évidence pour résoudre ce type de problèmes et pour résoudre ainsi les systèmes à plusieurs atomes par cellule unitaire.

II-4. La formulation de la DFT :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[11,12] et de LDA [16,17] est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [10]. L'hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe V_{ext} est donné par :

$$H = T + U + V = \sum_i^N (-\nabla_i^2) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_j^N \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^N V_{ext}(\mathbf{r}_i) \quad (\text{II-9})$$

Premièrement, Hohenberg et Kohn [10]. Ont montré que le potentiel extérieur est rigoureusement représenté par une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, donc la fonctionnelle de l'énergie s'exprime en fonction de $\rho(\mathbf{r})$

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = F_{HK}[\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (\text{II-10})$$

$$F_{HK}[\rho] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle$$

Soit, en tenant compte de l'approximation de Hartree

$$F_{HK}[\rho] = \frac{1}{2} \iint 2\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[\rho] \quad (\text{II-11})$$

$G[\rho]$ est une fonctionnelle qu'on définira par la suite. Elle représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique $F[\rho]$ et $G[\rho]$ sont valables quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn [10] montrent que la densité vraie de l'état fondamental est la densité qui minimise $F[\rho]$. Par conséquent, si la fonctionnelle universelle $F[\rho] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser ce principe variationnel pour déterminer l'énergie fondamentale et la densité électronique pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho]$. Il est utile de noter que ce théorème s'applique également en l'absence d'interaction entre les électrons.

$$H_s = T + V = \sum_i^N (-\nabla^2) + \sum_I^N V_s(\mathbf{r}_I) \quad (\text{II-12})$$

Donc, l'équation de Schrödinger est :

$$[-\nabla^2 + V_s(\mathbf{r})]\phi(k, \mathbf{r}) = E_j \phi_j(k, \mathbf{r}) \quad (\text{II-13})$$

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

$$\rho[\mathbf{r}] = \sum_{jk}^{occ} |\phi_j(k, \mathbf{r})|^2 \quad (\text{II-14})$$

Kohn et Sham [11] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé la propriété variationnelle pour obtenir une description de la détermination de l'énergie de l'état fondamental et de la densité donnant la fonctionnelle $E_{XC}[\rho]$. Par suite, $G[\rho]$ est de la forme :

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \text{ (II-15)}$$

Où T_s est l'énergie cinétique d'une particule libre et $E_{xc}[\rho]$ une fonctionnelle de l'échange et de la corrélation.

$$\langle \Psi | T | \Psi \rangle = \sum_{jk}^{occ} \int \phi_j^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) (-\nabla^2) \phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \text{ (II-16)}$$

Nous avons ainsi isolé deux termes : Le terme de Hartree dans l'équation (I-11) et celui de l'énergie cinétique dans l'équation (II-15), qui, tous les deux jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont vraisemblablement les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des particules libres ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans la fonctionnelle de l'énergie. $E_{xc}[\rho]$

II-5. L'approximation de la densité locale (LDA) :

Plusieurs procédures conventionnelles appliquées dans le calcul de l'énergie des bandes des solides sont basées sur *DFT* et la *LDA*, L'approximation de la densité locale (LDA) consiste à écrire :

$$E_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \text{ (II-17)}$$

Ce qui est exact si les densités varient lentement. Le terme d'échange et de corrélation ε_{xc} est approché par une fonction locale de la densité qui reproduit habituellement l'énergie connue du gaz électronique dont la distribution est supposé uniforme.

L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970 avec les travaux de Zunger et Freeman [26], ainsi que ceux de Moruzzi et al. [27]. Il existe à présent d'excellents ouvrages sur le sujet (Lundqvist et March [28], Callaway et March [29], Dreizler et Provincia [30], Parr et Yang[31]).

La fonctionnelle de l'énergie s'écrit désormais sous la forme :

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = \langle \phi_s | T | \phi_s \rangle + \int \left(\frac{1}{2} \int \frac{2\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{ext}(\mathbf{r}) + \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \right) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \text{ (II-18)}$$

La recherche de la valeur minimale de la densité conduit aux équations de Kohn-Sham (KS) [11].

$$[-\nabla^2 + \int \frac{2\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\rho(\mathbf{r}))]\Psi_j(\mathbf{k}-\mathbf{r}) = E_j(\mathbf{k})\Psi_j(\mathbf{k},\mathbf{r}) \quad (\text{II-19})$$

Où $V_{xc}(\rho(r))$ est le potentiel pour l'échange et la corrélation

$$V_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \mu_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \quad (\text{II-20})$$

L'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$ est écrite avec l'approximation de la densité locale (LDA) sous la forme :

$$E_{xc}[\rho] = \int d\mathbf{r}^3 \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \quad (\text{II-21})$$

et où μ_{xc} est la partie d'échange et de corrélation du potentiel chimique dans un gaz d'électrons libres de densité $\rho(\mathbf{r})$. Les estimations les plus utilisées de ε_{xc} et μ_{xc} ont été données par Hedin et Lundqvist [32]. L'interaction répulsive entre les électrons du métal crée autour de chacun d'eux un trou de corrélation dans la distribution de charge électronique. L'électron et son trou forment une quasi-particule indépendante qui peut être traitée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il existe plusieurs approximations de cette théorie, qui traitent l'effet de corrélation et d'échange entre les électrons par un potentiel local $V_{ex}(\rho(\mathbf{r}))$ dépendant de la densité de charge électronique totale au point considéré. Les potentiels utilisés par Slater [13], Gaspar [33] et Kohn & Sham [11] ont donné naissance à ce qu'on appelle l'approximation X_α

$$V_{ex}\rho(\mathbf{r}) = \frac{3}{2}\alpha[-2(\frac{3}{\pi}\rho(\mathbf{r}))^{\frac{1}{3}}] \quad (\text{II-22})$$

où α est une constante ajustable, qui vaut 1 pour le potentiel de Slater et 2/3 pour le potentiel de Kohn-Sham. Pour la plupart des métaux, les valeurs de α donnant des résultats compatibles avec les mesures expérimentales sont comprises dans l'intervalle [2/3, 1]. Plus récemment, à partir de l'étude du gaz d'électrons en interaction, Hedin et Lundqvist [32] ont obtenu un potentiel d'échange et de corrélation où $3\alpha/2$ est remplacé par une fonction β de la densité $\rho(\mathbf{r})$ sans paramètre ajustable :

$$V_{ex}\rho(\mathbf{r}) = \beta(\mathbf{r}_s)[-2(\frac{3}{\pi}\rho(\mathbf{r}))^{\frac{1}{3}}] \quad (\text{II-23})$$

$$\text{Avec } \frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho(\mathbf{r})}$$

$$\text{Et } \beta(r_s) = 1 + BX \log\left(1 + \frac{1}{X}\right)$$

$$\text{Où } X = \frac{r_s}{A}, A = 21, c = 0.045, B = \frac{\pi AC}{2} \sqrt{\frac{4}{9\pi}} = 0.7734$$

Ce potentiel a été par la suite étendu au cas des métaux magnétiques par Von Barth et Hedin [34] puis par Moruzzi [35].

Dans le cas des systèmes polarisés, la densité de charge est décomposée en deux parties, la densité du spin haut $\rho \uparrow(r)$ et du spin bas $\rho \downarrow(r)$. Donc, l'énergie d'échange et de corrélation est donnée comme étant une fonctionnelle de deux densités du spin d'électron, c'est l'approximation de la densité locale du spin (*LSDA*) [16,17]:

$$E_{XC}^{LDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{unif}[\rho \uparrow(\mathbf{r}) + \rho \downarrow(\mathbf{r})] \quad (\text{II-24})$$

II-6. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [36,37]. Dans cette approximation, une Expression similaire à l'équation (II-21) est utilisée, mais avec $\varepsilon_{XC}[\rho]$ remplacé par une fonction locale de la densité et de la grandeur de son gradient $\varepsilon_{XC}(\rho, |\nabla\rho|)$,

$$E_{XC}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int dr^3 f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow, \nabla\rho \downarrow) \quad (\text{II-25})$$

La *GGA* améliore les propriétés de l'état fondamental des atomes légers, des molécules, des agrégats et des solides composés. Plusieurs propriétés des métaux de transition *3d* sont perfectionnées. L'énergie magnétique des métaux de transition *3d* peut être sur estimée.

La *GGA* conduit à une augmentation successive pour le paramètre du réseau de quelques matériaux qui contient les éléments lourds, et ceci détériore la qualité des résultats relativement à la *LDA*.

II-7. Les caractéristiques de la DFT :**II-7.1. Généralité :**

Dans les solides, le théorème de *Bloch* facilite les calculs de la *DFT*, car la densité de charge a la même périodicité que le réseau, ainsi que l'hamiltonien de Kohn et Sham pour une seule particule. Les orbitales de *K.S* avec différents moments de Bloch sont couplées indirectement par la densité, qui dépend du potentiel. Dans les calculs basés sur la *DFT*, les équations de K-S d'une seule particule peuvent être résolues séparément sur un ensemble de points dans la zone de Brillouin, et les orbitales qui en résultent sont utilisées dans la construction de la densité de charge.

La *DFT* a été appliquée sur tous les éléments du tableau périodique, y compris les éléments lourds qui ont un effet relativiste très important tels que les métaux de transition, les terres rares, et les actinides. Cette approche peut être utilisée aussi pour l'étude des matériaux avec différentes liaisons, métallique, covalente, et ionique. En plus, avec l'introduction des corrections par l'ajout du gradient dans le calcul de terme d'échange et de corrélation, même les faibles interactions tel que les liaisons d'hydrogène peuvent raisonnablement bien être décrites. Les premiers résultats obtenus par cette approche sont : la densité d'électron, l'énergie et la fonction d'onde d'une particule, et l'énergie totale, ainsi que les autres propriétés (électroniques, optiques, et magnétiques, les moments dipolaires, la polarisabilité, et les moments magnétiques...etc.).

II-7.2. Domaine d'application :

Par analogie à la méthode de *Hartree-Fock*, les calculs basés sur la *DFT* fournissent de bons résultats pour les propriétés structurales, électroniques, et vibrationnelles. Ainsi, elle permet une meilleure prédiction des propriétés optiques, et magnétiques en comparaison avec la méthode de *Hartree-Fock*.

II-7-3. Exactitude :

Pour les solides, les molécules, et les surfaces, les distances inter atomique d'équilibre sont prédites avec précision dans le calcul de la *DFT* avec 0.02% par rapport aux données expérimentales, ainsi que les angles des liaisons calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. Les résultats obtenus par cette méthode sont comparable à ceux trouvés par les autres méthodes de la mécanique quantique qui sont corrélées et très sophistiquées tel que la théorie du Cluster couplé (*coupled cluster theory*) ; par exemple, les fréquences vibrationnelles sont prédites avec une exactitude de l'ordre de 10^{-50} cm⁻¹). Jusqu'à présent, il y'a aucune théorie qui nous permet une amélioration systématiques de la précision des résultats obtenus par la *DFT*, ceci est une différence conceptuelle majeur en comparaison avec les méthodes de la théorie de *Hartree-Fock* où il y'a une technique qui contrôle cette précision. Les calculs

de la *DFT* entraînent des intégrations numériques en addition à l'évolution des expressions analytiques. Ces intégrations numériques introduisent une difficulté numérique dans la géométrie d'optimisation des molécules hautement flexible. Ainsi, la précision numérique des calculs de *Hartree-Fock* est limitée par la précision des machines (typiquement 14 décimales) tandis que la précision des calculs de la *DFT* est gouvernée par la résolution de la grille.

II-8. La solution de l'équation de Kohn et Sham d'une seule particule :

Les méthodes de calcul des structure des bandes basées sur la *DFT* sont classifiées selon les représentations utilisées pour la densité, le potentiel, et les orbitales de *Kohn et Sham*. Le choix de la représentation est fait pour réduire le temps de calcul, minimiser les efforts, et atteindre une exactitude suffisante. Ceci a conduit à l'utilisation d'une large gamme de techniques avec différentes bases, comme le pseudo potentiel ab-initio (*APW*) [37,38], la méthode linéaire des ondes plane augmentés (*LAPW*) [39], la méthode linéaire de (*LKKR*) [39,40], et plusieurs autres méthodes. Dans la méthode du pseudo potentiel ab-initio et la méthode *LAPW*, les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrites sous la forme :

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (\text{II-26})$$

Où $\phi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et $C_{i\alpha}$ sont les coefficients associés. Après le choix de la base, ces coefficients sont les seules variables dans le problème (on note que la densité dépend seulement des orbitales de *Kohn et Sham*) et l'énergie totale dans la *DFT* est variationnelle. La solution consiste à déterminer les $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T_s(\rho)$, on utilise les valeurs propres de la particule unique :

$$E(\rho) = E_{ii}(\rho) + \sum_{occ} \varepsilon_i + E_{xc}(\rho) - \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) (\mathbf{V}_{xc}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} V_H(\mathbf{r})) \quad (\text{II-27})$$

où la somme est calculée sur les orbitales occupées, L'optimisation des coefficients $C_{i\alpha}$ et la détermination de la densité de charge self-consistent se font séparément. Dans le schéma figure (II-1), il est nécessaire de déterminer à plusieurs reprises les $C_{i\alpha}$ qui résoudre les équations d'une seule particule.

Pour une densité de charge fixe. En utilisant quelque techniques numériques standard, on peut construire l'équation séculaire donnée par :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II-28})$$

II-9. La self consistance dans les calculs de la DFT :

La puissance du théorème de *Hohenberg* et *Kohn* réside dans le fait que l'énergie est variationnelle. La vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie. La densité de charge est obtenue en utilisant l'équation (II-14) [36], et la densité de charge de la $(i+1)$ ème itérations a la forme suivante :

$$\rho_{ent}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{ent}^i + \alpha\rho_{sort}^i \quad (\text{II-29})$$

Où α est le paramètre de mixage. Si α est suffisamment petit les itérations convergent. Cependant, le rayon de convergence devient rapidement petit quand la dimension de la cellule unité augmente, particulièrement pour les systèmes métalliques. Plusieurs techniques de calcul ont été mises en évidence, parmi elles on trouve la méthode de *Broyden* (1965) [37] qui s'effectue selon le schéma de la figure (II-1). Ce processus commence par une superposition des densités atomiques pour construire la densité cristalline initiale $\rho^{ent}(r)$, cette densité est utilisée par la suite pour calculer le potentiel $V(r)$ qui est utilisé dans la résolution des équation de *Kohn* et *Sham* d'une seule particule et la détermination de l'énergie de Fermi. Après cette étape, une nouvelle densité de sortie doit être créée et testée suivant certaines conditions de convergence. Alors, si cette densité obéit à ces conditions on s'arrête, sinon on mixe les densités de sortie et d'entrée suivant l'équation (II-42) et le processus se répète jusqu'à la convergence de la densité ; c'est l'approximation du gradient généralisé (*GGA*) [36,37]

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (\text{II-30})$$

Donc, en gardant la même expression que la *LDA*, et on remplace le terme $\varepsilon_{XC}(\rho)$ par une fonction locale de la densité et de son gradient. Plusieurs calculs ont été effectués avec succès sur une variété de matériaux et pour plusieurs paramétrisations (*Perdew* et *Wang* (1992)[37] ; *Singh* et *Ashkenazi* (1992)[40] ; *Korling* et *Haglund* (1992)[33] ; *Perdew*, *Brouke*, et *Ernzerhof* (1996))[41]

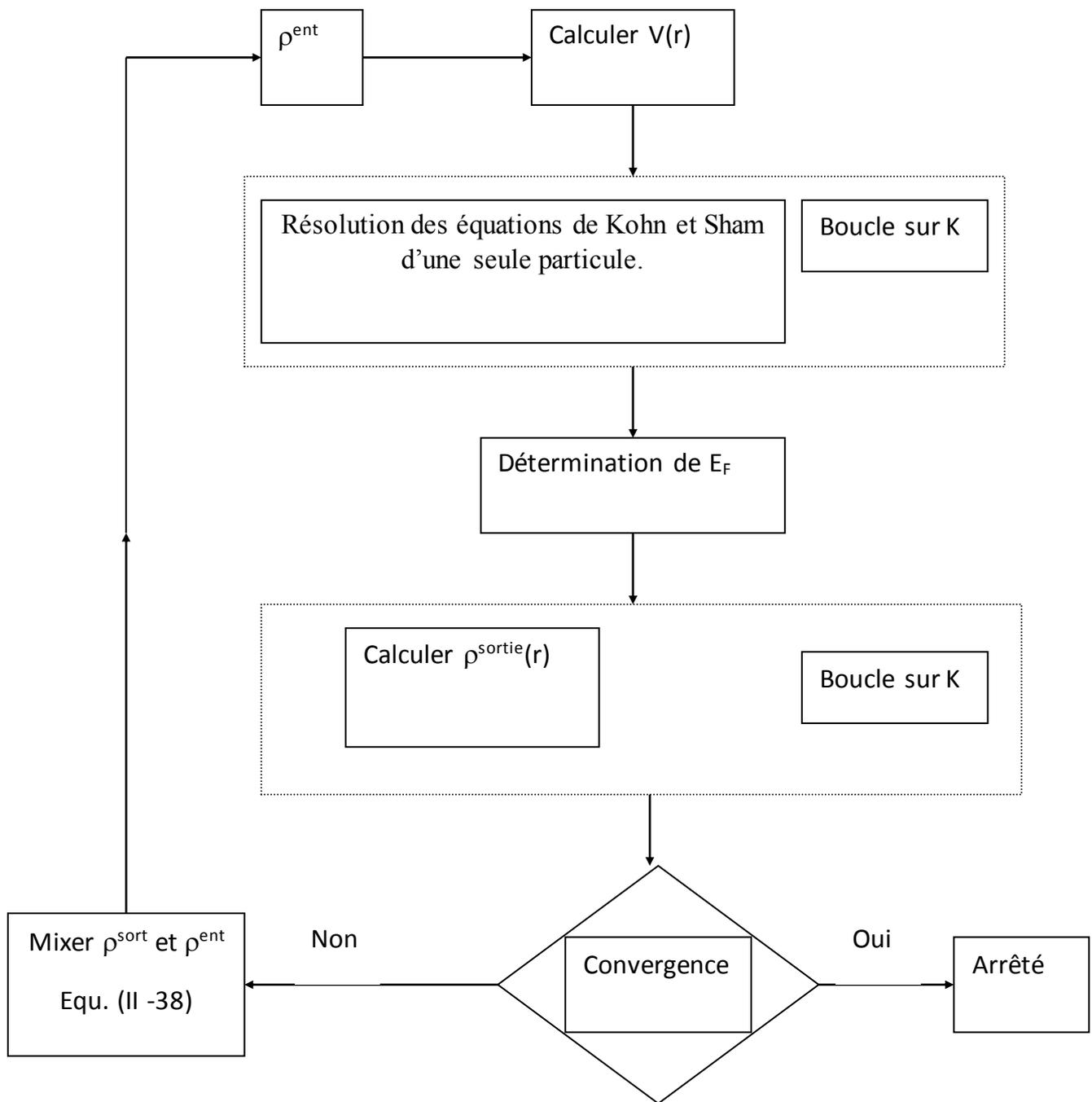


Figure II-1:Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité [37].

Méthode de Calcul:

Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [3-4], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition :

Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [4-5] mieux Adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.

Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [6] et la méthode De la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [7-8] applicables à Une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [9] : Ondes planes augmentées Linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner Plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW):

Introduction :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisée (FP-LAPW) 1993 [42], est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Scham dans deux régions arbitrairement Définies de la maille élémentaire, la région I étant formée de sphères atomiques de rayon arbitraire R_{mt} (mt=muffin tin), et la région II de l'espace interstitiel entre les sphères. Le potentiel $V(r)$ et la densité de charge $\rho(r)$ sont décrits par des séries de fonction radiales et angulaire pour les régions I et d'onde planes pour la région II. Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [43] a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous traitions l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin-tin » MT, développe le potentiel sous forme suivante:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{À l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iK \cdot r} & \text{À l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (II.31)$$

ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « full-potential LAPW ». Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP= Full potential) qui ne se restreint pas à la composante sphérique comme dans la méthode ASA-LMTO [9]. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudopotentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul, on obtient ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du noyau. C'est la méthode précise mais elle est lourde en temps de calcul, principalement parce que les ondes planes ne sont pas bien adaptées à la description d'une fonction d'onde. Il faut donc utiliser une base relativement grande. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle est semblable à la méthode APW avec tous les avantages de la méthode OPW pour traiter les semi-conducteurs. Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode FP-LAPW est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe. Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

La méthode APW :

Slater introduisit des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations de Schrödinger à un électron. Pour faciliter cette tâche, Slater considère un cristal représenté par un réseau de sphères sans recouvrement centrées sur les différents sites atomiques (*Figure II.2*)

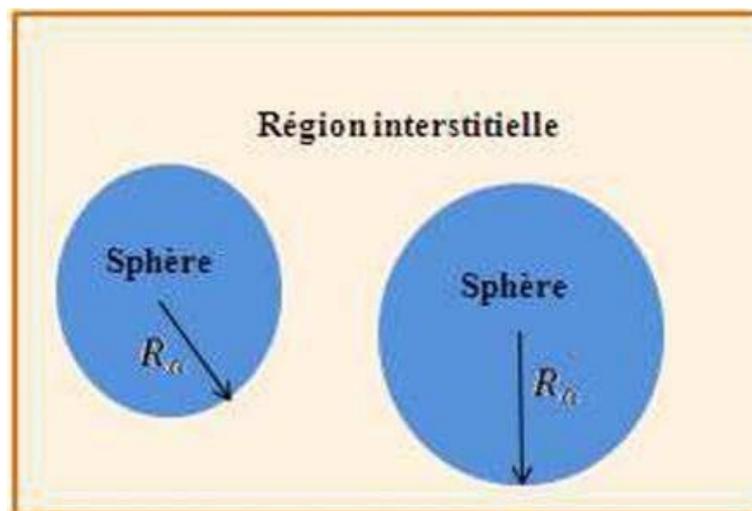


Figure II.2 : Potentiel muffin –Tin.

Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Dans cette sphère le potentiel cristallin est remplacé par sa moyenne sphérique périodique $V(r)$. Entre les atomes « la zone interstitielle » le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et les ondes planes dans la région interstitielle. Alors la fonction d'onde $\phi(\mathbf{r})$ est de la forme :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & \text{Pour } r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \text{Pour } r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.32})$$

Où R représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, $C_{\mathbf{G}}$ et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale

Qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.33})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II-41) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de la sphère [48] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II.34})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II-43) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients G_C des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|\mathbf{K} + \mathbf{g}| R_\alpha) Y_{lm}^*(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \quad (\text{II.35})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes G_C . Les paramètres d'énergie E sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs). Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E . En conséquence, l'énergie E doit être égale à celle de la bande d'indice G ; Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point \mathbf{k}) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II-43). En effet, suivant la valeur du paramètre E , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [44] et par Andersen [9]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Phi(\mathbf{r})$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(R_\alpha)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U'(\mathbf{r})$ donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

III.11.3. Principe de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(\mathbf{r}) Y_l(\mathbf{r})$ et de leurs dérivées $U_l Y_{lm}'(\mathbf{r})$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U sont définies comme dans la méthode APW, équation (II-41) et la fonction et la fonction $U_l Y_{lm}(\mathbf{r})$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\mathbf{r}) - E_l \right\} r U_l(\mathbf{r}) = r U_l(\mathbf{r}) \quad (\text{II.36})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et U_l' assurent, à la surface de la sphère MT , la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'ondes ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \cdot e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} > R_{\alpha} \\ \sum_{\ell m} [A_{\ell m} U_{\ell}(\mathbf{r}) + B_{\ell m} \dot{U}_{\ell}(\mathbf{r})] Y_{\ell m}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.37})$$

Où les coefficients m B_l correspondent à la fonction U_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. À l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée U_l' et de l'énergie E_l .

$$U_{\ell}(E, \mathbf{r}) = U_{\ell}(E_{\ell}, \mathbf{r}) + (E - E_{\ell}) \dot{U}_{\ell}(E, \mathbf{r}) + \mathcal{O}((E - E_{\ell})^2) \quad (\text{II.38})$$

Où $\mathcal{O}((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT . Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$.

Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée U_l' sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

Takeda et Kubler [45] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs (N-1) dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre x_σ de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode *FP-LAPW* standard pour N=2 et E_{11} proche de E_{12} , tandis que pour N > 2 les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un Temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode *FP-LAPW* standard. Singh [46] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

La méthode de Tran-Blaha du potentiel modifié de Becke-Johnson [TB-mBJ]:

C. La méthode de Tran-Blaha du potentiel modifié de Becke-Johnson [TB-mBJ]:

Récemment, Tran et Blaha [57] ont proposé une approche alternative pour améliorer l'énergie du band gap calculé avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en modifiant le potentiel de Becke-Johnson qui est représenté par la relation suivante :

$$V_{x,\sigma}^{BJ}(\mathbf{r}) = V_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(\mathbf{r})}{\rho_\sigma(\mathbf{r})}} \quad (\text{II. 39})$$

Ici $\rho_\sigma = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\Psi_{i,\sigma}|^2$ est la densité d'électron; $t_\sigma = (1/2) \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla^* \Psi_{i,\sigma} \nabla^* \Psi_{i,\sigma}$ est la densité de l'énergie cinétique; et:

$$V_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{b_\sigma(\mathbf{r})} \left(1 - e^{-x_\sigma(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} x_\sigma(\mathbf{r}) e^{-x_\sigma(\mathbf{r})} \right) \quad (\text{II.40})$$

est le potentiel d'échange de Becke-Roussel (BR), qui a été proposé au modèle du potentiel de Coulomb créé par l'échange de trou.

Dans l'équation (2), x_σ est déterminé à partir de la relation non linéaire introduisant $\rho_\sigma, \nabla \rho_\sigma, \nabla^2 \rho_\sigma$ et t_σ . b_σ est calculé par: $b_\sigma = \left[x_\sigma^3 e^{-x_\sigma} / (8 \pi \rho_\sigma) \right]^{1/3}$

Tran et Blaha ont introduit un paramètre 'c' pour changer les poids relative aux deux termes dans le potentiel de BJ et le potentiel modifié (TB-mBJ) se formule comme suit:

$$V_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(\mathbf{r}) = cV_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad (\text{II.41})$$

Une description pour calculé c est représentée dans la référence [58] par:

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r}')|}{\rho(\mathbf{r}')} d^3\mathbf{r}' \right) \quad (\text{II. 42})$$

Ou V_{cell} est le volume de la cellule unitaire et α et β sont des paramètres libres dont leurs valeurs sont:

$\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{-1/2}$ selon l'ajustement des résultats expérimentaux.

III.12. Le code WIEN2k :

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est représentée par le programme WIEN, un code développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [47-48]. Il a été appliqué, avec succès, à de grands problèmes, tel que le gradient du champ électrique [49-50], les systèmes supraconducteurs à haute température [51], les minéraux [52], les surfaces des métaux de transition [53], les oxydes non ferromagnétiques [54] et même les molécules [55]. WIEN2k [56] Consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. L'usage des différents programmes est illustré.

Dans la figure (II-3). L'initialisation consiste à faire fonctionner des séries de petits programmes auxiliaires qui gènèrent :

- **NN** Un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aident à déterminer le rayon atomique de la sphère.
- **LSTART** Un programme qui génère les densités atomiques et, détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.
- **SYMMETRY** Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- **KGEN** Il génère une maille k dans la zone de Brouillin.
- **DSTART** Il génère une densité de départ pour le cycle SCF, par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle self consistant est initialisé et,

Répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes:

- **LAPW0** Génère le potentiel pour la densité.
- **LAPW1** Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.
- **LCORE** Calcul les états du cœur et les densités.
- **MIXER** Mélange les densités d'entrée et de sortie.

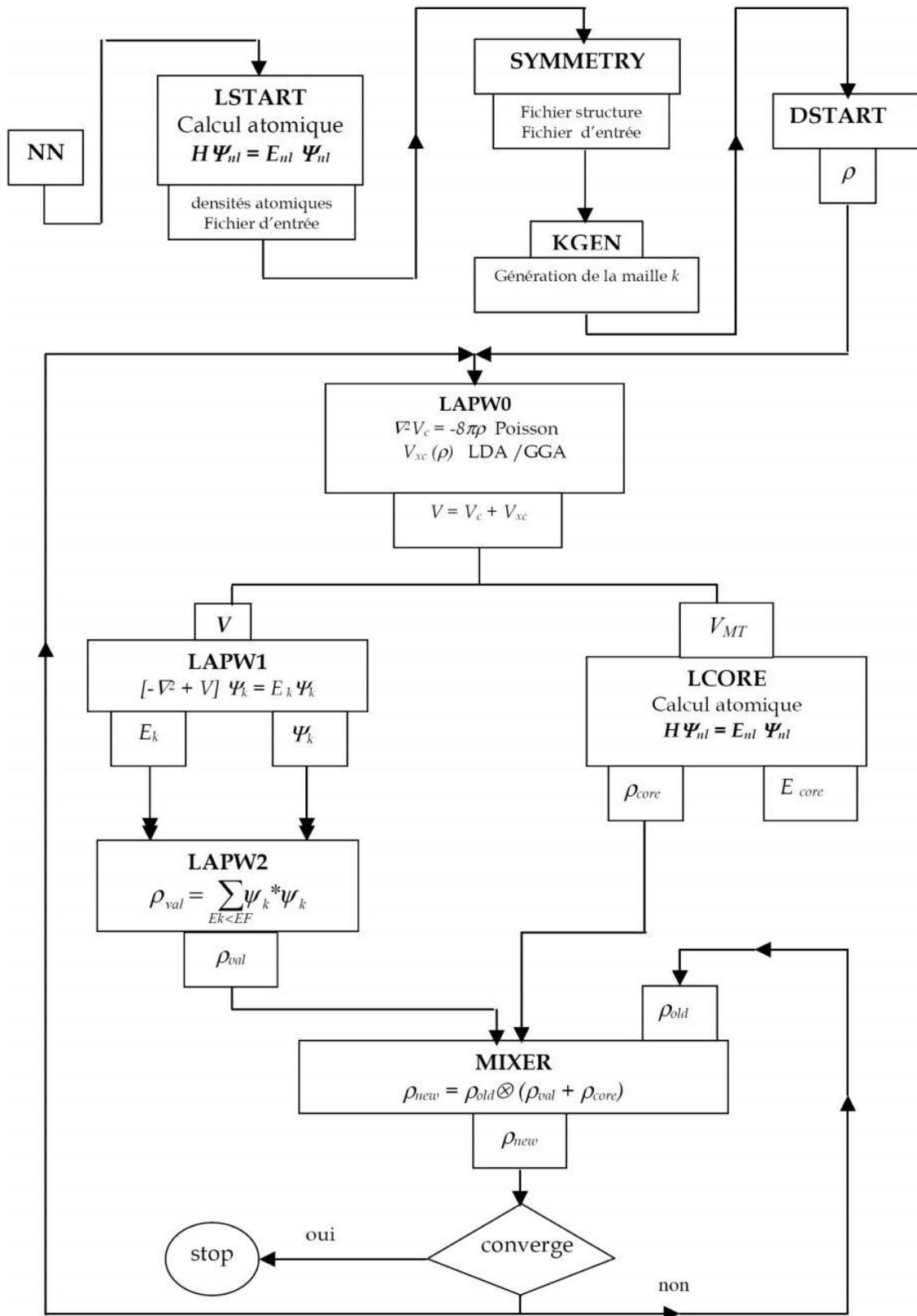


Figure II.3 : L'organigramme du code WIEN2K.

Référence :

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87**, 457 (1927).
- [2] D. R. Hartree, *proc cambridge philos. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [3] F. Bloch, *Z. Phys.* **52**, 555(1928).
- [4] J. C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. **8**(1965).
- [5] C. Herring, *Phys. Rev.* **57**, 1169 (1940).
- [6] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [7] J. Koringa, *Physica* **13**, 392 (1947)
- [8] F. S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* **124**, 1786 (1961).
- [9] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [10] H. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964)
- [11] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, 1133 (1965)
- [12] R. M. Dreigh and E. K. U. Gross, *Density functional Theory* (Springer. Verlag, Berlin. 1991) ; R. G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of atoms and molecules* (Oxford, New York, 1989)
- [13] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951)
- [14] R. Doversi, C. Pasami, F. Ricca, C. Roelti, and V. R. Samder, *Phys. Rev. B* **30**, 972 (1984).
- [15] D.R. Hartree, *Reviews of modern physics* **30**, 63-68 (1958)
- [16] G. Ortiz, *Phys. Rev.* **B45**, 11328 (1992)
- [17] C. Bowen, G. Supiyama, and B. J. Alder, *Phys. Rev. B* **50**, 14838 (1994) ; S. Moroni, D. M. Ceperley, and G. Senatore, *Phys. Rev. Lett.* , 689 (1995).
- [18] V. Ozolin and M. Körling. *Phys. Rev. B* **48** ; 18304 (1993)
- [19] C. Filippi, D. J. Singh, and C. Umrigar, *Phys. Rev. B* **10**, 14947 (1994)
- [20] Hartree and Molecule, *J. Chem. Phys.* **38**, 550 (1963)
- [21] L. F. Matheiss, J. H. Wood, and A.C Switendick, *A procedure for calculating elctron energy bands using the symmetrized augmented plane wave in methods in computational physics*, vol **8**, academic press, New york,**63** ,1968,
- [22] Koringa.J, on the calculation of a Bloch wave in a metal, *physica*, **13**, 392, 1947
- [23] Kohn W. and Rostoker, N. Solution of the Schrödinger equation in periodic lattice with an application to mettalic lithium, *Phys. Rev.* **94**,1111,1954.
- [24] D.D. Koelling and G.O. Arberman, *J. Phys.* **F5**. 2041 (1975)
- [25] O.K. Andersen, *Phys. Rev.***B12**, 3060
- [26] A. Zunger and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B***15**, 5049 (1977)
- [27] Moruzziet al *physics*, vol **8**, academic press, New york,**63** ,1968,
- [28] S. Lundqvist, and N. H. March, « *Theory of the inhomogenous electron gas* », Plenum, New York, (1983).
- [29] J. Callaway and N. H. March, *Solid State Physics*, **38**, 135 (1984).
- [30] R.M. Dreizler and J. Provincia, « *density functional methods in physics* », Plenum, New York, (1985).
- [31] R. G. Parr and W. Yang, « *Density functional theory of atoms and molecules* », Oxford University Press, New York, (1989).
- [32] L. Hedin and B. I. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- [33] R. Gaspar, *Acta Phys. Hung.* **3**, 263 (1954).
- [34] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, *Calculated Electronic properties of metals* (Pergamon, New York) (1978)

- [35] U. Von Barth and L. Hedin, J. Phys. C **5**, 1629 (1972)
- [36] J.I. Perdew, in electronic structure of solids 91, edited by P. Zeische and H. Eschrig (Academic Verlag, Berlin, 1991) p.11
- [37] C. G. Broyden. Math. Comp, 19, 577 (1965).- 64 -
- [38] Langreth, D.C. and Mehl, M.J (1983) Phys. Rev. B**28**. 1809
- [39] Becke, A.D. (1988). Phys. Rev. A**38**, 3098
- [40] Singh, D.J and Ashkenazi.J. (1992) Phys. Rev. B**46**,11570
- [41] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett **77**, 3865 (1996)
- [42] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev B 24,864 (1981).
- [43] H.L Skriver, the LMTO method, springer, Berlin (1984).
- [44] D.D. Koelling and G.O. Arberman, J. Phys. F **5**, 2041 (1975).
- [45] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F **5**, 661 (1979).
- [46] D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [47] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97, Vienna University of Technology, 1997. Improved and updated Unix version of the original. P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. B. Trickey, Computer physics communications 59 (2), 399-415 (1990)
- [48] K. Schwarz, P. Blaha, Computational Materials Science 28 (2), 259-273 (2003).
- [49] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, 153, (1989).
- [50] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. **75**, 3545, (1995).
- [51] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B **42**, 2051,(1990).
- [52] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, A. Mineralogist **81**, 545, (1996).
- [53] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **74**, 1387, (1995).
- [54] X.-G. Wang, W. Weiss, S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlg, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **81**, 1038, (1998).
- [55] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba and C. Ambrosch-Draxl, Computer physics communications 94 (1), 31-48 (1996)
- [56] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001).Comp. Phys. Commun. 94, 31, 1996.
- [57] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401, (2009).
- [58] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. B 83 (2011) 195134.

Chapitre III

Résultats et interprétations

III.1. Détails de calcul:

Dans cette thèse, nous avons étudié les propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et thermoélectriques de l'AgXO₂ (avec X = In et Y) de la structure de type délafoffsite. Nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentée linéairement à potentiel total (FP-LAPW) [1] implémentée dans le code Wien2K [2]. Cette méthode est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [3–4]. La structure adoptée dans nos calculs afin d'étudier les deux matériaux étudiés en question AgInO₂ et AgYO₂ est la phase 2H-hexagonale, dont les résultats obtenus ont montré un excellent accord avec les données théoriques et expérimentales disponibles. Afin de bien décrire les structures électroniques et par la suite optiques nous avons choisi l'approximation GGA paramétrée par PBE [5] et nous avons exécuté aussi la méthode de correction m-BJ [6-], qui nous a bien décrit tous les paramètres électroniques et optiques avec une grande précision de ces deux composés choisis.]. Pour l'étude des propriétés thermodynamiques nous avons choisi le modèle quasi-harmonique de Debye [8] ces propriétés sont prédites à une température dans la plage de 0 K à 1000 K et à des pressions variantes entre 5 GPa et 15 GPa, où les variations des capacités calorifiques, du volume de la cellule primitive et les coefficients d'expansion thermique ont été obtenues avec succès. Enfin, le comportement de transport effectué sur ces matériaux a conclu qu'ils sont des candidats potentiels dans l'application thermoélectrique et optique.

Les configurations électroniques des éléments constitutifs de ces deux composés sont les suivantes: Ag: [Kr] 4d¹⁰ 5s¹, In: [Kr] 4d¹⁰ 5s² 5p¹, Y: [Kr] 4d¹ 5s² et O: 1s² 2s² 2p⁴ [9], où les électrons sont traités comme valence. Les fonctions de base, les densités électroniques et les ressources sont disponibles en combinaison d'harmoniques autour des sites atomiques, ce qui signifie les sphères muffin-Tin. Les valeurs de rayon des sphères muffin-tin (R_{MT}) des atomes sont définies pour chaque composé comme suit: pour AgInO₂: Ag, In et O sont respectivement 2, 2.1 et 2 a.u et pour AgYO₂: Ag, Y et O sont respectivement 2, 2.2 et 1.8 a.u.

III.2. Présentation de la structure étudiée:

Les délafoffsite à large bande interdite ABO₂ (avec A = Cu, Ag, ..., Et B = Al, Ga, In, ...) cristallisent dans deux polytypes, la structure rhomboédrique 3R (groupe d'espace *R-3m*) et la

structure cristalline hexagonale 2H (espace groupe: $P6_3/mmc$, n°194) [10-13]. Les coordonnées des positions atomiques de la phase 2H sont: Ag (0.333, 0.667, 0.25), X (0, 0, 0) et O (0.333, 0.667, 0.0851). Ce type de composés a émergé comme une nouvelle famille de matériaux d'oxyde transparent conducteur (TCO) avec un certain nombre de propriétés électroniques et optiques remarquables [9-12]. Parmi eux, les délafossite à base de cuivre et d'argent qui présentent un intérêt particulier car ils ont une bande interdite suffisamment large et peuvent être utilisés comme couche de fenêtre dans une variété de dispositifs optiques. La caractéristique unique de cette famille de semi-conducteurs est qu'ils peuvent être combinés avec des semi-conducteurs de type N pour former une jonction PN qui peut être utilisée comme couche interne de cellules solaires pour la production d'électricité. Cette caractéristique particulière a établi une référence en électronique et ouvert un nouveau domaine dans la technologie des cellules solaires.

Plusieurs études ont été effectuées afin d'étudier les oxydes transparent conducteurs de type délafossite, parmi eux en cite Dietrich et Jansen [14] qui ont synthétisé et reporté la phase 3R d'AgScO₂. Shannon et al [15] ont rapporté les synthèses de diverses familles de délafossite dont AgScO₂ et fourni des paramètres de réseau pour la phase 3R. Ces paramètres de réseau sont convertis en structure de type 2H puis optimisés par Kandpal et Seshadri à l'aide du code CASTEP [16]. Ils ont rapporté l'influence des interactions $d^{10} - d^{10}$ et prédit la candidature de ces structures pour des applications d'oxyde conducteur transparent (TCO). Nagarajan et al [17] ont synthétisé une série de composés comme CuMO₂ (M=Sc, Y, Cr) et AgMO₂ (M = In, Sc, Cr, Ga) et ont reporté la conductivité de ces composés. Ils ont prédit que les composés à base de Cu présentent une conductivité plus élevée que les composés à base d'Ag.

Sheets et al [18] ont synthétisé AgScO₂ et ont observé la phase mixte de ce composé. Ils ont prédit que la bande interdite optique pour AgScO₂ serait de 3.8 eV. Ils ont également signalé une bande interdite théorique au point gamma de la zone de Brillouin (BZ) d'une valeur de 2.4 eV en utilisant la méthode LMTO, ce qui est largement en accord avec la valeur optique. En utilisant la méthode des sauts minima combinés à des calculs à haut débit (performant), Cerqueira et al [19] ont exploré le tableau périodique à la recherche de nouvelles phases d'oxyde et de la structure prédite ainsi que de la bande interdite pour les différentes structures des oxydes. Cerqueira et al [19] ont reporté que la bande interdite pour AgScO₂ était de 2.1 eV, ce qui était sensiblement plus petit que la bande interdite calculée par Sheets et al [18]. Le débat sur

la bande interdite et le nombre limité de rapports ont encouragé l'enquête sur les propriétés optiques et électroniques d'AgScO₂ [20].

Les délafossite à large bande interdite ont émergé comme une nouvelle famille de matériaux d'oxyde transparent conducteur avec un certain nombre de propriétés uniques et de systèmes électroniques. Parmi ceux-ci, les oxydes conducteurs transparents à base d'Ag (TCO) ses matériaux sont potentiels de type p pour l'électronique transparente. Cependant, ils ont moins attiré l'attention par rapport aux délafossite à base de Cu en raison de leur difficile synthèse chimique.

Pour cette raison, dans notre étude, notre intérêt s'est concentré sur l'étude des propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermoélectriques, ainsi que sur les recherches de couches minces optiques, sur deux matériaux de type AgXO₂ (AgInO₂ et AgYO₂) dans la structure de phase hexagonale 2H, utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéairement à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2K [2].

L'objectif principal de notre étude était de fournir une bonne description des différentes propriétés physiques du délafossite à base d'argent dans la structure polytypes hexagonale 2H, comme : l'optimisation structurelle, les paramètres thermodynamiques et le comportement thermoélectrique comme discuté dans les sous-sections 5 et 6. De plus, les structures optoélectroniques de ces composés ont été bien analysées dans la sous-section 7.

Les deux poly types d'oxydes à base d'argent de type délafossite AgXO₂ (X = In et Y) cristallines dans les structures rhomboédriques 3R et hexagonales 2H [9-12], consistent en des couches planes alternées d'atomes d'Ag séparées par un partage des bords légèrement déformé In (Y)-O₆ octaèdres. Chaque atome d'Ag est coordonné linéairement à deux atomes d'oxygène pour former une unité d'haltere O-Ag⁺-O parallèle à l'axe c. À notre connaissance, une étude approfondie est disponible pour la structure en phase 3R mais pour la structure en phase 2H, elle n'est toujours pas rapportée en détail sur les deux composés AgInO₂ et AgYO₂, ce qui nous encourage à présenter une étude approfondie des propriétés optoélectroniques et thermiques de ces composés. Ainsi, dans ce travail, nous avons concentré nos efforts en étudiant les propriétés optoélectroniques et thermoélectriques des composés AgInO₂ et AgYO₂ dans la phase 2H (voir Figure III.1).

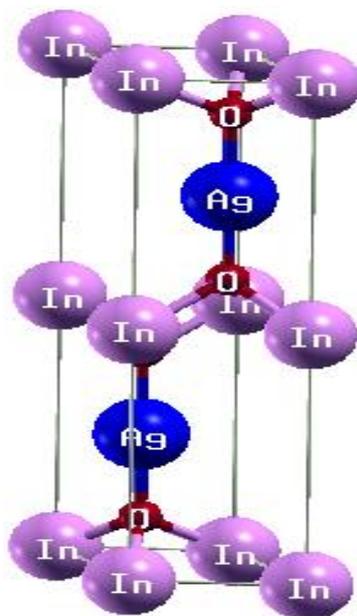


Figure III.1 : Cellule unitaire 2H-hexagonale de structure de type Délafofssite.

III.3. Test de convergence des points-k spéciaux:

Il est important de noter que dans tous calculs ab initio [1-4], le choix de certains paramètres est important pour obtenir des résultats fiables. Pour assurer une convergence énergétique totale, un certain nombre de tests ont été effectués, prenant différentes valeurs R_{MT} et différents ensembles de points k pour $AgInO_2$ et $AgYO_2$. Les paramètres de coupure des ondes planes ont été déterminés en fonction de $R_{MT} \times K_{max} = 7$ (où K_{max} est le plus grand vecteur d'onde de l'ensemble de base et R_{MT} est le plus petit rayon Muffin-Tin dans la cellule unitaire). Ainsi, nous avons également évalué l'énergie totale en faisant varier le nombre de points-k spéciaux pour les deux matériaux, où nous avons déduit que 500 et 600 points k spéciaux pour $AgInO_2$ et $AgYO_2$ respectivement sont suffisants dans la zone irréductible de Brillouin pour assurer une bonne convergence et une bonne description des différentes propriétés: structurale, électronique, optique, thermodynamique, thermoélectrique et analyse en couches minces.

Les calculs auto-cohérents sont considérés comme convergents lorsque l'énergie totale est stable avec $10^{-4}Ry$. Les résultats obtenus sont représentés dans les figures III.3.a et III.3.b respectivement, dont on déduit que 500 points spéciaux dans la zone de Brillouin irréductible sont suffisantes pour assurer une bonne convergence et une bonne description des différentes propriétés: structurales, électroniques et optiques, thermodynamiques et analyse des couches minces.

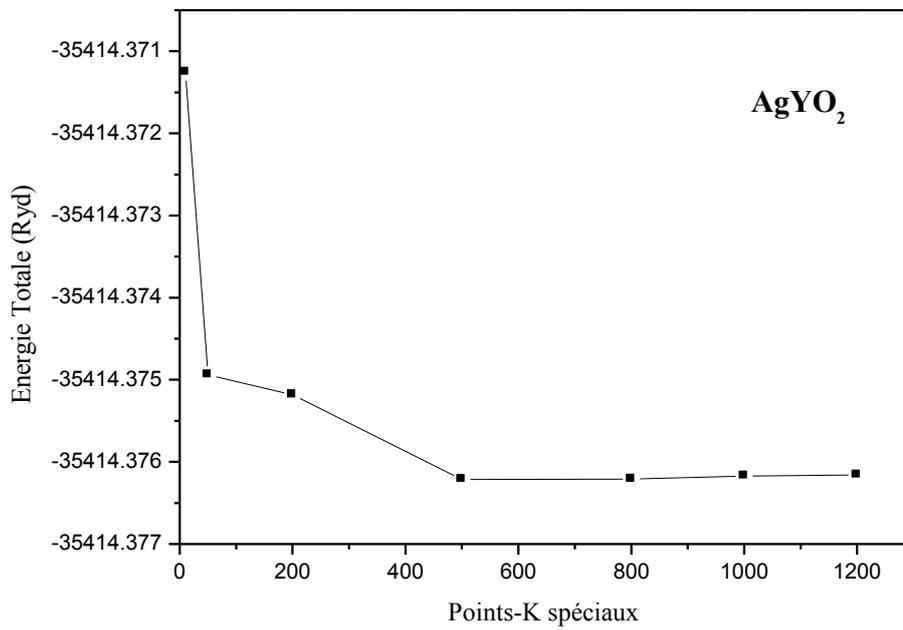


Figure III.3.a : Variation de l'énergie totale du système en fonction du nombre de point spéciaux-k pour le matériau AgYO₂.

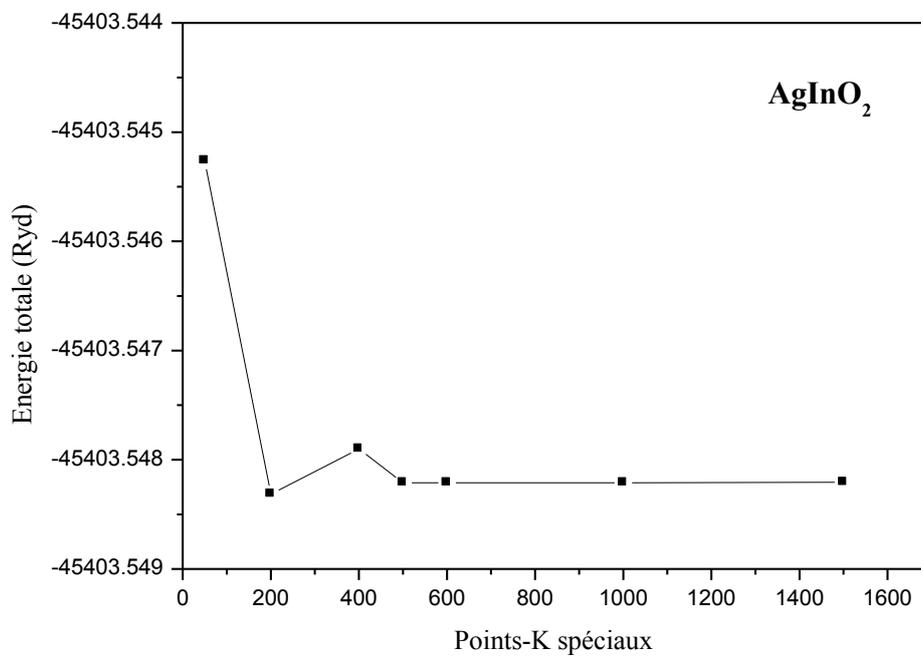


Figure III.3.b : Variation de l'énergie totale du système en fonction du nombre de point spéciaux-k pour le matériau AgInO₂.

III.4. Propriétés structurales:

La structure cristalline joue un rôle fondamental dans la détermination des propriétés physiques d'un matériau, la première étape de nos calculs des premiers principes est la détermination des paramètres structurels d'équilibre des matériaux d'intérêt. Les autres propriétés physiques seront déterminées par la suite. Pour ce faire une minimisation de l'énergie totale via une relaxation complète de la structure cristalline est exécutée.

Dans le but de déterminer les propriétés de l'équilibre statique, tel que les paramètres de réseau (a , c), le module de compressibilité et sa dérivée (B , B'), on doit passer par deux étapes essentielles dans le traitement du calcul :

- ✓ En premier lieu, on doit utiliser l'approche de l'optimisation pour différentes valeurs du rapport c/a , comme le montre la figure III.4.1. On choisit une équation qui doit être ajusté aux points E_{tot} (c/a) calculés, et dans ce cas nous avons traité l'ajustement parabolique (polynomial) dont l'équation est prise au second ordre, c'est à dire:

$$E\left(\frac{c}{a}\right) = A + B\left(\frac{c}{a}\right) + D\left(\frac{c}{a}\right)^2 \quad \text{III.4.1}$$

Où A , B , D sont des constantes à déterminer. Le minimum de la fonction $E(c/a)$ est dérivé à partir de la condition :

$$\frac{\partial E(c/a)}{\partial c/a} = 0 \quad \text{III.4.2}$$

Qui donnera par conséquent le rapport d'équilibre c/a .

- ✓ En deuxième lieu, on a effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale pour Plusieurs volumes (figure III.4.2) tout en fixant le rapport d'équilibre c/a déjà déterminés. Cependant, la détermination de ces propriétés, tel que le paramètre du réseau d'équilibre théorique, le module de compression, et sa dérivée, est faite par une extrapolation de $E_{\text{tot}}(V)$ obtenue par l'équation empirique de Murnaghan [21] donnée par la formule suivante :

$$E(\mathbf{v}) = \frac{BV}{B'} \left[\frac{(V_0/V)^{B'}}{B'-1} - 1 \right] + cst \quad \text{III.4.2}$$

Où B et B' dénotent le module de compression et sa dérivé, respectivement. V_0 est le volume De l'équilibre.

Les paramètres de réseau optimisés calculés (a et c) et les valeurs de module de compressibilité (B_0) et les dérivés de pression (B') sont énumérés dans le tableau 1 comparés aux résultats théoriques et expérimentales disponibles [16-18]. Nos paramètres de réseau calculés à l'aide du GGA-PBE [5] sont en bon accord avec les autres valeurs déterminés théoriquement [16].

Nos résultats ont été comparés à d'autres données théoriques disponibles. En premier lieu, nous pouvons noter que pour les paramètres de réseau a et c , nos valeurs calculées par le GGA [5] montrent une légère surestimation pour AgInO_2 et AgYO_2 par rapport à celles déjà trouvées théoriquement. Notons que ces surestimations font partie de l'utilisation du GGA [5] comme approximation. Compte tenu du volume d'équilibre de nos deux matériaux étudiés, présentés dans le tableau 1, il est clair que ce paramètre augmente dans l'ordre suivant: $V_0(\text{AgInO}_2) < V_0(\text{AgYO}_2)$, ce qui peut s'expliquer en considérant le rayon atomique de Y et In : $R(\text{Y}) = 180 \text{ pm}$ soit 1.8 \AA , $R(\text{In}) = 150 \text{ pm}$ soit 1.50 \AA , ajoutez à cela le numéro atomique des cations $Z(\text{Y}) = 39$ et $Z(\text{In}) = 49$ [18]. Le fait que la taille des atomes soit suffisamment grande force le système à avoir un volume d'équilibre de cellules unitaires assez important. Nous avons optimisé les différents paramètres structurels de nos composés. La courbe de l'énergie totale est ajustée à l'EOS Birch-Murnaghan [21-22].

En revanche, les valeurs du module de volume décroissent dans l'ordre inverse du volume comme suit: $B_0(\text{AgInO}_2) > B_0(\text{AgYO}_2)$. Ceci est en bon accord avec la relation entre le module de compression et le volume: car B est proportionnel à V où V est le volume de la maille élémentaire. Cette tendance simple qui stipule qu'un volume suffisamment grand conduit à un module de masse plus petit a été démontrée dans de nombreux matériaux. Cela confirme la tendance générale selon laquelle le B est inversement proportionnel à V . En l'absence de données expérimentales et théoriques, aucune comparaison ne peut être faite avec le module de masse B_0 et sa dérivée B' et ceci pour les deux matériaux étudiés AgInO_2 et AgYO_2 .

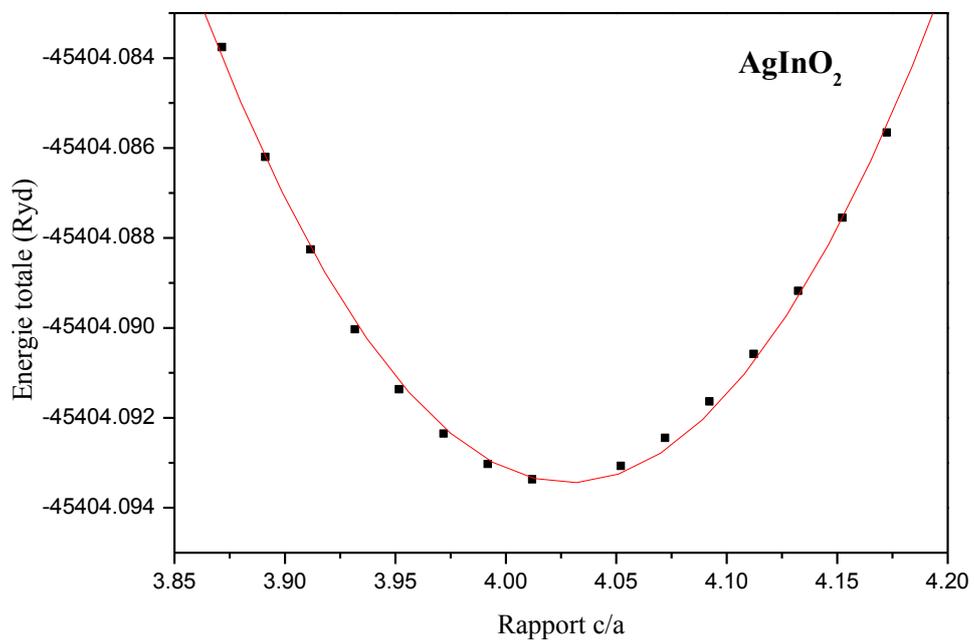
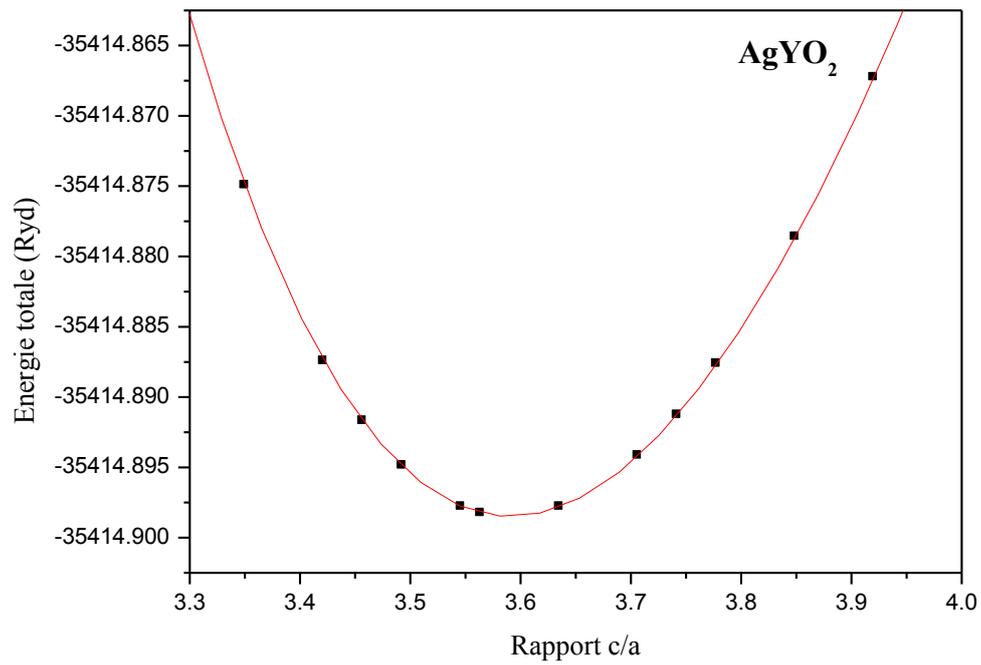


Figure III.4.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du rapport (c/a) des deux matériaux AgYO₂ et AgInO₂ respectivement

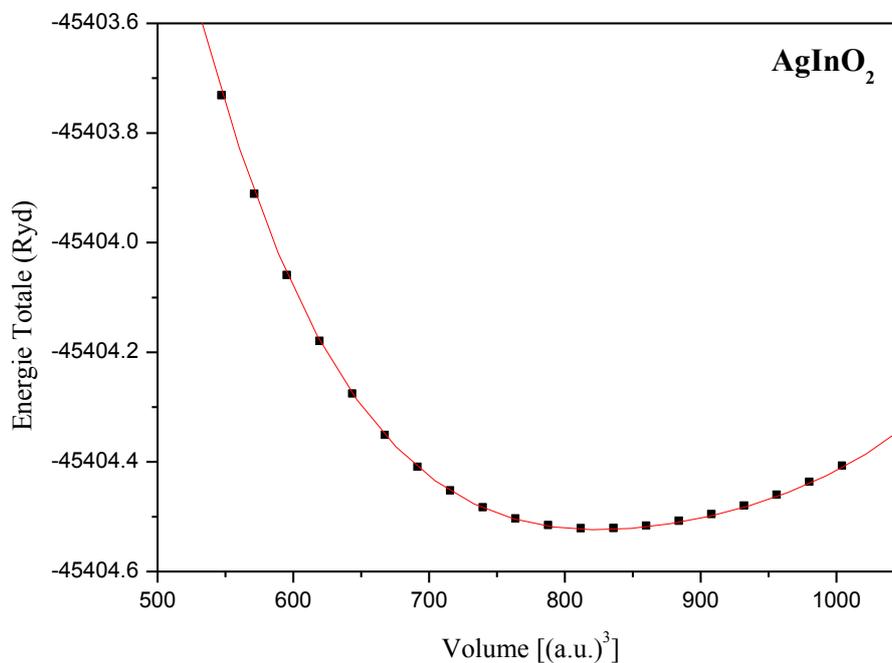
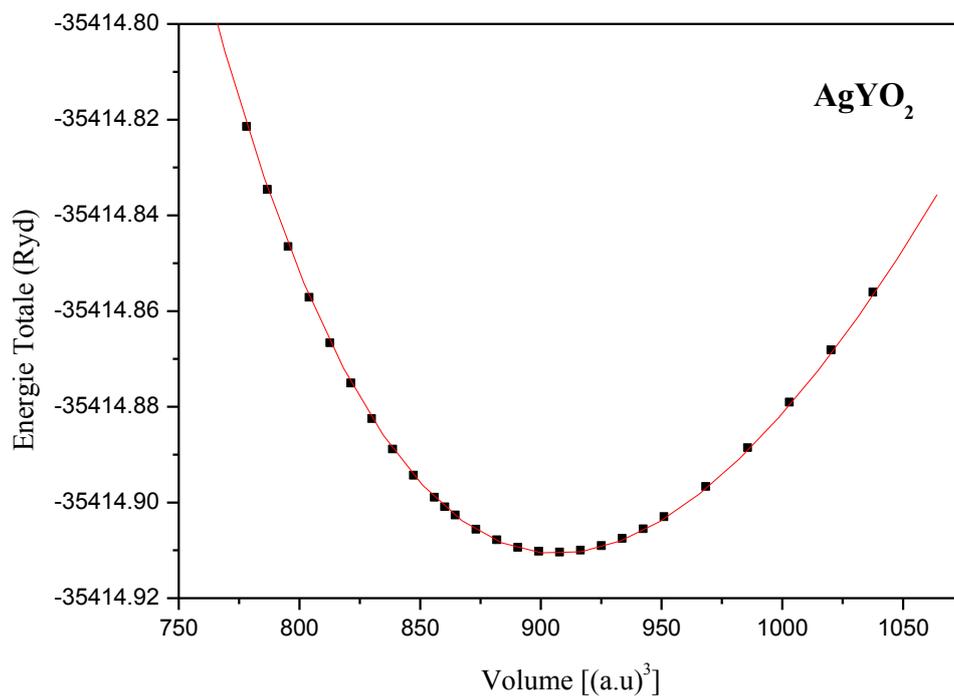


Figure III.4.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume des deux matériaux AgYO₂ et AgInO₂ respectivement.

Les propriétés structurales calculées, incluant les paramètres du réseau (a et c), le module de compressibilité (B_0) et sa dérivée (B'), calculées à l'aide de l'approximation GGA sont données dans le tableau III.4.1.

Composé	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	B_0 (GPa)	B_0'	Ref
AgInO ₂	3.2715	13.1789	122.1528	110.664	4.739	Le présent travail
	3.2675	12.5760	116.2798	-	-	LDA [16]
	3.3530	12.6940	123.5936	-	-	GGA [16]
AgYO ₂	3.5030	12.6348	134.2700	107.612	4.533	Le présent travail
	3.4494	12.294	126.6808	-	-	LDA [16]
	3.5177	12.4425	133.3385	-	-	GGA [16]

Tableau III.4.1: Paramètres structurels optimisés des structures cristallines 2H des composés AgInO₂ et AgYO₂ par rapport aux données théoriques disponibles (CASTEP LDA et GGA) [16].

III.5. Propriétés thermodynamiques:

III.5.1. Théorie du modèle quasi harmonique:

Pour étudier les propriétés thermodynamiques, nous avons utilisé le programme Gibbs basé sur le modèle quasi-harmonique de Debye [23]. Les propriétés thermodynamiques d'un matériau sont étroitement liées aux vibrations du réseau et donc aux phonons. La détermination de ces propriétés est basée sur la connaissance de l'équation d'état (EOS) [21-22], [24] et du potentiel chimique μ . L'équation d'état d'une phase cristalline décrit le comportement de cette dernière en fonction du changement de paramètres macroscopiques tels que la pression et la température. Le potentiel chimique est une ampleur qui régit le changement et la stabilité de phase. Expérimentalement, la mesure de μ est loin d'être anodine et les paramètres de l'EOS [21-22], [24] sont déterminés en ajustant les valeurs expérimentales de volume et de pression selon une équation empirique. Du point de vue de la théorie, le calcul de ces quantités par des approches de premiers principes représente les principaux objectifs de la physique et de la chimie du solide.

Cependant, afin d'étudier les propriétés thermiques des composés choisis sous haute température et haute pression, nous avons appliqué le programme Gibbs qui est basé sur l'approximation quasi harmonique de Debye [23], dans laquelle les dépendances de volume, du module de compressibilité B_0 , la température de Debye et les capacités thermiques sont obtenu

avec succès en faisant varier la pression de 0 à 15 GPa et pour différentes températures de 0 à 1000 K pour les deux matériaux AgInO₂ et AgYO₂. Le calcul de ces grandeurs par des approches de premiers principes, représente un des objectifs principaux de la physique et chimie du solide. Si un système est amené à une température “ T “ et subit une pression hydrostatique constante “ P “ l'état d'équilibre de la phase cristalline correspond alors à la minimisation de l'énergie de Gibbs (hors-équilibre) [8]:

$$G^*(V; P; T) = E(V) + PV + A_{Vib}[\theta_D(V); T] \quad \text{III.5.1}$$

Où E(V) est l'énergie totale par unité de cellule, PV correspond à constante hydrostatique, $\theta_D(V)$ est la température de Debye, et A_{Vib} est le terme vibrationnel de l'énergie libre de Helmholtz qui peut être écrit selon le modèle de Debye de la densité d'état de phonon comme [24-28] :

$$A_{Vib}(\theta_D; T) = nkT \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\theta_D/T} \right) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad \text{III.5.2}$$

Où $D(y)$ représente l'intégral de Debye donnée par:

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad \text{III.5.3}$$

Avec $y = \frac{\theta_D}{T}$

Où n est le nombre d'atomes par unité de volume, θ_D est la température de Debye, qui est une caractéristique de chaque substance, et pour le solide isotrope est déterminée [24] par:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[6\pi^2 V^{1/2} n \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad \text{III.5.4}$$

Où M est la masse moléculaire par unité de volume, B_S est le module de compression adiabatique estimé par la compressibilité statique [24] :

$$B_S \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad \text{III.5.5}$$

Où E est l'énergie totale du matériau à 0K.

$f(\sigma)$ est donnée par [24-28] :

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad \text{III.5.6}$$

Où σ est le coefficient de poisson.

Par conséquent, la fonction de Gibbs Non - équilibrée $G^*(V;P;T)$ en fonction (V, P, T) peut être réduite au minimum, et elle est donnée par :

$$\left(\frac{\partial G^*(V;P;T)}{\partial \sigma} \right)_{P,T} = 0 \quad \text{III.5.7}$$

En résolvant l'équation précédente nous obtenons l'équation d'état thermique EOS $V(P,T)$ et le module de compression isotherme B_T :

$$B_T(P; T) = V \left(\frac{\partial^2 G^*(V;P;T)}{\partial V^2} \right)_{P;T} \quad \text{III.5.8}$$

La capacité thermique C_V et le coefficient de dilatation Thermique α_V [24] sont donnés respectivement par [24-28] :

$$C_V = 3nk \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_{D/T}}{e^{\theta_{D/T}} - 1} \right] \quad \text{III.5.9}$$

$$\alpha_V = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad \text{III.5.10}$$

Où γ est le paramètre de Grüneisen, est exprimé par:

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta_D(V)}{d \ln V} \quad \text{III.5.11}$$

III.5.2. Variation du volume:

La relation entre le volume et la température à différentes pressions des deux matériaux, est indiquée dans la Figure (III.5.2.1) et (III.5.2.2); on remarque clairement que le volume est presque constant de 0 à 200° K. Au-dessus de cette température ($T > 200^\circ$ K), le volume augmente linéairement et faiblement avec la température et inversement avec la pression, mais les taux d'augmentation sont très modérés. En plus, on constate que l'ordre de grandeur des variations du volume en fonction de la température s'approche, dans le cas des deux composés; ceci est dû au fait que ces deux composés sont constitués du même cation d'argent (Ag). On

peut déduire que le volume augmente avec la hausse de la température et diminue avec l'augmentation de la pression.

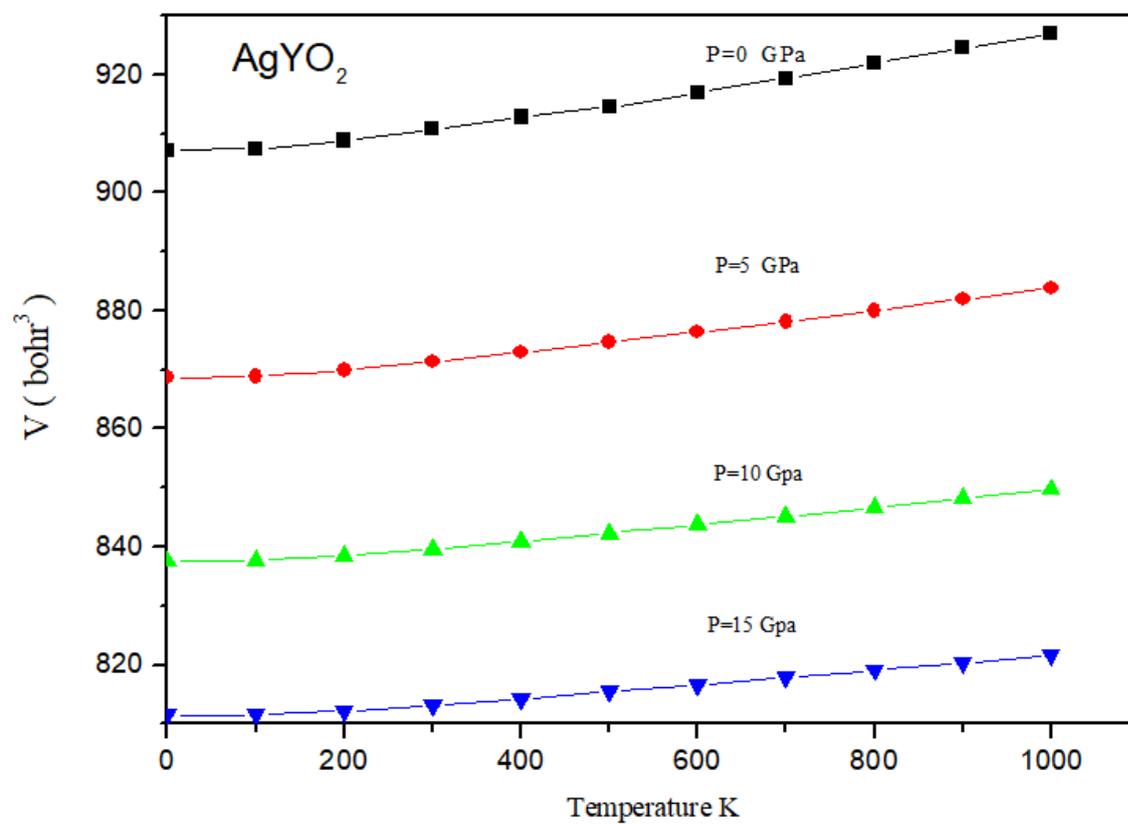


Figure III.5.2.1: La variation du volume d'équilibre en fonction de température d'AgYO₂.

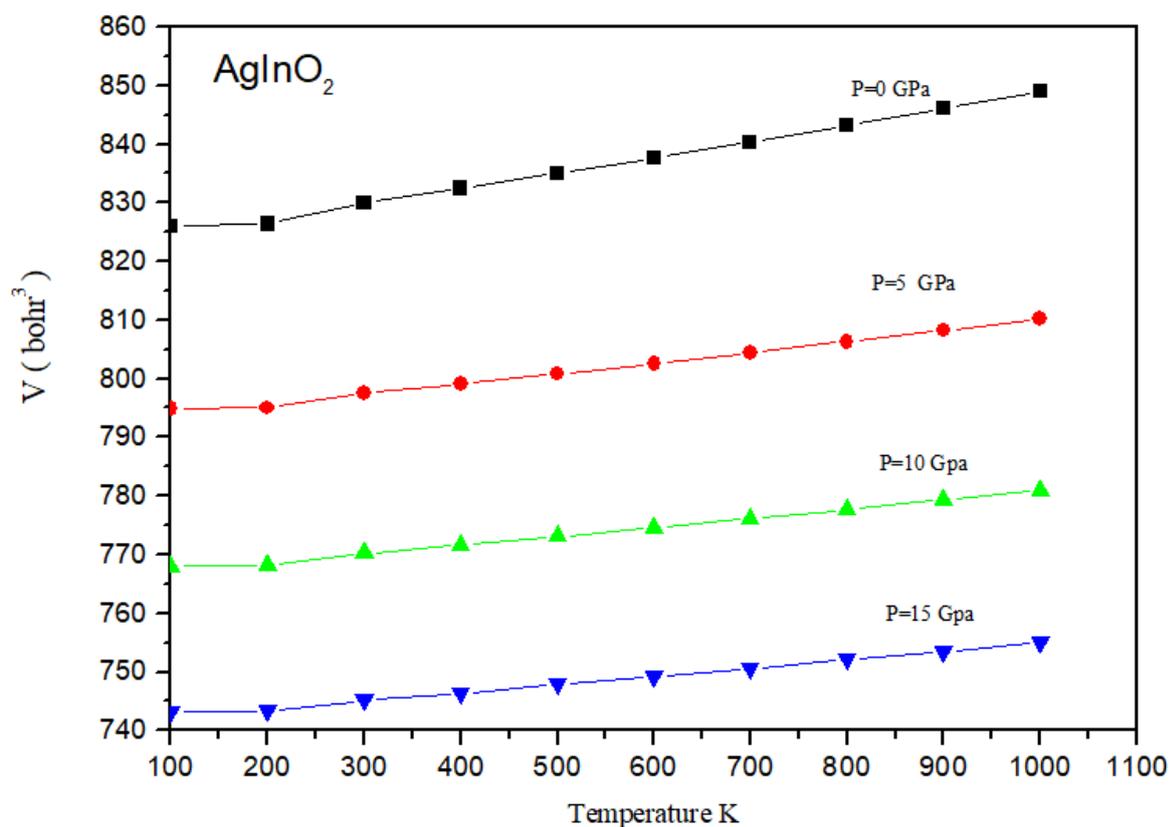


Figure III.5.2.2: La variation du volume d'équilibre en fonction de température d'AgInO₂.

III.5.3. Le module de compressibilité B :

Dans cette sous section nous avons étudié la variation du module de compressibilité B en fonction de la température pour différentes pressions, ou les résultats sont plotés dans les figures III.5.3.1 et III.5.3.2 pour les deux matériaux AgYO₂ et AgInO₂ respectivement. D'après ces courbes, on constate que le module de compressibilité B reste constant quand $T < 100^\circ \text{K}$, au-dessus de cette température, une dépendance linéaire est clairement observée, c'est-à-dire le module de compressibilité est inversement proportionnel à la température avec une légère diminution du module B en augmentant la température et la pression. On peut en déduire que les deux composés ne perdent pas facilement leur rigidité avec l'augmentation de la température et la pression au même temps.

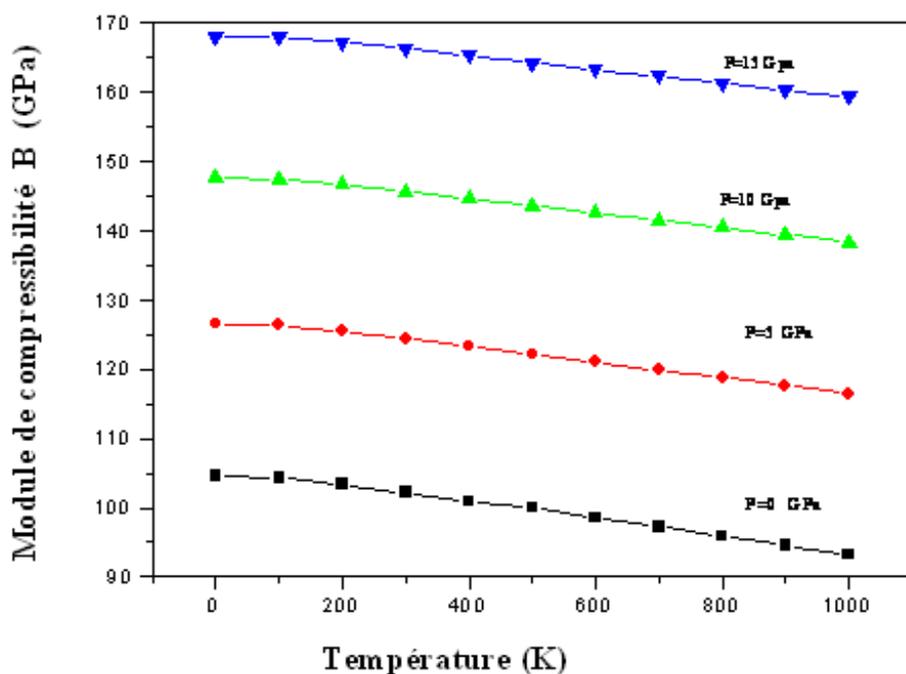


Figure III.5.3.1: Module de compressibilité B en fonction de la température à différentes pressions du composé AgYO_2 .

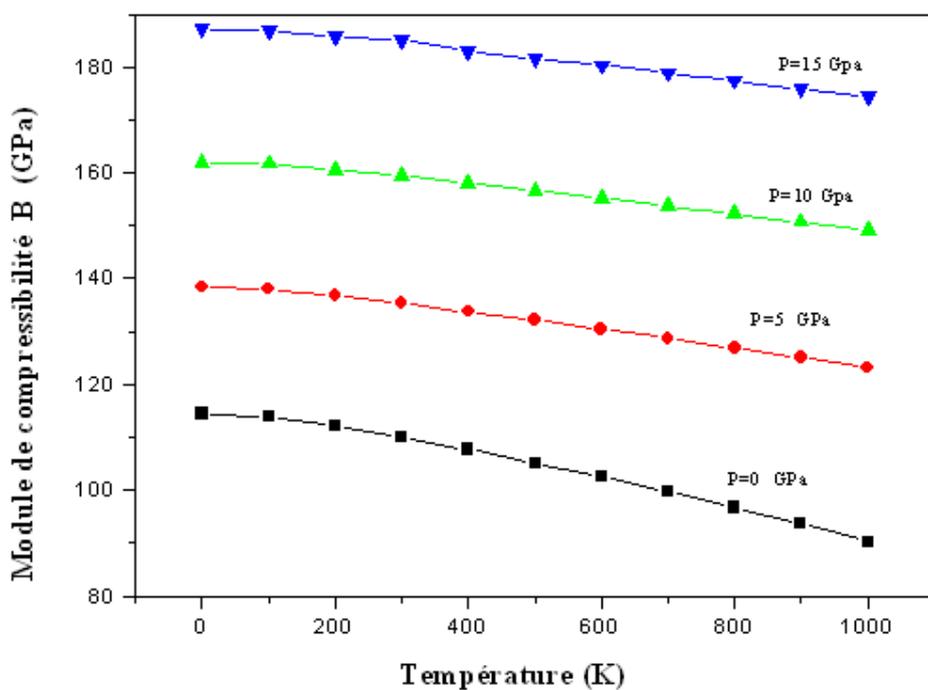


Figure III.5.3.2: Module de compressibilité B en fonction de la température à différentes pressions du composé AgInO_2 .

III.5.4. La capacité calorifique:

Les figures III.5.4. (a, b) représentent l'effet du changement de la température sur la chaleur spécifique C_v sur l'AgYO₂ et AgInO₂ respectivement. L'énergie ou le nombre de phonons requis pour augmenter la température du matériau d'un degré K est exprimé par la chaleur spécifique. Du point de vue expérimental, c'est la chaleur spécifique à pression constante C_p qui est déterminée pour les solides. Cependant elle diffère peu de la chaleur spécifique à volume constant C_v qui est une grandeur fondamentale. Elle représente la variation en température de l'énergie d'excitation U , associée aux vibrations du réseau. Néanmoins, il est possible de la calculer à n'importe quelle température pourvue que l'on connaisse la température de Debye du système.

La connaissance de la capacité thermique d'un matériau se définit comme une information primordiale pour beaucoup d'applications. Dans le domaine de la physique de la matière condensée, selon la théorie du continuum élastique standard [29], deux cas limites sont à considérer: pour des températures élevées, la capacité calorifique à volume constant C_v tend à la limite de Dulong-Petit [30]. Alors que pour des températures suffisamment basses, C_v est proportionnelle à T^3 [30].

La figure III.5.4.(a-b) montrent qu'à basse température, la chaleur spécifique C_v est proportionnelle à T^3 ce qui confirme la théorie de Debye. Avec l'augmentation de la température, on voit une forte augmentation de C_v , et ceci est attribué au modèle de Debye utilisé ici. À hautes températures, la chaleur spécifique C_v obéit à la loi de Dulong-Petit, s'étend vers une valeur de saturation. Les figures en dessous indiquent également que la température et la pression ont l'effet inverse sur la capacité calorifique et que l'effet de la température est plus important que celui de la pression.

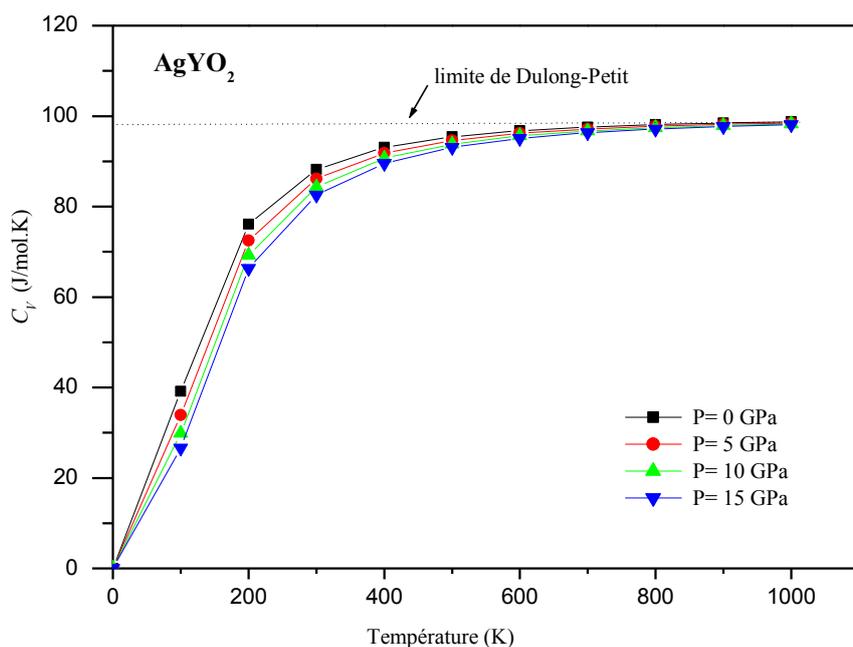


Figure III.5.4-a: Variation de la capacité thermique à volume constant C_v en fonction de température et de pression pour AgYO_2 .

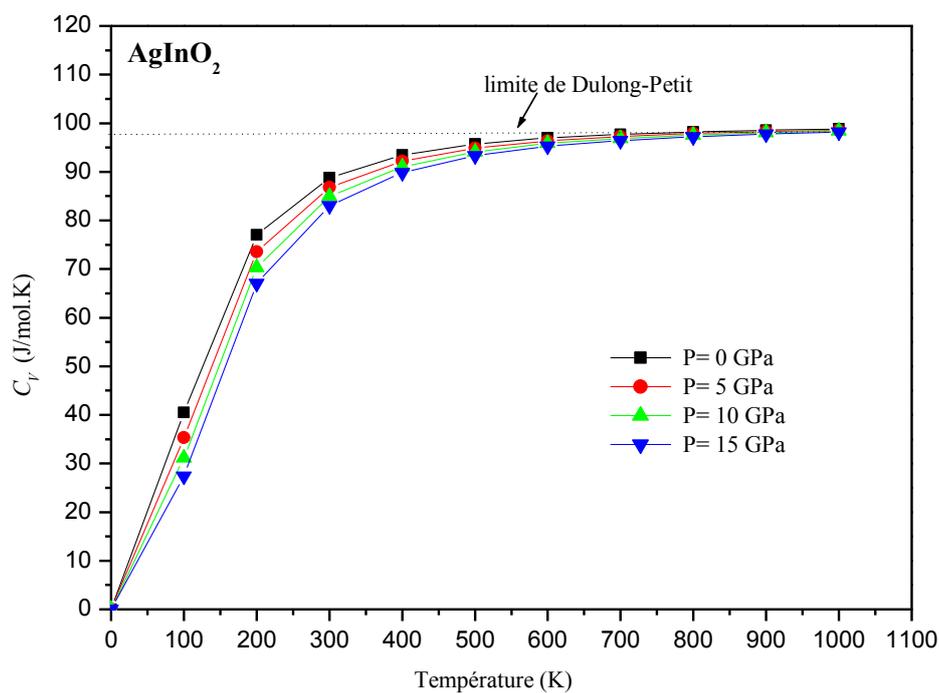


Figure III.5.4-b: Variation de la capacité thermique à volume constant C_v en fonction de température et de pression pour AgInO_2 .

III.5.5. Température de Debye :

La température de Debye est un paramètre très important, lié à de nombreuses propriétés physiques des solides, telles que la chaleur spécifique et la température de fusion. C'est la température à la quelle, les vibrations des atomes dans un solide après réchauffement à température très élevées, atteignent leur maximum de mode possible. En plus d'être considérée comme une bonne approximation de la dureté des solides. Les figures III.5.5 (a-b) représentent la variation de cette grandeur en fonction de la température pour les deux matériaux AgYO_2 et AgInO_2 respectivement. Dans les deux figures, nos matériaux se comportent de façon similaire. La température de debye commence à diminuer linéairement avec l'augmentation de la température avec un taux de variation très faible. A une pression nulle et à température ambiante, les valeurs de la température de Debye obtenues pour nos deux composés étudiés AgInO_2 et AgYO_2 sont 471 K et 480 K respectivement, d'après ces résultats le composé AgYO_2 est le matériau le plus dur que l'autre car il possède une température de Debye la plus élevée.

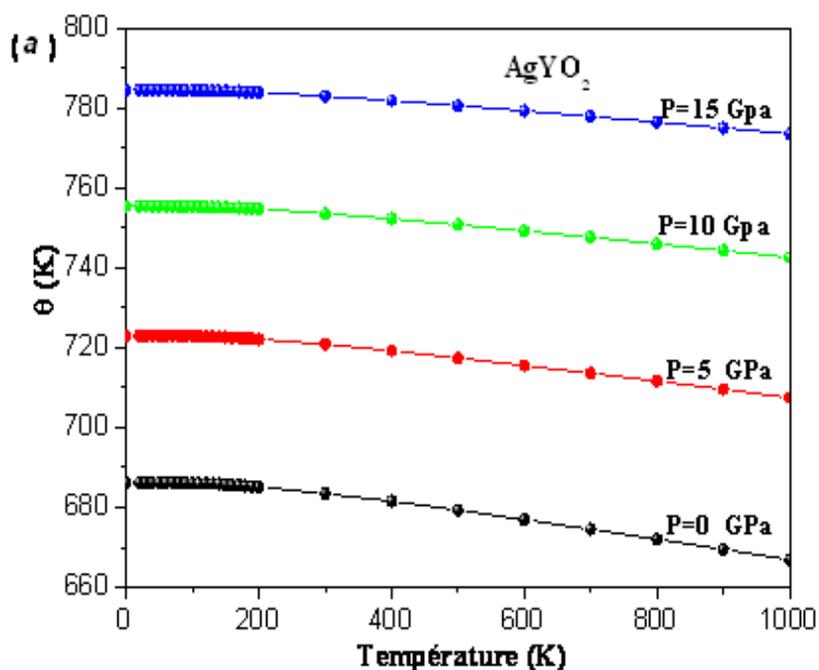


Figure III.5.5. a: Dépendance à la température de la température Debye θ_D à différentes pressions pour AgYO_2 .

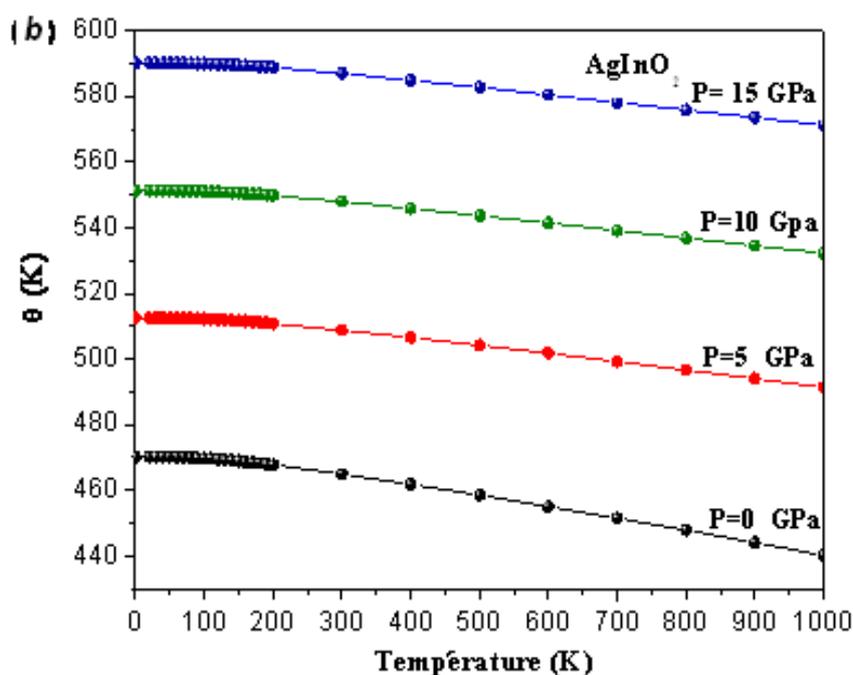


Figure III.5.5. b: Dépendance à la température de la température Debye θ_D à différentes pressions pour AgInO_2 .

III.5.6 : Coefficient de dilatation thermique volumique α_V :

Le coefficient de dilatation thermique α_V , est tracé sur la figure III.5.6 (a-b) en fonction de la température et à différentes pressions pour les deux matériaux considérés AgYO_2 et AgInO_2 . À pression constante, le coefficient de dilatation thermique augmente avec l'augmentation de la température, puis converge vers une valeur presque constante à haute température. En revanche, le coefficient de dilatation thermique diminue considérablement avec l'augmentation de la pression. Ces résultats confirment les effets anharmoniques, qui sont importants à basses températures et hautes pressions pour les composés étudiés. À 300 K et à pression nulle, notre coefficient calculé de dilatation thermique volumique α_V est de $2.55 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour AgInO_2 et de $2.24 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour AgYO_2 .

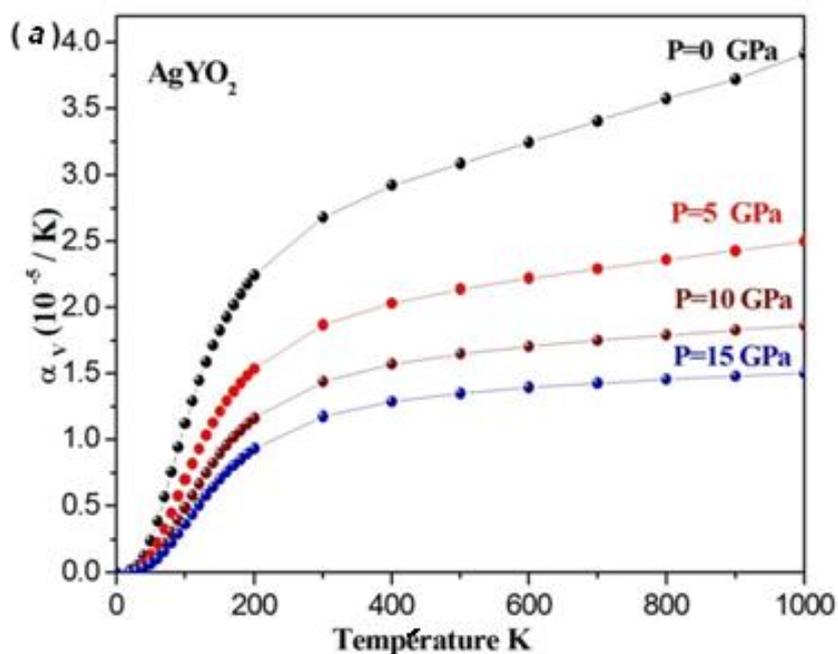


Figure III.5.6-a: Coefficient de dilatation thermique α_V en fonction de la température et de la pression pour AgYO_2 .

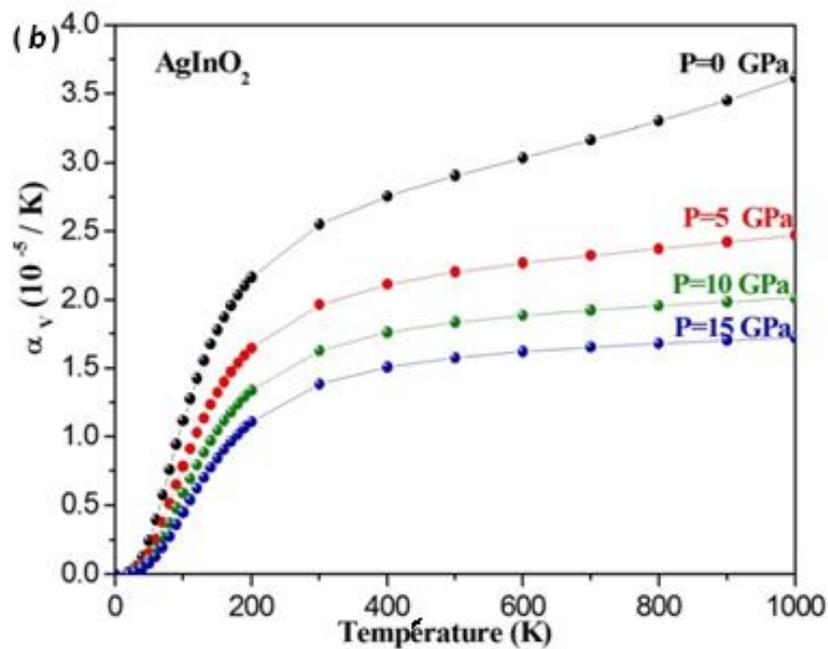


Figure III.5.6-b: Coefficient de dilatation thermique α_V en fonction de la température et de la pression pour AgInO_2 .

III.5.7 spectre de dispersion des phonons :

L'étude de la stabilité dynamique des matériaux est d'une grande importance car elle reflète l'éventuelle distorsion du treillis. Nous avons déterminé le spectre de dispersion des phonons pour évaluer la stabilité dynamique des deux composés (AgYO_2 et AgInO_2), en employant une technique de déplacement fini conçue dans la théorie des perturbations fonctionnelles de densité [31] réalisée dans le code CASTEP [32]. Les courbes de phonon dispersion calculées le long des directions Γ -H-K- Γ -M-L-H, dans la zone de Brillouin sont représentées sur la figure III.5.7. (a-b). On peut noter qu'aucune fréquence imaginaire n'est trouvée dans les spectres de dispersion de phonons, ce qui indique la stabilité dynamique des deux composés étudiés.

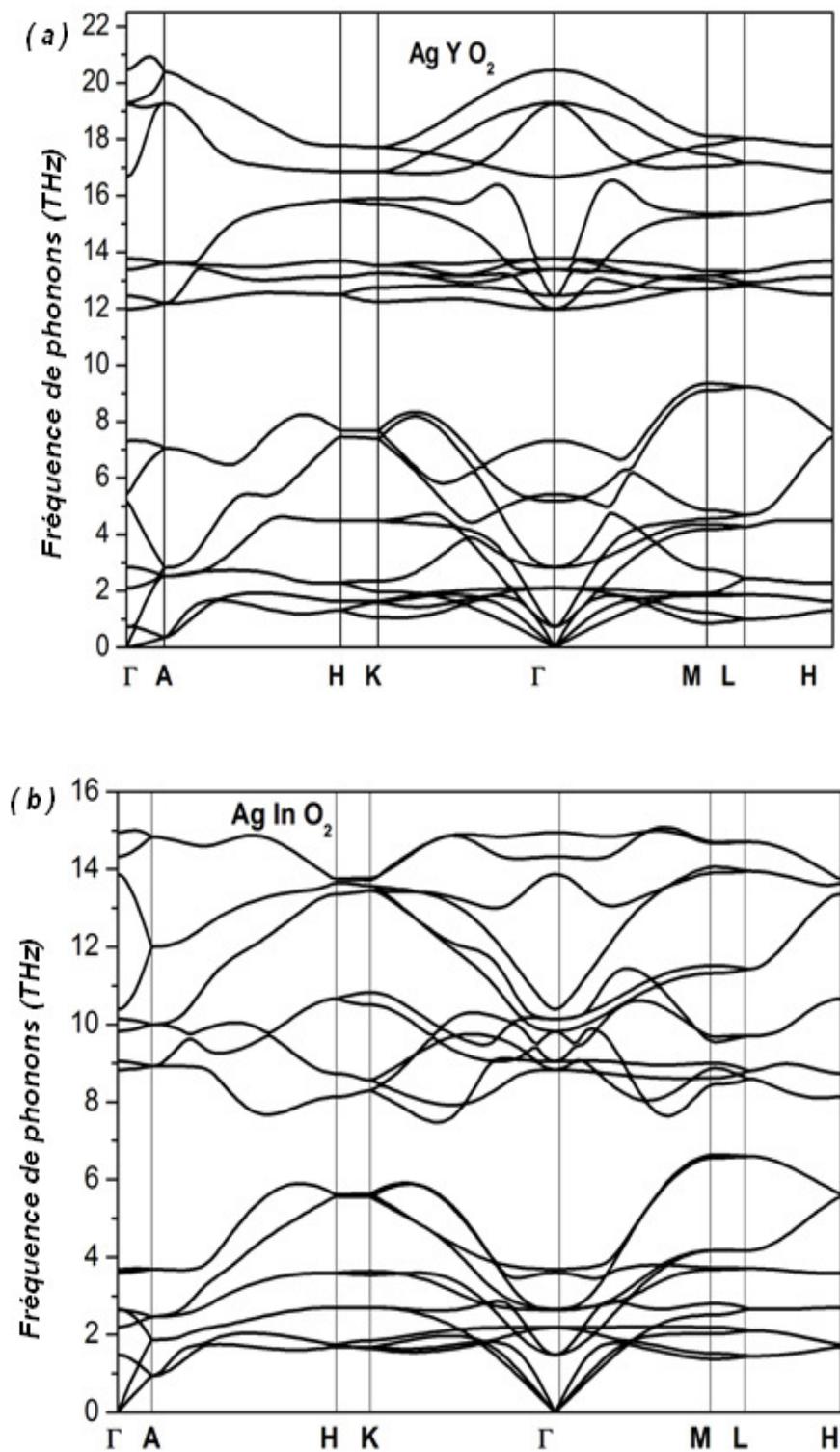


Figure III.5.7: Courbes de dispersion des phonons calculées pour AgYO_2 (a) AgInO_2 (b).

III.6. Propriétés thermoélectriques:

Les matériaux fossiles ont suscité un grand intérêt de la part des chercheurs au cours de la dernière décennie et font l'objet de nombreuses recherches théoriques et expérimentales en raison de leurs applications potentielles en optoélectronique et thermoélectrique (TE) [33-38]. Nous avons utilisé le code BoltzTrap [39] afin d'étudier le comportement thermoélectrique dans les deux composés choisis. Les Variations des paramètres thermoélectriques, à savoir, le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique et thermique, ainsi que le facteur de figure de mérite à quatre différentes températures: 300 K, 600 K, 900 K et 1200 K pour les deux composés considérés AgYO_2 et AgInO_2 sont illustrés sur les Fig. III.6. (1- 2- 3- 4) respectivement en fonction du potentiel chimique (μ) dans la gamme de -6 à 6 eV pour l' AgYO_2 et de -3 à 3 eV pour l' AgInO_2 . Etant donné que le potentiel chimique est négatif ($\mu < 0$) pour un semi-conducteur dopant p, positif ($\mu > 0$) pour un semi-conducteur dopant n et est égal à zéro ($\mu = 0$ eV) pour un semi-conducteur pur.

III.6.1. Principes fondamentaux sur les effets thermoélectriques :

Les préoccupations d'ordre énergétique n'ont jamais autant été d'actualité. Le changement climatique se confirme tandis que le prix des matières fossiles s'envole. Il convient donc de trouver de nouvelles sources d'énergie n'influant pas sur notre climat et pouvant faire face à la crise énergétique. De nombreuses pistes sont étudiées ou en voie de développement notamment l'énergie solaire, éolienne, marémotrice, géothermique...

Parmi ces nouvelles manières de produire de l'électricité nous trouvons la thermoélectricité. Son principe est simple : un matériau transforme directement de la chaleur en électricité, ou déplace des calories par l'application d'un courant électrique. Ces applications concernent donc la réfrigération et la génération d'électricité grâce aux sources de chaleur perdue. Ce système offre de multiples avantages : absence de système mécanique et de désagréments sonores, grande fiabilité, durée de vie quasi illimitée, de surcroît, il permet de lutter contre les différentes pollutions créées par la combustion ou l'utilisation en réfrigération de gaz frigorifique. Ces applications peuvent être utiles dans de nombreux domaines comme la réfrigération des circuits électroniques ou la production d'électricité grâce à la chaleur dégagée par nos moteurs thermiques. Cependant le rendement des modules thermoélectriques reste encore faible et leurs prix élevés limitent leurs utilisations à grande échelle. De nombreuses

recherches ont donc été engagées à partir des années 1990 en vue de développer cette technologie pourtant connue depuis 1821.

A. LE COEFFICIENT SEEBECK :

Le premier des effets à être découvert est l'effet Seebeck du nom du physicien allemand Thomas Johann Seebeck qui le découvrit en 1821 [40]. Il observa l'apparition d'une différence de potentiels électriques lorsque les jonctions de deux matériaux sont à des températures différentes (Figure 4).

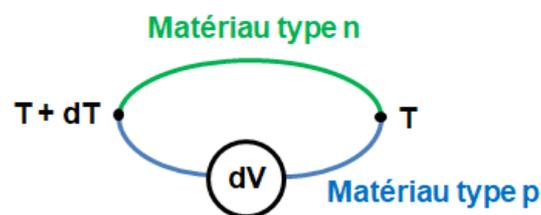


Figure III.6.1 – Schéma de principe de l'effet Seebeck.

La différence de température entre les extrémités du matériau induit un gradient thermique à l'intérieur de celui-ci qui provoque une diffusion des porteurs de charge de la face chaude à la face froide : ce déplacement induit une différence de potentiel entre les extrémités. Cette dernière est liée aux propriétés du matériau et est proportionnelle à la différence de température. L'influence des propriétés est identifiée par le coefficient Seebeck noté S ou α ,

Aussi appelé le pouvoir thermoélectrique et définie selon l'Équation III.6.1. Le signe du coefficient n'est valable que dans un modèle simple à une bande.

$$S = -\frac{dV}{dT} \quad \text{III.6.1}$$

Avec dV , la différence de potentiel et dT , la différence de température. Le coefficient Seebeck a la particularité d'être positif ou négatif selon la nature des porteurs de charge majoritaires du matériau. Si $S < 0$ alors les porteurs majoritaires sont des électrons et le matériau est dit de type n. A l'inverse, si $S > 0$ alors les porteurs principaux sont des trous et le matériau est dit de type p. Cet effet est à la base des applications de mesures de températures par thermocouples et de générations d'électricité.

B. LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE :

La conductivité électrique mesure la capacité d'un matériau à conduire un courant électrique et est l'inverse de la résistivité électrique ρ . Cette grandeur s'exprime en S/m et est définie par l'Équation III.6.2 [41]. Pour un semi-conducteur, à température ambiante, la conductivité électrique peut varier de 10^{-6} à 10^4 S/m [42].

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = ne\mu \quad \text{III.6.2}$$

Avec μ , la mobilité des porteurs de charge.

La mobilité s'exprime en $\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ et dépend de la charge élémentaire, de la masse effective et du temps moyen τ entre deux collisions de charges selon la relation :

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad \text{III.6.3}$$

Dans le cas des semi-conducteurs, la conduction électrique ne se fait que lorsque l'énergie est suffisante pour franchir la bande interdite. Cela peut être mis en relation avec la concentration de porteurs de charge et la largeur de la bande interdite :

$$n = N_0 \exp\left(-\frac{E_G}{2K_B T}\right) \quad \text{III.6.4}$$

Où N_0 est le nombre d'états possibles par unité de volume et E_g est la largeur de la bande interdite du semi-conducteur.

Il y a deux voies principales pour améliorer la conductivité électrique, soit en augmentant la concentration de porteurs de charge (en diminuant la largeur de la bande interdite par exemple), soit en augmentant largement la mobilité. Ces voies sont cependant contradictoires avec l'amélioration du coefficient Seebeck.

C. CONDUCTIVITÉ THERMIQUE :

La conductivité thermique est la capacité d'un matériau à transférer de la chaleur en réponse à un gradient thermique. Ce transfert de chaleur est permis grâce à deux contributions : la conductivité thermique électronique qui s'effectue par déplacement des charges et la conductivité thermique de réseau qui s'effectue par les vibrations du réseau appelées aussi phonons. La conductivité thermique k est la somme de ces deux contributions [41] :

$$K = K_e + K_r \quad \text{III.6.5}$$

Avec K_e et K_r respectivement les conductivités thermiques électroniques et de réseau. La conductivité thermique électronique est reliée à la conductivité électrique par la loi de Wiedemann-Franz selon la relation suivante :

$$K_e = L_0 \sigma T + ne\mu L_0 T \quad \text{III.6.6}$$

Cette dernière équation montre la dépendance de la conductivité thermique électronique à la concentration de porteurs de charge. Cette conductivité thermique et la conductivité électrique augmentent ou diminuent toutes deux avec une variation de la concentration de porteurs, or, ces deux grandeurs agissent de manière opposée sur le ZT.

Pour sa part, la conductivité thermique due aux phonons K_r est donnée par :

$$K_r = \frac{C V_s l_{ph}}{3} \quad \text{III.6.7}$$

où C est la chaleur spécifique des phonons par unité de volume, v_s est la vitesse moyenne des phonons et L_{ph} est le libre parcours moyen des phonons.

Cette composante de la conductivité thermique ne dépend pas de la concentration de porteurs de charge, mais elle est influencée par plusieurs facteurs tels que la structure cristalline et les paramètres du réseau [43] : elle peut donc en principe être modifiée sans affecter le facteur de puissance. La plus grande partie de la chaleur est transportée par les phonons acoustiques.

D. FACTEUR DE PUISSANCE :

Le facteur de puissance est un rapport entre deux facteurs : le coefficient de Seebeck et la conductivité électrique [44-46]. Le facteur de puissance noté PF et donné par la relation :

$$PF = S^2 \cdot \sigma \quad \text{III.6.8}$$

Paradoxalement ces deux grandeurs varient de manière opposée. Le pouvoir thermoélectrique est élevé pour les matériaux présentant une faible concentration de porteurs de charges tandis que pour les éléments de forte conductivité électrique les matériaux présentent une forte concentration de porteurs de charges. Les meilleurs matériaux seront donc des semis conducteurs.

E. FIGURE DE MÉRITE :

Les qualités d'un matériau thermoélectrique se mesurent par un nombre sans dimension, appelé facteur de mérite ZT donné par la relation:

$$ZT = TS^2 \frac{\sigma}{\kappa} \quad \text{III.6.9}$$

Avec T la température absolue en (K), S le pouvoir thermoélectrique (ou coefficient de Seebeck), σ la conductivité électrique et κ la conductivité thermique. Il apparaît clairement alors qu'une meilleure efficacité thermoélectrique peut être atteinte si les trois conditions ci-dessous sont remplies :

- a) Un coefficient Seebeck S élevé dans le but de générer une différence de potentielle Élevée.
- b) Une faible résistivité électrique σ afin de minimiser les pertes de chaleur par effet Joule.
- c) Une faible conductivité thermique κ en vue de maintenir un gradient de température suffisant entre les deux jonctions chaude et froide et de réduire la fuite de chaleur.

III.6.2. Le coefficient Seebeck (S):

La dépendance du potentiel chimique du coefficient Seebeck [40] à certaines différentes températures fixes est représentée sur la figure III.6.2 (a-b) pour AgInO_2 et AgYO_2 respectivement. La valeur maximale du coefficient Seebeck, S , est égale à $292.22 \mu\text{V/K}$ pour AgInO_2 à $T = 300 \text{ K}$ et $\mu = 0.83 \text{ eV}$, et $281.54 \mu\text{V/K}$ pour AgYO_2 à 600 K et $\mu = 1.62 \text{ eV}$. Une valeur positive (négative) de S indique que les trous (électrons) sont les porteurs de charge dominants. A partir des courbes du coefficient Seebeck, on peut remarquer, une augmentation de ce coefficient commence entre le potentiel chimique 0.3 eV à 0.8 eV dans AgInO_2 et entre 0.3 eV à 1.6 eV dans AgYO_2 , tandis que les courbes tendent rapidement à zéro en dehors de cette plage ou aux valeurs négatives.

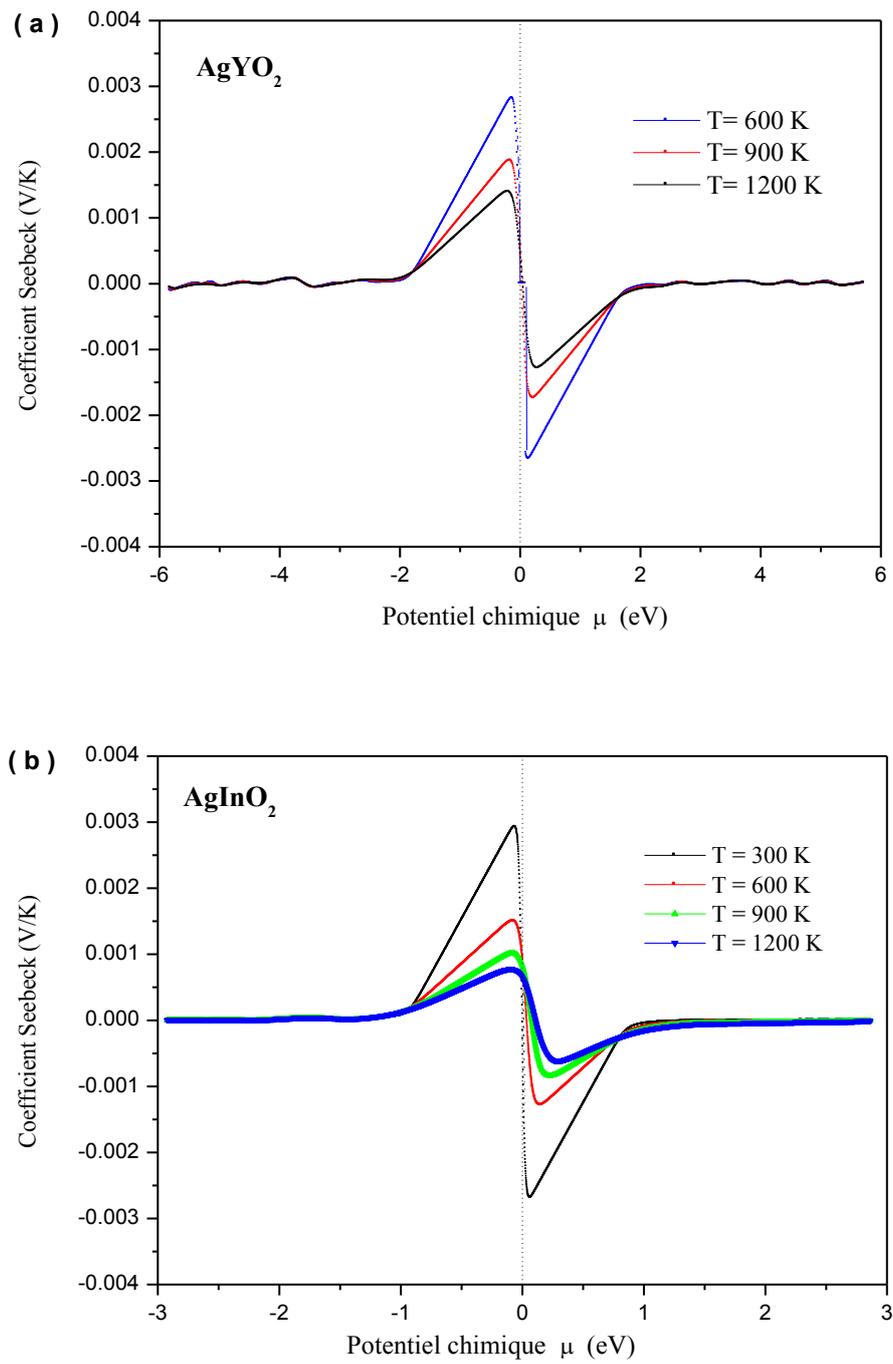


Figure III.6.2 : Le coefficient Seebeck calculé (S) d'AgYO₂ (a) et AgInO₂ (b) respectivement.

III.6.3 La conductivité électrique (σ/τ) :

Afin de réduire l'effet de perte Joule, de bons matériaux thermoélectriques doivent présenter des conductivités électriques élevées. Nous montrons sur la Fig. III.6.3 (a-b) la conductivité électrique (σ/τ) en fonction du potentiel chimique (μ) à différentes températures: 600, 900 et 1200 K pour AgYO₂ et 300, 600, 900 et 1200 K pour AgInO₂ respectivement.

Ces courbes montrent clairement que l'effet de la température n'est pas très important. Nous avons constaté que les conductivités électriques tendent à zéro pour un potentiel chimique μ compris entre -0.9 et 0.9 eV pour AgInO₂ et entre -1.5 et 1.6 eV pour AgYO₂. Fait intéressant, la forme des spectres de conductivité d'AgInO₂ et AgYO₂ est différente. On peut donc dire que les comportements de la conductivité électrique dans ces deux composés sont différents.

De plus, la conductivité électrique est plus grande pour μ négatif (dopage p) par rapport à la valeur positive de μ (dopage n) dans AgInO₂, tandis que dans AgYO₂, la valeur de conductivité électrique pour les deux (potentiels chimiques positifs et négatifs) est plus grande, montrant aussi quelques pics oscillatoires dans la conductivité. Par conséquent, on peut conclure que si AgInO₂ a des conductivités plus élevées dans le type p que dans le dopage de type n, AgYO₂ a des conductivités électriques plus élevées pour le dopage de type p et de type n. Pour les deux composés, les valeurs de conductivité électrique sont élevées et sont donc considérées comme prometteuses en tant que matériaux thermoélectriques.

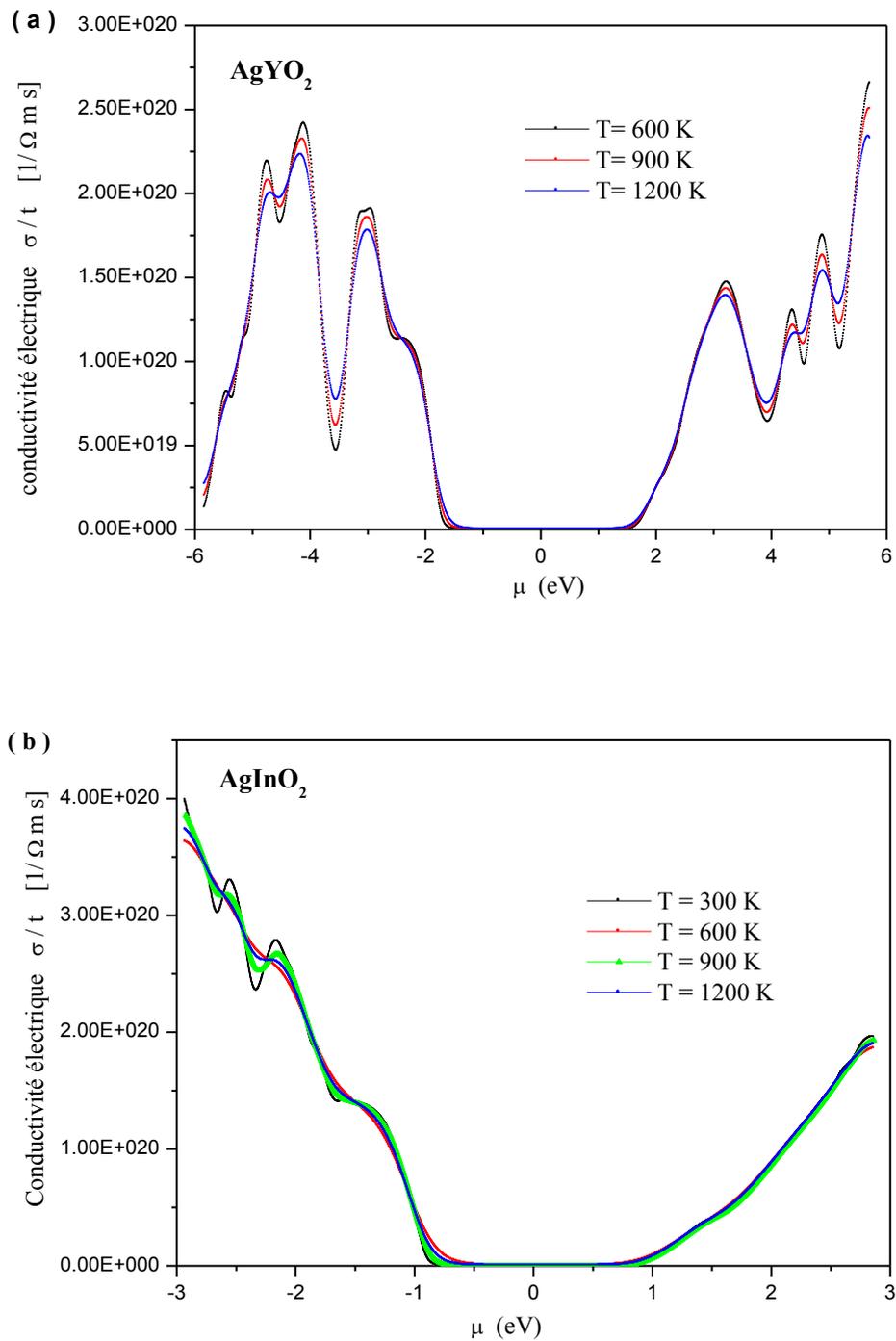


Figure III.6.3 : Conductivité électrique calculée pour AgYO_2 (a) et AgInO_2 (b).

III.6.4 La conductivité thermique (σ/τ) :

Les conductivités thermiques calculées en fonction du potentiel chimique sont représentées sur la figure III.6.4 (a-b) à différentes températures: 600, 900 et 1200 K pour AgYO_2 et 300, 600, 900 et 1200 K pour AgInO_2 respectivement. Ces courbes montrent que l'effet de la température est important. La conductivité thermique augmente avec l'augmentation de μ pour toutes les températures considérées et tend vers zéro pour toutes les températures lorsque μ est compris entre -0.7 et 1eV pour AgInO_2 et entre -1.5 et 1.5 eV pour AgYO_2 . Dans ces plages de potentiel chimique, les composés AgInO_2 et AgYO_2 devraient être de bons matériaux thermoélectriques.

En dehors de ces plages, la principale augmentation des conductivités thermiques est observée. De plus, pour AgInO_2 , des résultats de conductivité thermique plus importants sont trouvés pour le dopage de type n que pour le dopage de type p, tandis que pour AgYO_2 , les valeurs de conductivités thermiques sont importantes pour les types dopés n et p.

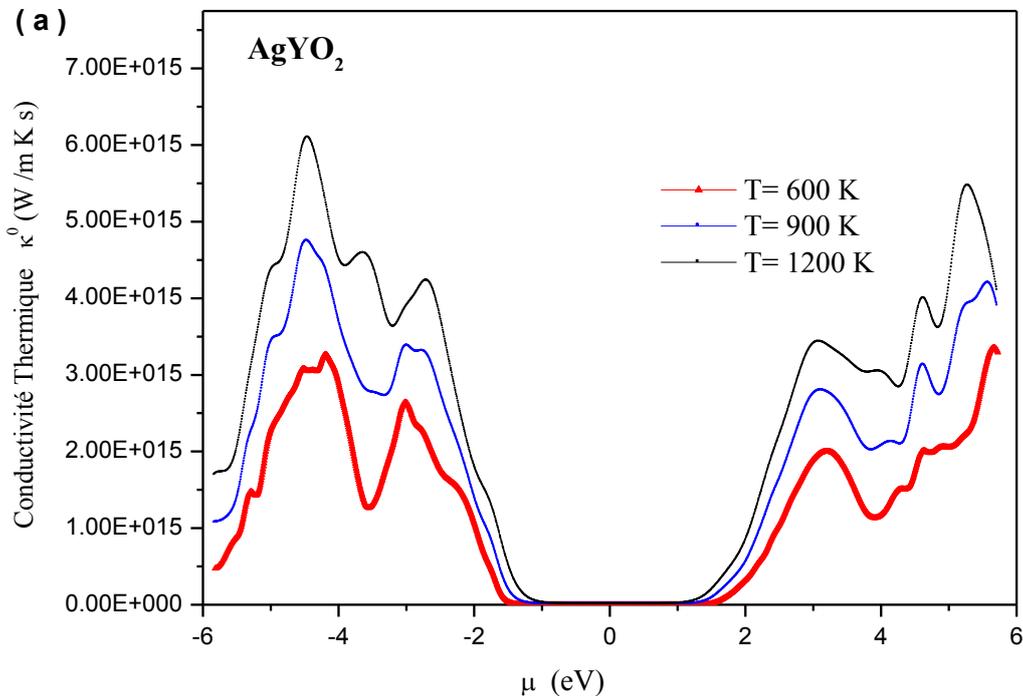


Figure III.6.4-a : Conductivité thermique électronique calculée κ_e de AgYO_2 .

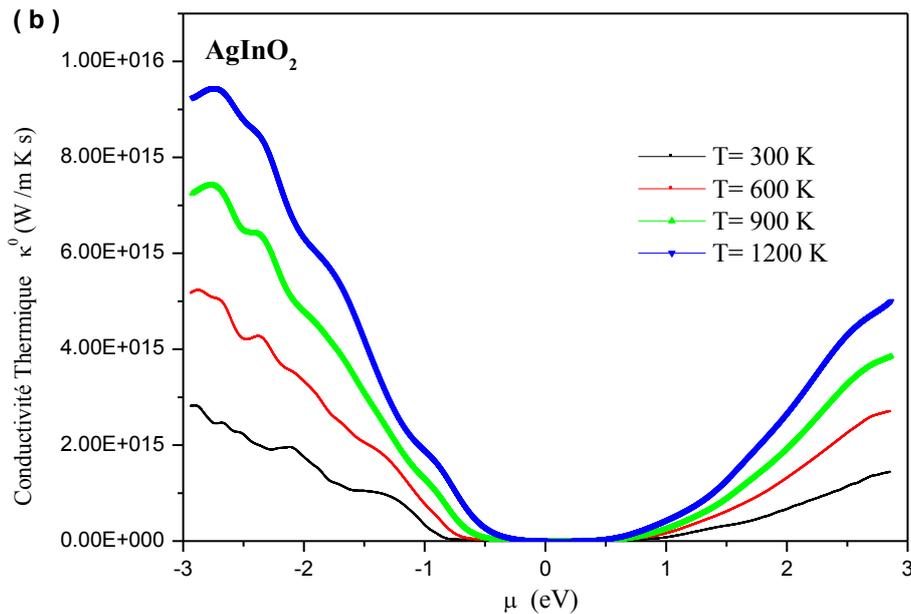


Figure III.6.4-b : Conductivité thermique électronique calculée κ_e de AgInO_2 .

III.6.5 : La valeur thermoélectrique du facteur de mérite (ZT):

Pour les dispositifs thermoélectriques, les matériaux sont considérés comme appropriés lorsque leur valeur de mérite (ZT) est proche de l'unité. Nos courbes du facteur de mérite (ZT) en fonction du potentiel chimique à différentes températures sont donnés sur la figure, III.6.5 (a-b) pour AgYO_2 et AgInO_2 respectivement. Le facteur de mérite (ZT) est donné par la relation suivante : $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$ où S est le coefficient de Seebeck, σ est la conductivité électrique, T est la température et κ est la conductivité thermique. À partir de la figure III.6.4, nous remarquons que le comportement de ZT d' AgInO_2 est différent de celui d' AgYO_2 .

On observe que les valeurs de ZT sont très proches de l'unité à température ambiante pour AgInO_2 , tandis que pour l' AgYO_2 ces valeurs sont plus élevées mais à des températures plus élevées. De plus, les valeurs de ZT augmentent fortement avec le potentiel chimique et sa valeur maximale est observée pour une plage de -0.09 à 0.10 eV pour AgInO_2 , et de -0.21 à 0.22 eV pour AgYO_2 , respectivement. On voit que dans ces plages de potentiel chimique, la conductivité thermique est proche de zéro, et le coefficient Seebeck atteint la valeur maximale. De plus, on observe que ZT devient nul lorsque le potentiel chimique μ dépasse à 2 eV pour la

région de type p pour le matériau AgInO_2 , pour le matériau AgYO_2 , le ZT montre des valeurs finies au-delà de 2.0 eV dans la région de type p.

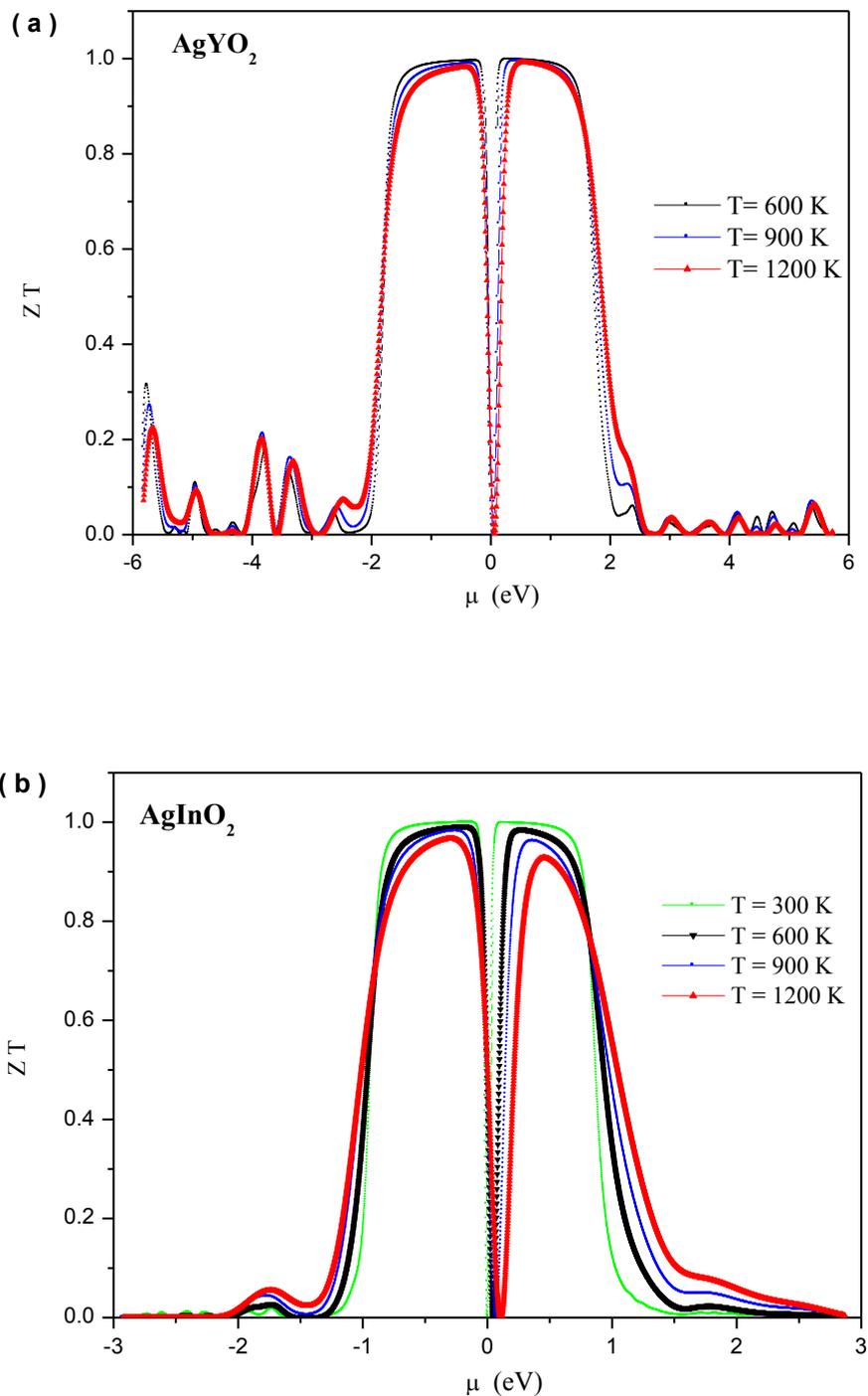


Figure III.6.5 : La valeur thermoélectrique du mérite (ZT) calculée en fonction du potentiel chimique à différentes températures pour AgYO_2 (a) et AgInO_2 (b).

III.7. Propriétés électroniques:

Afin de bien décrire les propriétés optiques dont nos matériaux TCO jouissent, on a jugé bon d'utiliser la méthode mBJ-GGA [5] pour étudier les propriétés électroniques. Cette dernière s'avère une méthode très efficace et précise en terme de calcul et rivalise bien d'autres méthodes plus sophistiquées notamment celles de la fonctionnelle hybride et la méthode ab initio de la quasi-particule basée sur l'approximation GW [47-48] qui donnent des gaps énergétiques concordant parfaitement avec l'expérience.

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs énergétiques que les électrons peuvent prendre à l'intérieur d'un solide. De manière générale, les électrons ont la possibilité de ne prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, qui sont séparées par des "bandes" d'énergie ou des bandes interdites. Bien que le DFT de Kohn et Sham [4] soit une méthode fiable et plus rapide pour calculer la structure électronique et les propriétés de l'état excité, il est parfois insuffisant pour décrire correctement les propriétés électroniques de certains matériaux, ce qui sous-estime considérablement la valeur de l'écart énergétique. Ce problème a encouragé les chercheurs de Tran et Blaha [6-7] à trouver une solution appropriée pour améliorer le calcul de l'énergie d'échange-corrélation dans DFT en proposant la méthode TB-mBJ [6-7]. Il s'agit de la version modifiée du potentiel d'échange-corrélation proposée par Becke et Johnson (mBJ) utilisée dans nos calculs.

III.7.1. Structure de bande:

En utilisant les paramètres du réseau de l'équilibre déjà déterminés, pour chacun des matériaux étudiés AgYO_2 et AgInO_2 dans la structure hexagonale, on a calculé les structures de bandes suivant les différentes directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin de la structure hexagonale comme illustrer dans la figure III. 7. 1.1.

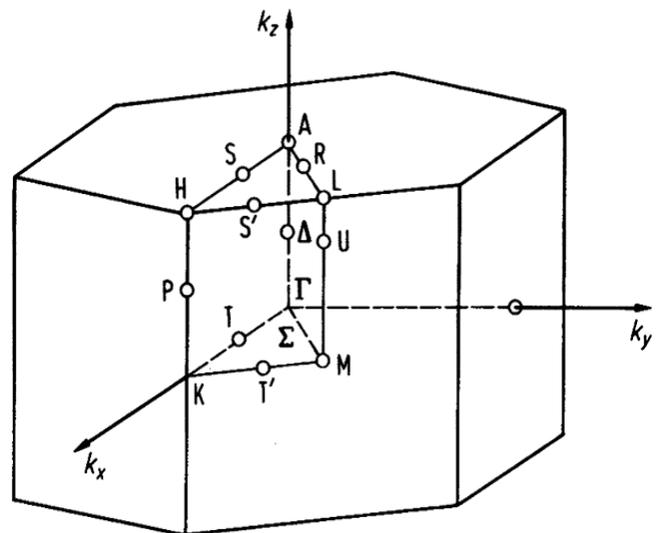


Figure IV.7.1.1 : la première zone de Brillouin De la structure Hexagonale

Les structures de bandes électroniques calculées avec la GGA-mBJ sont illustrées dans les Figures III.7.2 (a-b) pour les deux composés AgYO_2 et AgInO_2 respectivement. Contrairement aux composés CuBO_2 , la structure de bande électronique de la phase 2H d' AgBO_2 ($B = \text{In}, \text{Y}$) n'a pas été étudiée auparavant ni théoriquement ni expérimentalement. Par conséquent, les résultats actuels sont les premières prédictions théoriques des structures de bande pour les composés en discussion. Pour les deux composés considérés, on peut observer que les bandes de valence sont divisées en trois groupes de bandes de valence.

Les résultats obtenus à partir de nos calculs montrent que les profils globaux de structure de bande sont en assez bon accord avec les calculs LMTO [18] pour la configuration de valence et de conduction. Comme on peut le voir sur la figure III.7.2, nos maxima de bande de valence et les minima de bande de conduction prévus se trouvent respectivement au point M et au point Γ^- , ce qui montre qu'une bande interdite indirecte (M- Γ) pour AgInO_2 et AgYO_2 dans la phase 2H.

Les valeurs de la bande interdite calculées sont égales à 1.71 eV pour AgInO_2 et 3.39 eV pour AgYO_2 . De plus, le band gap optique mesurée expérimentalement pour le délafossite de la phase 2H s'est également produite au point M. Cette bande interdite a été attribuée aux transitions se produisant à partir de la bande de valence, des états hybrides 4d de l'Ag (ou 3d de Cu) et 2p d'O aux états de bande de conduction 5p de l'Ag (ou 4p de Cu) [18].

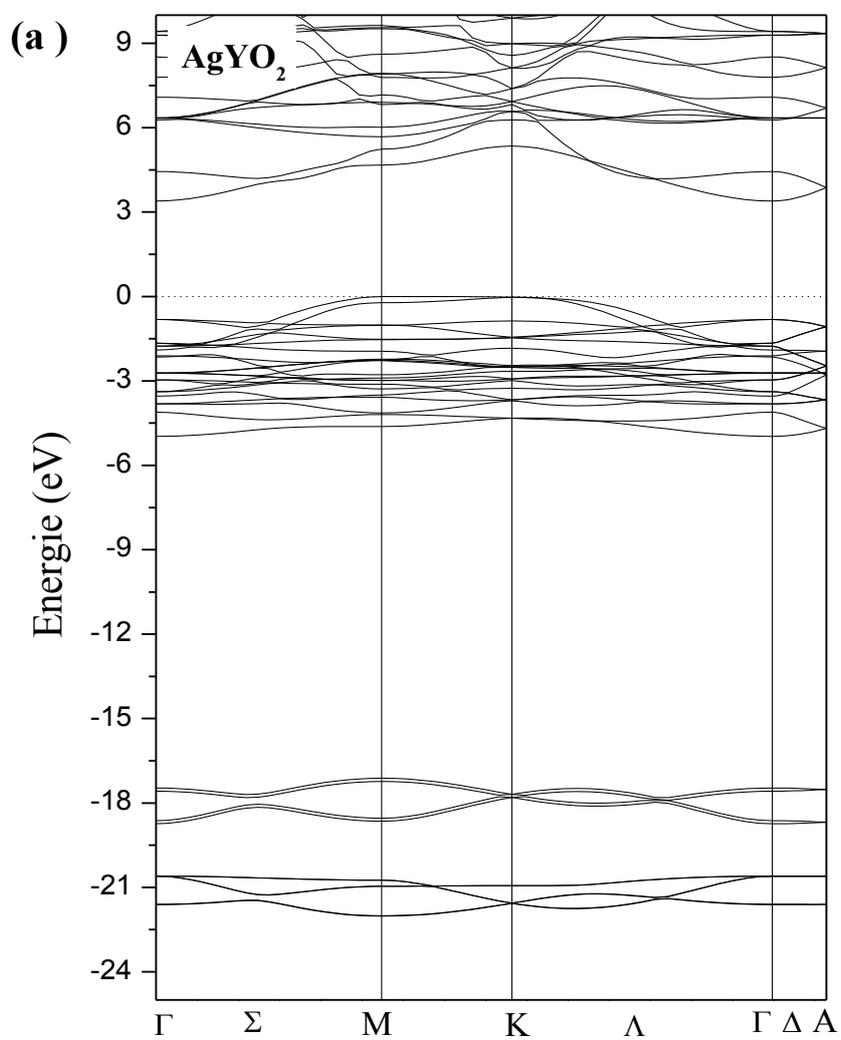


Figure III.7.1-2 (a): La structure de bande électronique calculée avec GGA-mBJ pour AgYO₂.

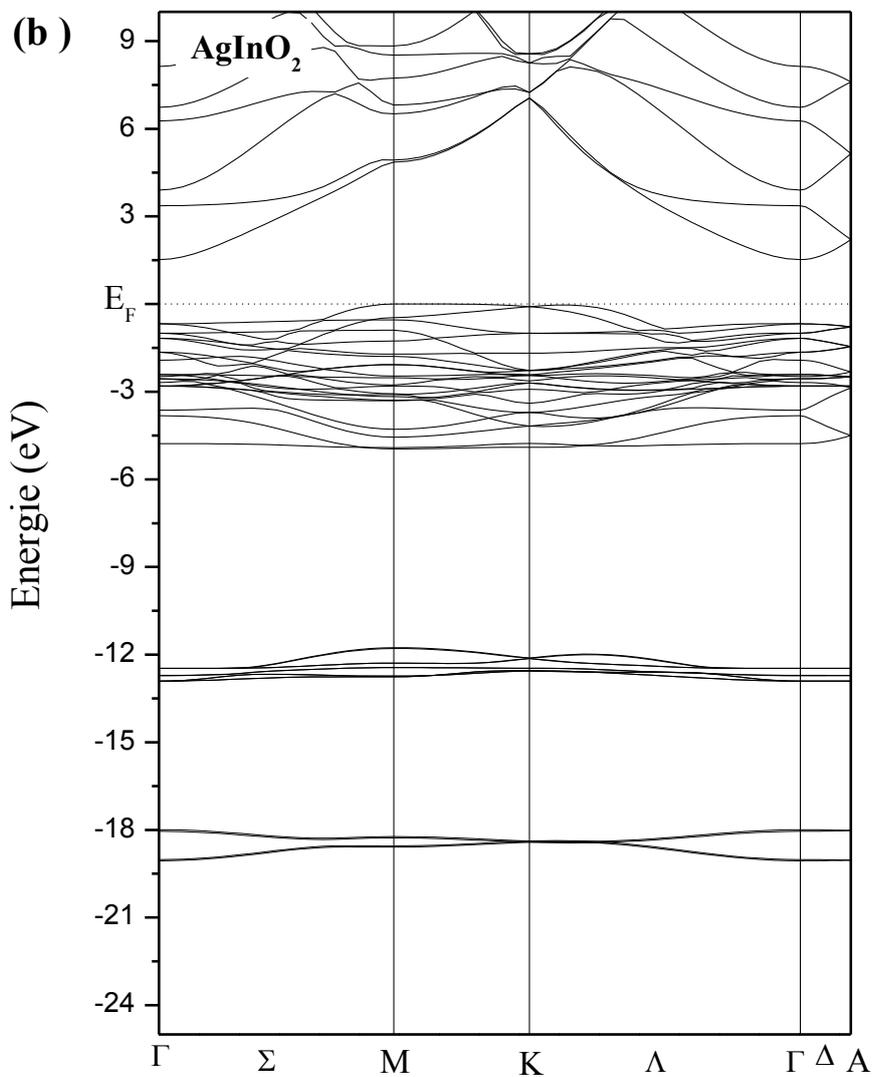


Figure III.7.1-2 (b): La structure de bande électronique calculée avec GGA-mBJ pour AgInO₂.

III.7.2. Les densités d'états électroniques :

Afin d'élucider la structure de bande électronique plus en détail, nous avons calculé les densités d'états totales et projetées (TDOS et PDOS, respectivement) des composés considérés. Les courbes des DOS (Fig. **III.7.2.a** et **III.7.2.b**) montrent clairement trois régions d'énergie distinctes dans la bande de valence pour les deux composés AgYO_2 et AgInO_2 respectivement.

Pour le composé AgYO_2 :

- ✓ la première région du DOS entre -25 eV et -21 eV provient d'un mélange des orbitales de l'atome Y et d'une faible contribution des orbitales s de l'atome d'oxygène. La deuxième région entre -20 eV et \sim -16 eV est dominée par les états s de l'atome d'oxygène.
- ✓ la troisième région comprise entre \sim -5 eV et 0 eV, qui correspond à la région de large dispersion de bande, qui est dominée par les états 4d de l'atome Ag et les états 2p de l'atome d'oxygène. La bande de conduction d' AgYO_2 , qui apparaît à partir de \sim 3 eV et plus, est principalement dominée par les orbitales 4d de l'atome Y et les orbitales s et p de l'atome Ag.

Pour le composé AgInO_2 :

- ✓ la première région entre -20 eV et -18 eV est dominée par les états s de l'atome d'oxygène.
- ✓ La deuxième région entre -14 eV et \sim -12 eV est dominée par les orbitales 4d de l'atome In.
- ✓ La troisième région entre \sim -5 eV et le haut de la bande de valence est formée par les états hybrides 4d et s de l'atome d'argent (Ag) et l'état 2p de l'atome d'oxygène. Alors que la bande de conduction est majoritairement dominée par les états Ag-sp et In-s.

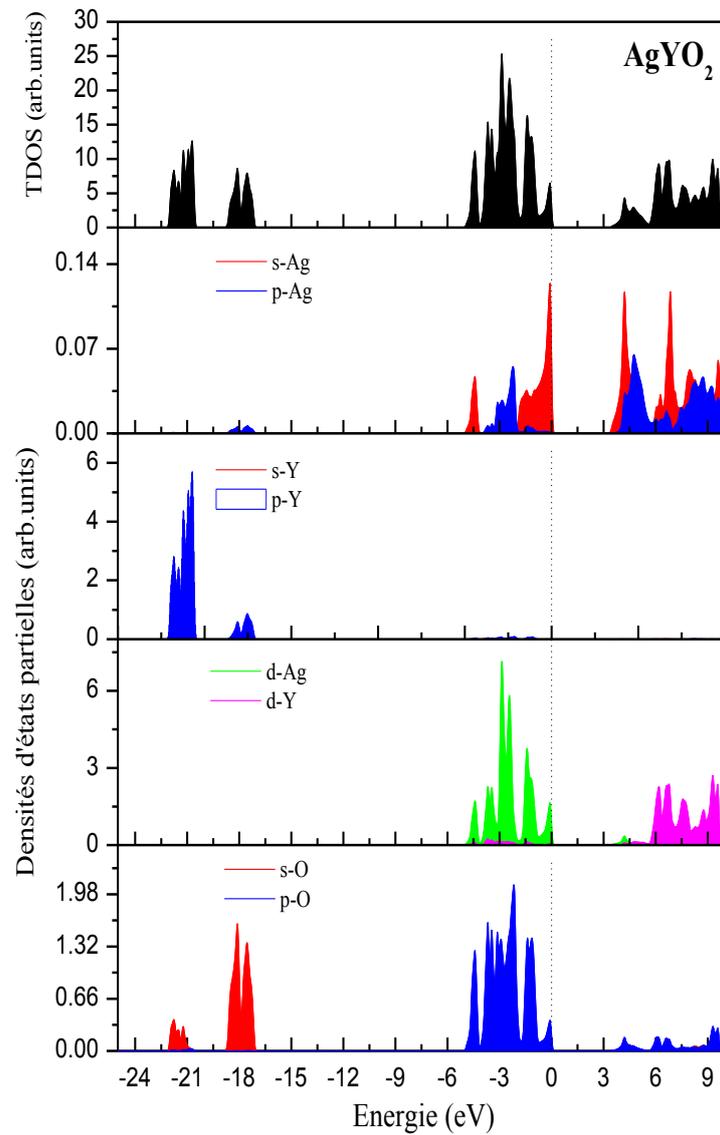


Figure III.7.2.a : Les densités d'états totales et partielles calculées pour AgYO_2 en utilisant la méthode GGA-mBJ.

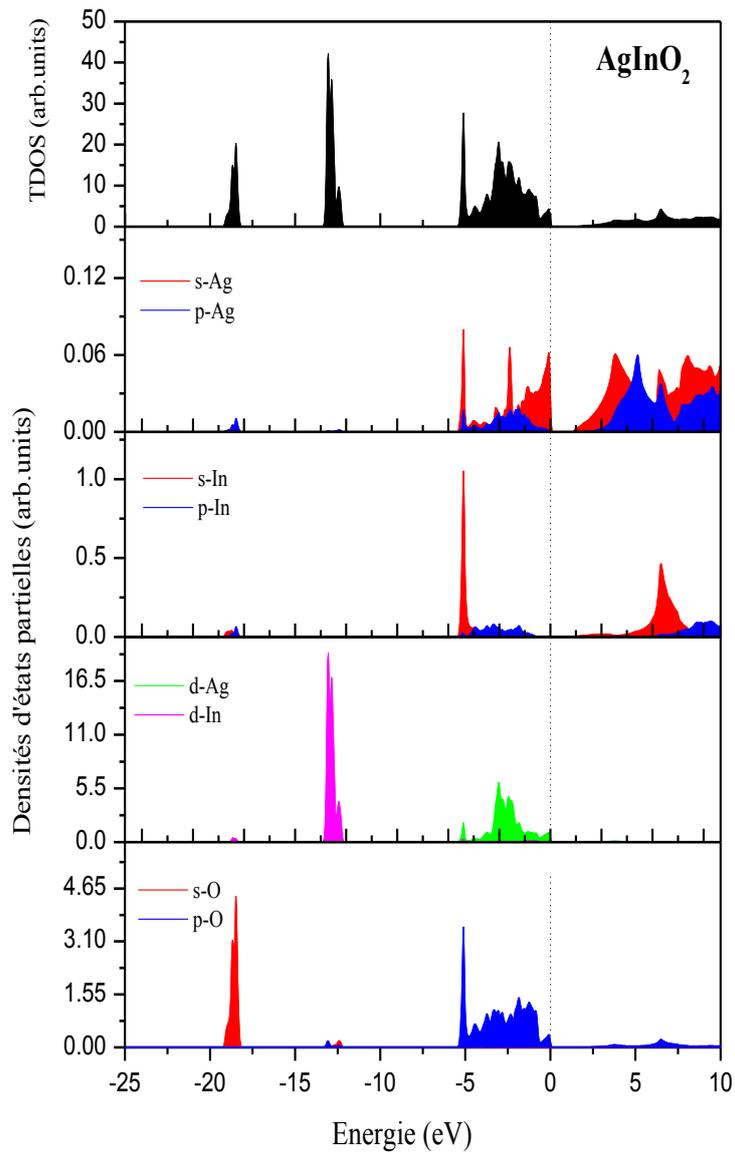


Figure III.7.2.b : Les densités d'états totales et partielles calculées pour AgInO_2 en utilisant la méthode GGA-mBJ.

III.8. Propriétés optiques:

Introduction :

Il est très intéressant d'explorer les différents modes d'interaction entre le rayonnement électromagnétique et la matière, tels que l'absorption, la transmission et la réflexion. L'étude des propriétés optiques des solides est un outil puissant pour comprendre les propriétés optoélectroniques des matériaux [49-50] et elle complète les calculs de structure de bande.

A notre connaissance, en ce qui concerne les propriétés optiques linéaires, aucune étude n'est encore rapportée dans la littérature sur les composés AgInO_2 et AgYO_2 . Cela nous motive à calculer les fonctions optiques dépendant de la fréquence, y compris la fonction diélectrique, la réflectivité, la fonction de perte d'énergie, les indices de réfraction et la conductivité optique de la phase 2H des composés du titre dans une plage d'énergie de 0 à 35 eV.

III.8.1 des parties imaginaires et réelles des fonctions diélectriques :

Des calculs fiables des propriétés optiques nécessitent des points k spéciaux denses dans la zone de Brillouin. Par conséquent, un maillage de k points de $35 \times 35 \times 7$ ($34 \times 34 \times 8$) est utilisé pour calculer les fonctions optiques de AgInO_2 et AgYO_2 respectivement. Toutes les fonctions optiques linéaires peuvent être calculées à partir de la fonction diélectrique dépendant de la fréquence, $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ où $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont respectivement les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. $\varepsilon_2(\omega)$ peuvent être calculés à partir de la structure de bande électronique en utilisant l'expression bien connue, $\varepsilon_1(\omega)$ peut ensuite être calculée à partir de l'utilisation de la relation Kramers-Kronig[49-50].

En raison de la symétrie hexagonale des composés étudiés, deux composantes du tenseur diélectrique $\varepsilon^{xx} = \varepsilon^{yy}$, correspondant au vecteur de champ électrique de rayonnement électromagnétique (E) perpendiculaire à l'axe c ($E \perp c$), parfois appelé composante dans le plan (a, b) et ε^{zz} correspondant à $E // c$, que l'on appelle parfois la composante hors du plan (a, b), sont nécessaires pour caractériser les propriétés optiques des composés considérés. Les composantes dépendantes de la fréquence calculées des parties imaginaires ($\varepsilon_2^{xx}(\omega)$ et $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$) et réelles ($\varepsilon_1^{xx}(\omega)$ and $\varepsilon_1^{zz}(\omega)$) des fonctions diélectriques pour les composés considérés sont représentées sur la figure III.8.1 (a-b).

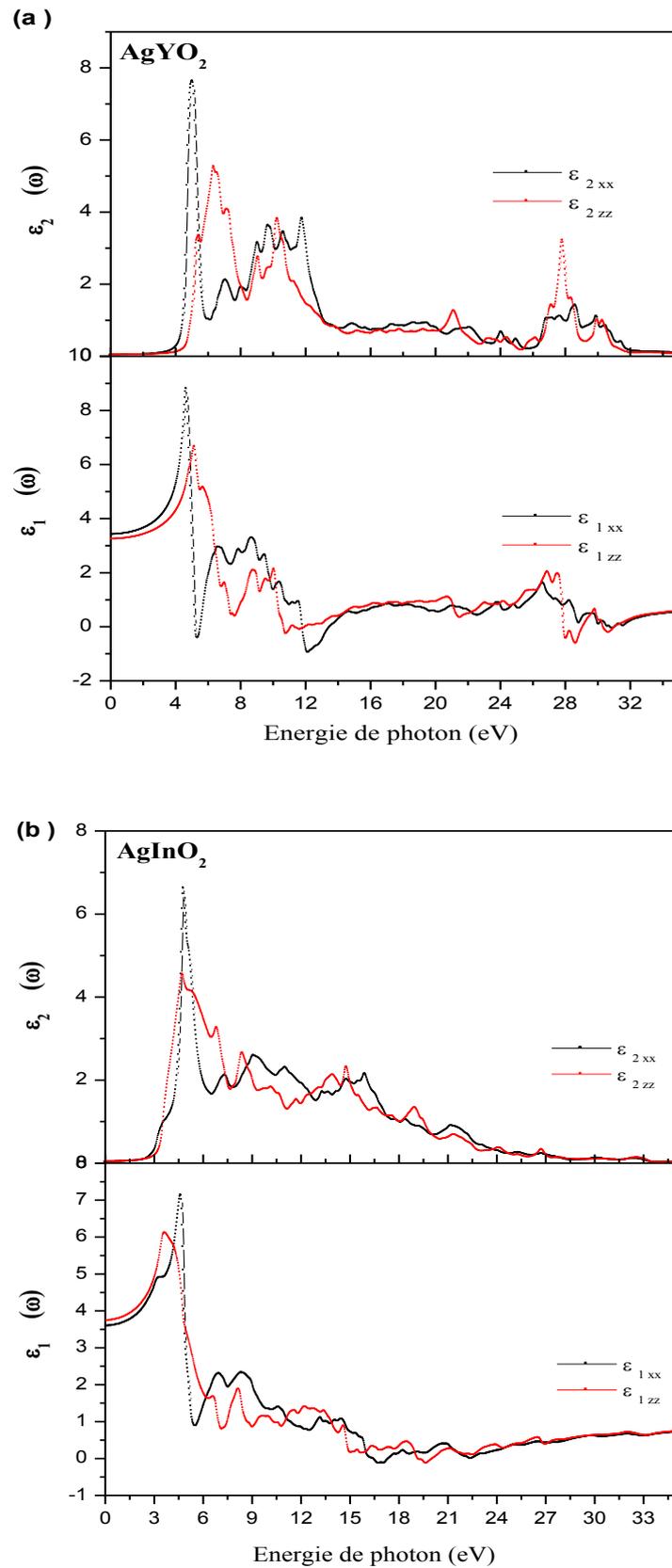


Figure III.8.1: Parties réelles et imaginaires calculées de la fonction diélectrique pour AgYO₂ (a) et AgInO₂ (b).

On note que les composés étudiés présentent une forte anisotropie optique, qui est révélée par la présence de différences notables entre les formes, les magnitudes et les positions énergétiques des pics $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$ et $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$.

- **Pour l'AgYO₂** : l'énergie de seuil (E_0) se produit à environ 3.39 eV, ce qui correspond à la bande interdite optique fondamentale à l'état fondamental. Un pic intense apparaît à environ 5.07 eV (6.40 eV) pour le E \perp c (E // c) qui provient principalement des transitions électroniques des états de la bande de valence occupée Ag-d et O-p aux états Ag-sp vide de la bande de conduction. Les structures centrées à environ 11.76 eV (10.29 eV) pour la direction de polarisation de la lumière E \perp c (E // c) proviennent principalement des états Y-d. Les valeurs calculées des fonctions diélectriques réelles statiques ($\varepsilon_1(\omega \rightarrow 0)$) sont respectivement 3.57 et 3.72 pour E \perp c et E // c pour le composé AgInO₂, et 3.39 et 3.22 pour E \perp c et E // c, respectivement, pour le composé AgYO₂.
- **Pour l'AgInO₂** : l'énergie de seuil (E_0) se produit à environ 1.71 eV, ce qui correspond à l'énergie de bande interdite optique fondamentale à température et pression nulles. Un pic intense apparaît à environ 4.83 eV (4.77 eV) pour le E \perp c (E // c), qui provient principalement des transitions électroniques des états de bande de valence occupés Ag-d vers les états vides Ag-sp et In-sp de la bande de conduction. Les structures centrées à environ 9.10 eV (8.44 eV) pour la direction de polarisation de la lumière E \perp c (E // c) proviennent principalement des états s et p des atomes Ag et In.

III.8.2 Conductivité optique :

La figure III.8.2 (a-b) ci-dessous, présente les composantes calculées de la partie réelle de la conductivité optique $\sigma^{xx}(\sigma_{\perp})$ et $\sigma^{zz}(\sigma_{//})$, qui correspondent à E \perp c et E // c, respectivement, pour AgInO₂ et AgYO₂ sur une large plage d'énergie. La conductivité optique présente une forte anisotropie pour les deux composés étudiés. AgYO₂ est optiquement plus anisotrope qu'AgInO₂. Le pic le plus important et anisotrope d'AgYO₂ est se situe à environ 27.87 eV pour σ_{\perp} et à 28.66 eV pour $\sigma_{//}$; le premier est plus intense que le dernier.

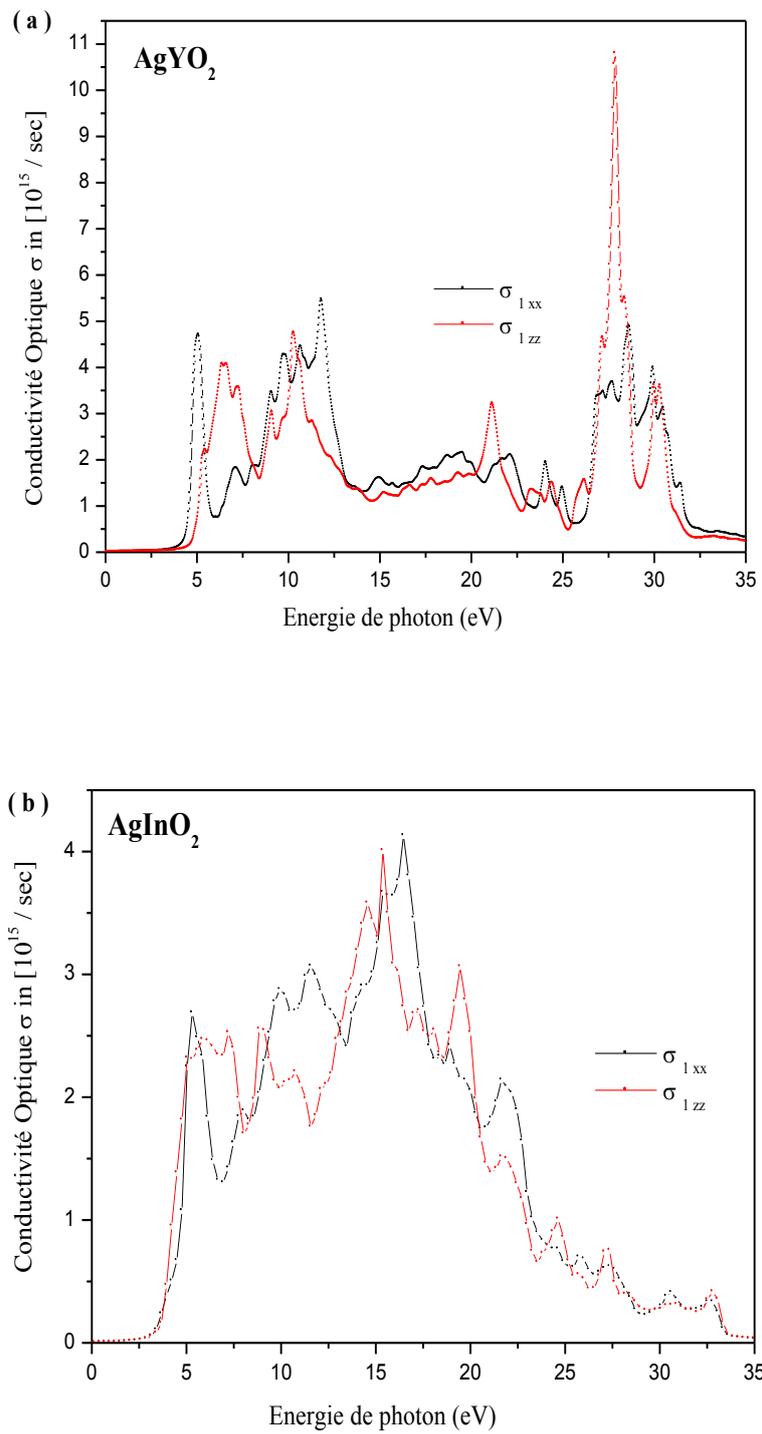


Figure III.8.2 : Calcul de la partie réelle de la conductivité optique pour AgYO₂ (a) et AgInO₂ (b).

III.8.3. Les coefficients d'extinction et les spectres d'indices de réfraction:

Les figures III.8.3 (a-b) affiche les coefficients d'extinction et les spectres d'indices de réfraction. Les valeurs calculées pour l'indice de réfraction statique $n_{//}(\omega \rightarrow 0)$ et $n_{\perp}(\omega \rightarrow 0)$ sont respectivement de 1.9 et 2.06 pour AgInO_2 et de 1.84 et 1.79 pour AgYO_2 . Les deux composés étudiés montrent une valeur maximale de l'indice de réfraction aux alentours de 5 eV. Alors que le changement de l'indice de réfraction résulte de $n(\omega)$ à des valeurs de longueur d'onde plus élevées accompagnées d'une plage de données de transparence révèlent la tendance commune liée à la dispersion optique à proximité immédiate du bord d'absorption, indiquant par conséquent que des valeurs de longueur d'onde plus élevées entraînent également des valeurs d'indice de réfraction.

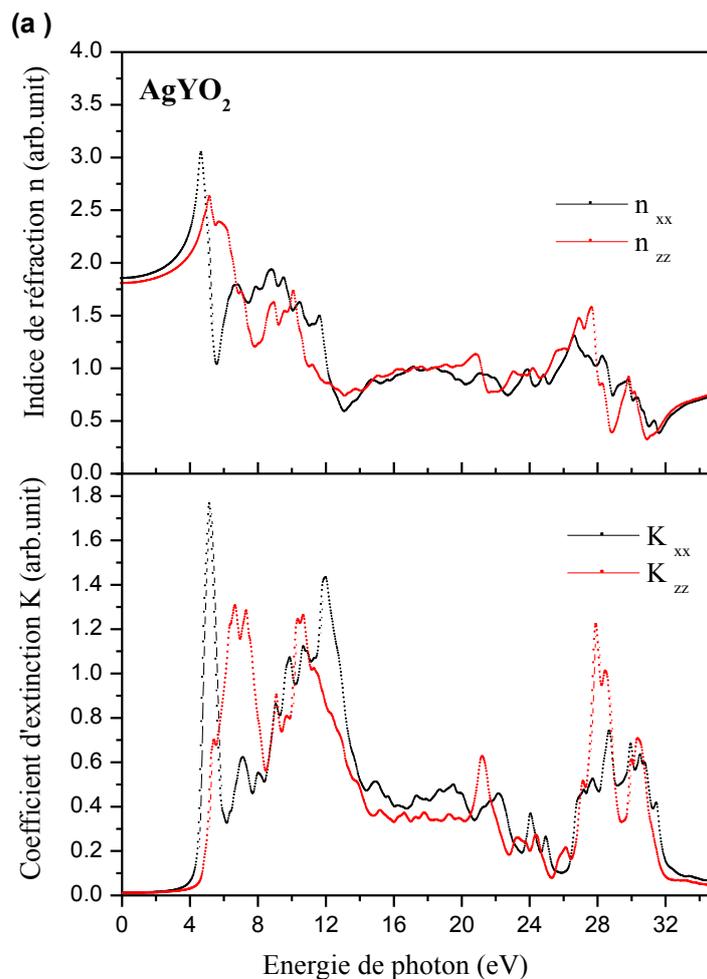


Figure III.8.3-a: Indice de réfraction et coefficient d'extinction calculés pour AgYO_2 .

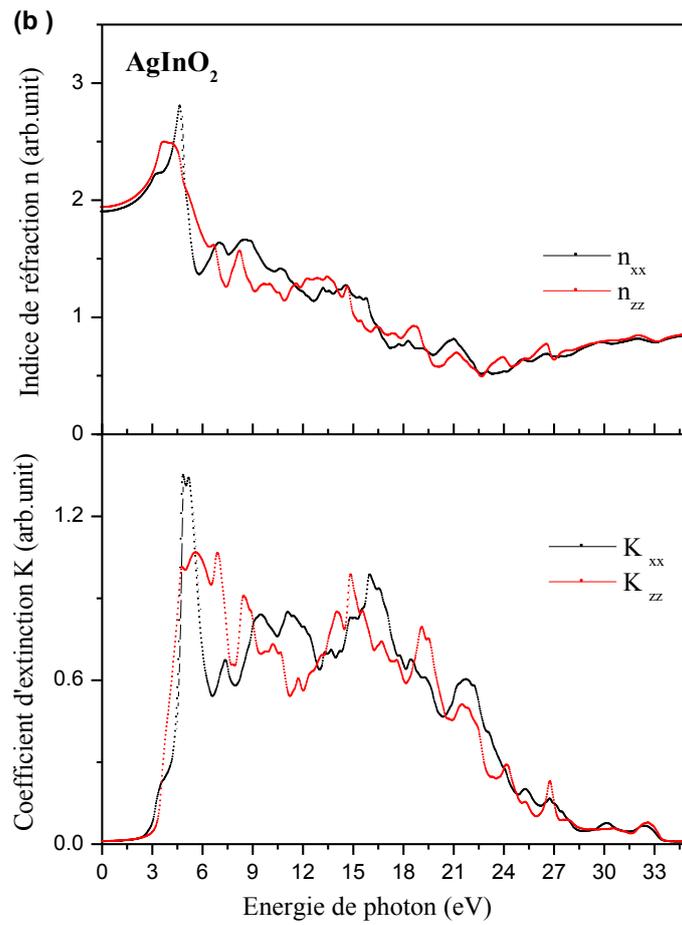


Figure III.8.3-b : Indice de réfraction et coefficient d'extinction calculés pour AgInO₂.

III.9. Propriétés des couches minces :

Nous avons utilisé la méthode de la matrice optique pour simuler les caractéristiques optiques des revêtements en film minces, qui sont importantes pour les programmes de conception de couches minces optiques [51-56]. Dans cette approche, chaque couche est représentée à l'aide d'une matrice 2x2, comprenant l'épaisseur de la couche et l'indice de réfraction complexe dépendant de la longueur d'onde. Une fois que les résultats des indices de réfraction et des coefficients d'extinction sont obtenus via les calculs FP-LAPW, nous pouvons évaluer les spectres de transmission, de réflexion et d'absorbance. Des études antérieures sur des composés de type délafossite ont révélé qu'ils sont des semi-conducteurs conducteurs transparents [18], [54].

Nos caractéristiques de revêtement optique estimées pour les films minces AgYO_2 et AgInO_2 ont été calculées dans la gamme de longueurs d'onde 200–750 nm pour des épaisseurs de 300, 600 et 1300 nm sur un substrat transparent (verres: $n_{\text{verres}} = 1.5$, $k_{\text{verres}} = 0$). A titre de comparaison, nous avons également étudié le comportement optique de la couche auto portante ($n_{\text{air}} = 1$, $k_{\text{air}} = 0$).

III.9.1. Les spectres de réflexion :

Les spectres de réflexion optique ultraviolets-visibles (UV-Vis) des films minces AgInO_2 et AgYO_2 calculés pour trois épaisseurs différentes sont représentés sur les Fig. III 9.1 (a) et III 9.2 (a), respectivement. On constate que tous les films ont une faible réflexion. Les formes des spectres de réflexion des deux films sont significativement différentes tout en passant d'une couche autoportante à une couche sur un substrat en verre, indiquant que l'utilisation d'un substrat en verre influence non seulement sur les amplitudes des oscillations interférentes, mais modifie également les positions des maxima et minima dans les spectres de réflexion, $R(\lambda)$.

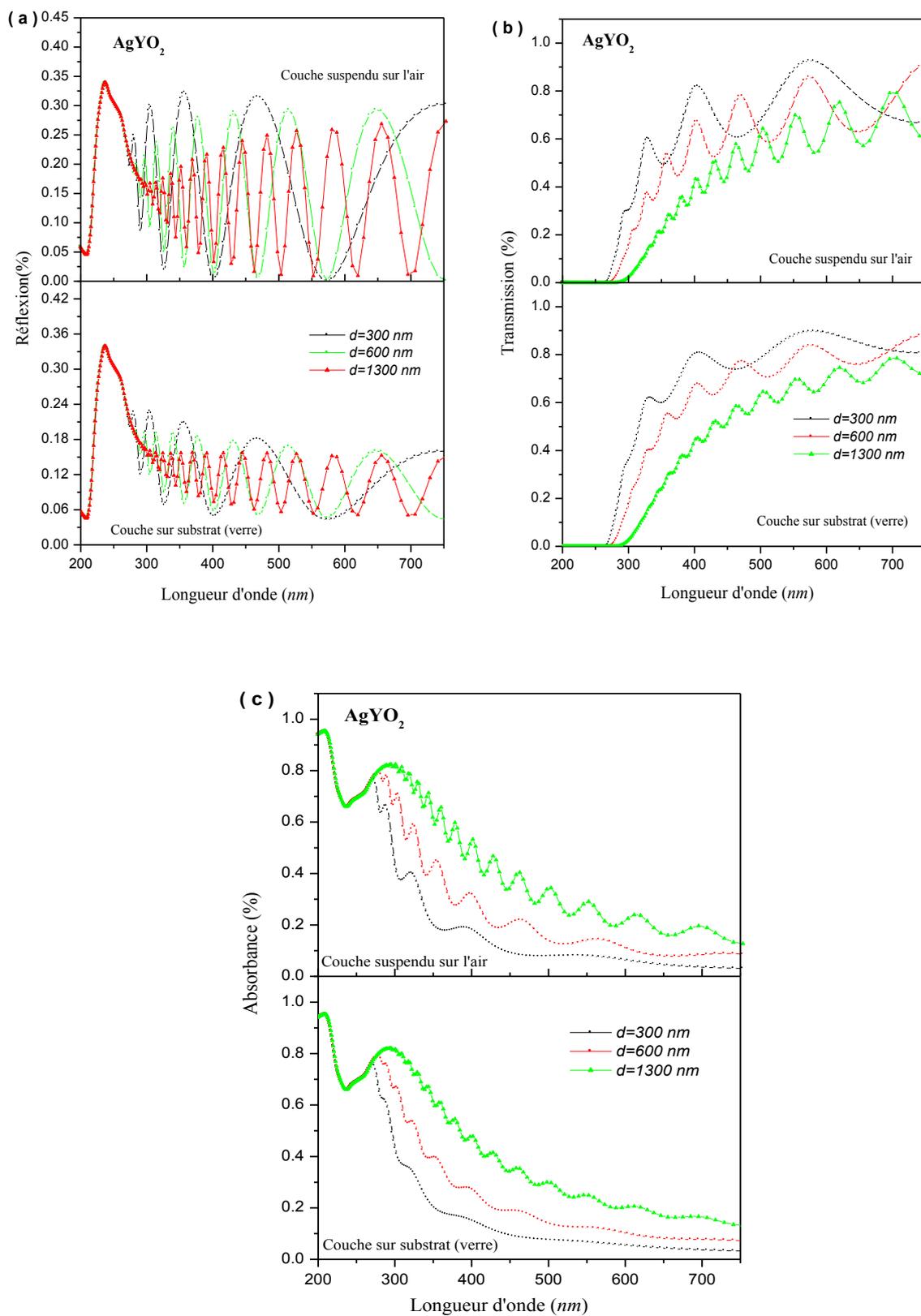


Figure III.9.1: Spectres de réflexion (a), transmission (b) et absorbance (c) calculés pour différentes épaisseurs de films minces AgYO₂ avec et sans substrats.

III.9.2. Les spectres de transmission optique :

Les figures III 9.1 (b) et III 9.2 (b) montrent les courbes de transmission optique calculées pour les films minces à la fois AgYO_2 et AgInO_2 , respectivement. Ces films présentent une bonne transparence (entre 80% et 90%) dans les régions visible et infrarouge. D'après les graphiques, on peut voir qu'avec l'augmentation de l'épaisseur, la transmission diminue et, en conséquence, le spectre de la transmission se déplace vers une région de longueur d'onde plus longue (énergies plus faibles). Cependant, le spectre de transmission atteint sa forme parfaite pour un échantillon de 300 *nm* d'épaisseur dans les deux films minces AgYO_2 et AgInO_2 . La valeur maximale de la transmission s'est avérée être de 90% à une longueur d'onde d'environ 595-573 *nm* pour les couches autoportantes AgInO_2 et AgYO_2 , et de 85% à une longueur d'onde d'environ 600 *nm* dans le cas de films sur le substrat en verre transparent.

III.9.3. Les spectres d'absorbance :

Les spectres d'absorbance optique ont également été calculés dans la gamme de longueurs d'onde 200-750 *nm* (spectre UV-V) pour des épaisseurs de couche de 300, 600 et 1300 *nm*. Le pic d'absorbance a été trouvé dans la gamme 260-420 *nm* dans AgInO_2 et 240-329 *nm* dans AgYO_2 comme on peut le voir sur les Fig. III 9.1 (c) et III 9.2 (c) respectivement.

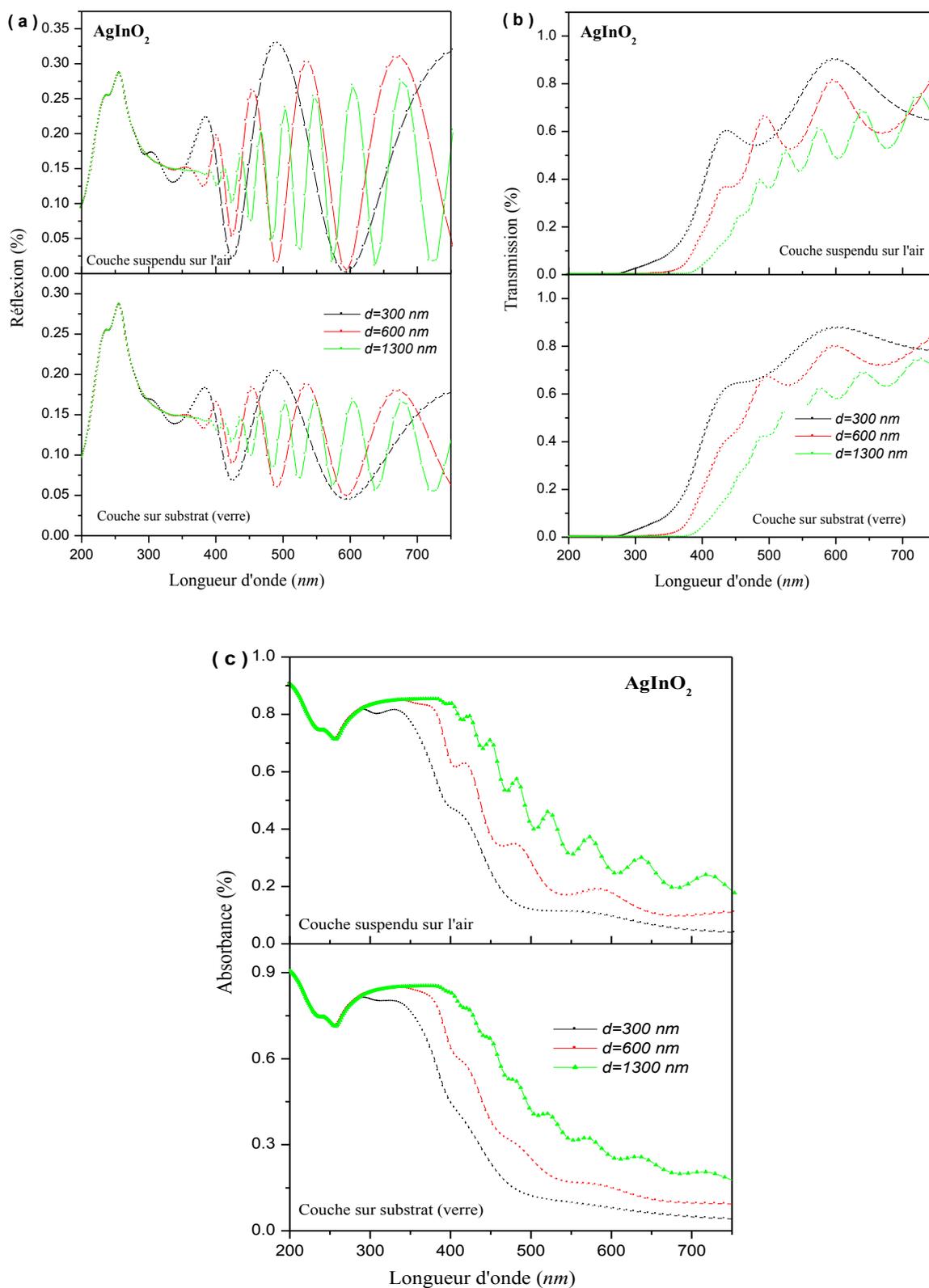


Figure III.9.2: Spectres de réflexion (a), transmission (b) et absorbance (c) calculés pour différentes épaisseurs de films minces AgInO_2 avec et sans substrats.

Référence:

- [1] D. Singh, L. Nordstrom, Plane waves, pseudo potentials and the LAPW method, 2nd edition, Springer, New York, 2006.
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, ISBN 3-9501031-1-2, Karlheinz Schwarz, Techn. Universit"at Wien, Austria, (2001).
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [4] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 78, 1396 (1997) (E).
- [6] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401; F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. B 83 (2011) 235118.
- [7] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. B 83 (2011) 195134. [8] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 57.
- [9] D. Michael. Gordin, "A Well-ordered Thing: Dmitrii Mendeleev And The Shadow Of The Periodic Table Hardcover", ISBN-10 : 046502775X, ISBN-13 : 978-0465027750 (April 28, 2004).
- [10] C. T. Prewitt, R. D. Shannon, D. B. Rogers, Inorg. Chem. 10, (1971) 719.
- [11] V Dietrich and M Jansen, Z. Naturforsch. B 66, 227 (2011)
- [12] R. D. Shannon, D. B. Rogers, C. T. Prewitt, Inorg. Chem. 10, (1971) 723-727.
- [13] A. Buljan, P. Alemany, E. Ruiz, J. Phys. Chem. B 103, (1999) 8060–8066.
- [14] V. Dietrich and M Jansen, Z. Naturforsch. B 66, 227 (2011)
- [15] R. D. Shannon, D. B. Rogers and C. T. Prewitt, Inorg.Chem. 10, 713-718 (1971)
- [16] H. C. Kandpal and R. Seshadri, Solid State Sci. 4, 1045 (2002)
- [17] R. Nagarajan, N. Duan, M. K. Jayaraj, J. Li, K. A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tate and A. W. Sleight, Int. J.Inorg. Mater. 3, 65 (2001).
- [18] W. C. Sheets, E. S. Stampler, M. I. Bertoni, M. Sasaki, T. J. Marks, T. O. Mason and K. R. Poeppelmeier, Inorg.Chem. 47, 2696 (2008)
- [19] T. F. T. Cerqueira, S. Lin, M. Amsler, S. Goedecker, S. Botti and M. A. L. Marques, Chem. Mater. 27, 4562 (2015).
- [20] K. C. Bhamu, Jagrati Sahariya, Rishi Vyas and K. R. Priolkar, "Density functional study of AgScO₂: Electronic and optical properties", Pramana - J Phys 89, 11 (2017).
- [21] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 244.
- [22] F. Birch, Phys. Rev. 71 (1947) 809.
- [23] P. Debye, Ann Phys. 39 789-839 (1912).
- [24] J. P. Poirier, Introduction to the physics of the earth's interior, Oxford: Cambridge University press, 39(2000).
- [25] M. A. Blanco, Martin Pendas, E. Francisco, J. M. Recio and R. Franc, J. Molec. Struct. Theochem. 368, (1996) 245
- [26] M. Florez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco and A. Martin Pendas, Phys. Rev. B 66 (2002) 144112.

- [27] E. Francisco, J. K. M. Recio, M. A. Blanco and A. Martin. Pendas, J. Phys . Chem. 102, (1998) 1595.
- [28] E. Francisco, M. A. Blanco and G. Sanjurjo, Phys. Rev. B63, (2001) 094107.
- [29] R. Hill, Proc. Phys. Soc. Lond. A65, (1952) 349.
- [30] A. T. Petit, P. L. Dulong, Ann. Chim. Phys. 10 395-413 (1819).
- [31] K. Refson, P.R. Tulip, S.J. Clark, Phys. Rev. B 73 (2006) 155114.
- [32] M.D. Segall, P.J. Lindan, M.A. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 2717.
- [33] Y. Feng, A. Elquist, Y. Zhang, K. Gao, I. Ferguson, A. Tzempelikos, N. Lu, Composites Part B 156 (2019) 108–112.
- [34] T. Kajitani, T. Nozaki, and K. Hayashi, Advances in Science and Technology, (edited by Pietro Vincenzini, Kunihito Koumoto, Nicola Romeo and Mark Mehos), Vol. 74 (2010) pp 66-71.
- [35] I. Sinnarasa, Y. Thimont, L. Presmanes, A. Barnabé and P. Tailhades, Nanomaterials (7) 157 (2017) 1-16.
- [36] K.C. Bhamu, R. Khenata, S. A. Khan, M. Singh, and K.R. Priolkar, J. Electron. Mater., Vol. 45, No. 1, (2016) 615-623.
- [37] P. Poopanya, R. Nakowong, A. Yangthaisong, and T. Seetawan, Proceeding Science and Engineering (2013) 570–575.
- [38] A. N. Banerjee, R. Maity, P. K. Ghosh, K. K. Chattopadhyay, Thin Solid Films 474 (2005) 261-6.
- [39] G.K.H. Madsen and D.J. Singh, Comput. Phys. Commun. 175, 67 (2006).
- [40] T.J. Seebeck. Magnetische polarisation der metalle und erze durch temperatur differenz. *Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 1822, 265.
- [41] T. M. Tritt. *Thermoelectric materials: principles, structure, properties, and applications*. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2nd ed., 2002.
- [42] R. E. Hummel. *Electronic Properties of Materials*. Springer, 2001.
- [43] G. S. Nolas et H. J. Goldsmid. Thermal conductivity of semiconductors. In : *Thermal Conductivity Theory, Properties, and Applications*, Ed. Tritt, Springer, 2004.
- [44] D. M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, Boca Raton, FL, (1995).
- [45] E. Altenkirch, Phis. Z., 10, 560, (1909).
- [46] E. Altenkirch, Phis. Z., 12, 920, (1911).
- [47] F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson, Rep. Prog. Phys. 61, 237 (1998).
- [48] Marc. Pavese. Daniel, R. Berard, Gregory. A.Voth , “Ab initio centroid molecular dynamics: a fully quantum method for condensed-phase dynamics simulations”, Chemical Physics Letters, Volume 300, Issues 1–2, 29 (1999) 93-98
- [49] M. Fox, New York: Oxford University Press, ISBN-10: 978-0-19-850613-3, ISBN-13: 978-0-19-850612-6 (2006).
- [50] F. Wooten, Academic Press, New York, (1972).

- [51] H. A. Macleod, Adam Hilger, Bristol, (1986).
- [52] M. Born, E. Wolf, Pergamon, Oxford, 1965 (sect 1.5.3).
- [53] Z. Derkaoui, Z. Kebbab, R. Miloua, N. Benramdane, Solid State Commun. 149 (2009) 1231–1235.
- [54] R. Miloua, Z. Kebbab, Fafa Chiker, K. Sahraoui, M. Khadraoui, N. Benramdane, Opt. Lett. 37 (4) (2011) 449–451.
- [55] R. Miloua, Z. Kebbab, F. Chiker, M. Khadraoui, K. Sahraoui, A. Bouzidi, M. Medles, C. Mathieu, N. Benramdane, Opt. Commun. 330 (2014) 135–139.
- [56] F. Boukabrine, F. Chiker, R. Miloua, Z. Kebbab, R. Khenata, Deo Prakash, S. Bin Omran, K.D. Verma, Opt. Mater. 54 (2016) 200–206;
- [54] A. A. Shah and A. Azama, AIP Conf. Proc. 1942, DAE. Solid. State. Physics. Symposium (2017) 120006-1–120006-4

CONCLUSION

Conclusion:

Une étude détaillée de la structure électronique, des propriétés thermoélectriques et des fonctions optiques des oxydes transparents conducteurs de type délafoosite AgInO_2 et AgYO_2 dans la phase hexagonale 2H a été réalisée par la méthode FP-LAPW dans le formalisme de la théorie de fonctionnelle de densité (DFT) et l'approximation GGA-PBE pour le choix du potentiel d'échange-corrélation. Les paramètres de réseau optimisés sont en bon accord avec les données théoriques disponibles. Les calculs de structure de bande des composés choisis montrent une bande interdite indirecte (M- Γ) de 1.713 eV pour AgInO_2 et de 3.394 eV pour AgYO_2 . Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique ont été calculées et discutées pour connaître les transitions optiques. La conductivité optique de AgYO_2 est plus anisotrope que celle de AgInO_2 .

De plus, les caractéristiques de revêtement optique des films minces d' AgInO_2 et AgYO_2 ont été calculées en utilisant la méthode de la matrice optique dans le domaine spectral de 200 à 750 nm à différentes épaisseurs (300, 600 et 1300 nm) sur un substrat transparent (verres: $n_{\text{glasses}}=1.5$, $k_{\text{glasses}}=0$), et à titre de comparaison, également sur la couche autoportante ($n_{\text{air}}=1$, $k_{\text{air}}=0$). L'analyse des spectres de réflexion optique UV-Vis, de transmission et d'absorbance calculés des films minces AgInO_2 et AgYO_2 révèle que ces composés sont des semi-conducteurs transparents.

Afin d'explorer les propriétés thermo physiques des deux composés du titre, les dépendances de la température et de la pression de leurs modules de compressibilité B , les coefficients de dilatation thermique α_V , les chaleurs spécifiques C_V et les températures Debye θ , ont été calculés via le modèle quasi-harmonique de Debye mis en œuvre dans le programme GIBBS. Enfin, à l'aide du code BoltzTraP, nous avons étudié les propriétés thermoélectriques d' AgInO_2 et AgYO_2 . Les analyses des coefficients Seebeck dépendant du potentiel chimique, la conductivité électrique et la conductivité thermique à différentes températures révèlent que les délafoosite AgInO_2 et AgYO_2 possèdent des caractéristiques attrayantes, y compris la valeur thermoélectrique élevée du facteur de mérite, qui en font des matériaux prometteurs pour les futures applications de dispositifs thermoélectriques.

Résumé

Résumé :

Le sujet de la thèse concerne l'étude des propriétés de la structure électronique, des propriétés thermoélectriques et des fonctions optiques des oxydes transparents conducteurs de type délafoosite AgInO_2 et AgYO_2 dans la phase hexagonale 2H en utilisant la méthode FP-LAPW dans le formalisme de la théorie de fonctionnelle de densité (DFT) et l'approximation GGA-PBE pour le choix du potentiel d'échange-corrélation. Ces matériaux ont révélé récemment beaucoup d'intérêt dans la communauté des sciences des matériaux, les paramètres structuraux déterminés des deux matériaux sont en bon accord avec les données théoriques disponibles et les calculs de structure de bande des composés choisis montrent que ces deux matériaux possèdent une bande interdite indirecte (M- Γ). La conductivité optique de AgYO_2 est plus anisotrope que celle de AgInO_2 , les caractéristiques de revêtement optique des films minces d' AgInO_2 et AgYO_2 ont été calculées l'analyse des spectres de réflexion optique des films minces AgInO_2 et AgYO_2 révèle que ces composés sont des semi-conducteurs transparents, Les propriétés thermo physiques des deux composés ont été calculées via le modèle quasi-harmonique de Debye mis en œuvre dans le programme GIBBS et à l'aide du code BoltzTraP l'étude des propriétés thermoélectriques d' AgInO_2 et AgYO_2 révèle que les délafoosite AgInO_2 et AgYO_2 possèdent des caractéristiques attrayantes, y compris la valeur thermoélectrique élevée du facteur de mérite, qui en font des matériaux prometteurs pour les futures applications de dispositifs thermoélectriques.

Abstract:

The subject of the thesis concerns the study of the properties of the electronic structure, thermoelectric properties and optical functions of transparent conducting oxides of the delafossite type AgInO_2 and AgYO_2 in the 2H hexagonal phase using the FP-LAPW method in the formalism of the Density Functional Theory (DFT) and the GGA-PBE approximation for the choice of the exchange-correlation potential. These materials have recently revealed much interest in the materials science community, the determined structural parameters of the two materials are in good agreement with the available theoretical data and the band structure calculations of the selected compounds show that these two materials possess an indirect band gap (M- Γ), The optical conductivity of AgYO_2 is more anisotropic than that of AgInO_2 , the optical coating characteristics of the thin films of AgInO_2 and AgYO_2 were calculated analysis of optical reflection spectra thin films AgInO_2 and AgYO_2 reveals that these compounds are transparent semiconductors, The thermo physical properties of the two compounds were

Résumé

calculated via the Debye quasi-harmonic model implemented in the GIBBS program and using the BoltzTraP code the study of the thermoelectric properties of AgInO₂ and AgYO₂ reveals that the délafossite AgInO₂ and AgYO₂ have attractive characteristics, including The high thermoelectric value of the figure of merit makes them promising materials for future thermoelectric device applications.

الملخص

يتعلق موضوع الأطروحة بدراسة الخصائص البنيوية الكهروحرارية الالكترونية والخصائص البصرية للأكاسيد الشفافة الناقلة و الموصلة من النوع AgYO₂ و AgInO₂ باستخدام طريقة FP-LAPW (DFT) . وقد أثارت هذه المواد مؤخرًا قدرًا كبيرًا من الاهتمام في مجتمع علم المواد ، المعطيات البنيوية المستنتجة للمواد الاثنين في اتفاق جيد مع البيانات النظرية المتاحة ودراسة البنية الالكترونية اثبت أن هذه المركبات المختارة تمتلك نطاق محظور غير مباشر (M - Γ) و أن التوصيل الكهربائي البصري ل- AgYO₂ هو أكثر تباينا من AgInO₂، وقد تمت دراسة خصائص الرقائق و الطبقات البصرية لكل من AgYO₂ و AgInO₂ و تم تحليل أطياف الانعكاس البصري لكلا المواد AgYO₂ و AgInO₂ و النتائج كشفت أن هذه المركبات هي أشباه موصلات شفافة ، تم أيضا حساب الخصائص الحرارية الفيزيائية لكلا المركبين عن طريق النموذج الشبه المتناسق الذي نفذ في برنامج جيبز باستخدام رمز BoltzTraP و دراسة الخصائص الكهروحرارية ل- AgYO₂ و AgInO₂ كشفت عن أن AgYO₂ لها خصائص جد مثيرة للاهتمام ، بما في ذلك القيمة الحرارية العالية لعامل الجدارة، والتي تجعلها مواد واعدة للتطبيقات المستقبلية للأجهزة الكهروحرارية