



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem

Faculté des sciences exactes et de l'informatique

Département de chimie

THESE

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT ES-SCIENCE

Spécialité: Chimie

Présenté par:

NACEF Ahmed

Thème:

Etude *ab-initio* des propriétés physico-chimiques d'oxydes transparents conducteurs de types delafossite  $ABO_2$

Soutenue publiquement le: 17/12/ 2020.

Devant le jury:

Président	A. BELOUATEK	Prof.	Université de Mostaganem
Examineur	A. BENDRAOUA	Prof.	USTOran-MB
Examineur	N. TCHOUAR	Prof.	USTOran-MB
Examineur	H. ABBASSA	M.C.A	Université de Mostaganem
Co- Rapporteur	M. MANA	M.C.A	Université de Mostaganem
Rapporteur	R. BAGHDAD	Prof.	Université de Tiaret

Année Universitaire: 2020/2021

*Dédicace*

*A ma mère*

*A mon père*

*A mes sœurs et frères*

*A ma femme*

*A mes enfants*

*A tous ceux qui me sont chers*

## ***Remerciements***

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Génie-Physique (LGP) de l'université Ibn Khaldoun, Tiaret; sous la direction du Mr Rachid Baghdad professeur à l'université Ibn Khaldoun, Tiaret , et Mr Mohamed Mana maitre de conférence A de l'université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem. Je les remercie de bien avoir voulu diriger mon travail de doctorat et de m'avoir constamment éclairé par leurs connaissances. Je tiens à leur adresser toute ma gratitude, pour leur disponibilité et pour la confiance qu'ils m'ont témoigné en me donnant une liberté d'action dans la réalisation de mon travail de recherche. J'ai pu apprécier pendant mon doctorat leurs grandes qualités scientifiques, humaines et culturelles.

Je tiens à remercier:

Mr Aissa BELOUATEK Professeur à l'université de Mostaganem d'avoir accepté de présider ce jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Mr Abdelaziz BENDRAOUA, Professeur à l'université d'Oran (USTO-MB), Mr Nourredine TCHOUAR, Professeur à l'université d'Oran (USTO-MB), Mr Hamza Abbassa, maître de conférences A à l'université de Mostaganem qui ont bien voulu prendre le temps d'examiner et de juger ce travail.

Je remercie très chaleureusement le Pr A. Boukortt, Dr S. Meskine, Dr A. Labdelli, Dr S. Boudjella et l'ingénieur du laboratoire Monsieur A. Hammou du (LCP3M) qui m'ont aidé dans la maitrise de l'outil *ab-initio* et les méthodes de calcul en utilisant le code *Wien2k*.

Je voudrais enfin associer à ces remerciements toute l'équipe du laboratoire (LGP) et tous les personnes qui m'ont soutenue et aidé tout au long de ce travail.

# *Table Des Matières*

## Table des matières

Remerciements.....	<i>i</i>
Liste des tableaux .....	<i>iii</i>
Liste des figures .....	<i>iv</i>
Liste des abréviations .....	<i>v</i>
<b>Introduction générale .....</b>	<b>01</b>

### **Chapitre I: Oxydes Conducteurs Transparents (TCO) et delafossites**

<b>I.1 Oxydes Conducteurs Transparents (TCO).....</b>	<b>04</b>
<b>I.1.1 Introduction.....</b>	<b>04</b>
<b>I.1.2 Grandes familles de matériaux .....</b>	<b>04</b>
<b>I.1.2.1 Métaux .....</b>	<b>04</b>
<b>I.1.2.2 Isolants.....</b>	<b>05</b>
<b>I.1.2.3 Semi-conducteurs .....</b>	<b>05</b>
<b>I.1.3 Relation Conductivité-Transparence dans les semi conducteurs ...</b>	<b>06</b>
<b>I.1.4 Origine de la couleur dans les semi-conducteurs .....</b>	<b>07</b>
<b>I.1.5 Propriétés électriques et optiques des TCO.....</b>	<b>08</b>
<b>I.1.6 Types de TCO .....</b>	<b>10</b>
<b>I.1.6.1 TCO de type n .....</b>	<b>11</b>
<b>I.1.6.2 TCO de type p .....</b>	<b>11</b>
<b>I.1.6.3 TCO à Jonction p-n .....</b>	<b>12</b>
<b>I.1.7 Dopages n et p des semi-conducteurs .....</b>	<b>13</b>
<b>I.2 Delafossites.....</b>	<b>15</b>
<b>I.2.1 Historique.....</b>	<b>15</b>
<b>I.2.2 Description de la structure des composés de type delafossite .....</b>	<b>16</b>
<b>I.2.3. Propriétés physiques.....</b>	<b>17</b>
<b>I.2.4. Origine de la semi-conductivité de type p dans les delafossites.....</b>	<b>18</b>
<b>Références.....</b>	<b>21</b>

### **Chapitre II: Théorie et Méthodes de calcul**

<b>II.1 Théorie Fonctionnelle de la densité (DFT).....</b>	<b>28</b>
<b>II.1.1 Introduction.....</b>	<b>28</b>

II.1.2 Équation de Schrödinger.....	28
II.1.3 Approximation de Born-Oppenheimer.....	29
II.1.4 Approximations de Hartree et de Hartree-Fock.....	30
II.1.5 Théorie de la Fonctionnelle de Densité .....	32
II.1.5.1 Débuts de la théorie de la fonctionnelle de densité.....	33
II.1.5.2 Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité.....	34
II.1.6 Équations de Kohn et Sham.....	34
II.1.7 Résolution de l'échange et de corrélation.....	36
II.1.7.1 Approximation de la densité locale (LDA).....	36
II.1.7.2 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	36
II.1.7.3 Approximation de Ceperly et Alder.....	36
II.1.7.4 Approximation de Hedin et Lundqvist.....	37
II.1.8 Théorème de Khon et Hohnenberg.....	38
II.1.9 Solution des équations de Kohn-Sham à une particule.....	38
II.1.10 Self consistance dans les calculs de la théorie de la fonctionnelle de densité.....	39
II.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées.....	41
II.2.1 Introduction.....	41
II.2.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	41
II.2.2.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	42
II.2.2.2 Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisés (LAPW).....	44
II.2.3 Rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ).....	46
II.2.4 Développement en orbitales locales .....	46
II.2.5 Concept de la méthode FP-LAPW.....	46
II.2.6 Code de calcul <i>Wien2k</i> .....	47
Références.....	49

### Chapitre III: Étude comparative entre les delafossites $\text{AgBO}_2$ et $\text{AgAlO}_2$

III.1 Propriétés optoélectroniques, thermoélectriques et thermodynamiques de la structure delafossite de $\text{AgBO}_2$ : Étude comparative <i>ab-initio</i> avec $\text{AgAlO}_2$	
III.1.1 Introduction.....	51

III.1.2	Méthodologie de calcul .....	52
III.1.3	Résultats et discussions.....	53
III.1.3.1	Propriétés structurales.....	53
III.1.3.2	Structure de bande.....	55
III.1.3.3	Densité d'état.....	57
III.1.3.4	Propriétés optiques.....	59
III.1.3.5	Propriétés thermoélectriques.....	63
III.1.3.6	Propriétés Thermodynamiques.....	67
III.1.4	Conclusion.....	74
<b>Chapitre IV: Étude des propriétés de l'alliage <math>\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2</math></b>		<b>77</b>
IV.1	Optimisation de volume V .....	78
IV.2	Densité d'état .....	79
IV.2.1	Densité d'état de $\text{AgBO}_2$ .....	80
IV.2.2	Densité d'état de $\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$ .....	81
IV.2.3	Densité d'état de $\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$ .....	82
IV.2.4	Densité d'état de $\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$ .....	83
IV.2.5	Densité d'état de $\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$ .....	84
IV.3	Structure de bande .....	85
IV.4	Propriétés optiques.....	89
IV.4.1	Fonction diélectrique.....	89
IV.4.1.1	Fonction diélectrique de $\text{AgBO}_2$ .....	89
IV.4.1.2	Fonction diélectrique de $\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$ .....	91
IV.4.1.3	Fonction diélectrique de $\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$ .....	92
IV.4.1.4	Fonction diélectrique de $\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$ .....	93
IV.4.1.5	Fonction diélectrique de $\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$ .....	94
IV.4.2	Coefficient d'absorption .....	95
IV.4.2.1	Coefficient d'absorption de $\text{AgBO}_2$ .....	95
IV.4.3	Indice de réfraction $\eta$ .....	98
IV.4.4	Réflexivité.....	102
IV.5	Propriétés Thermodynamique.....	105
IV.5.1	Module de compressibilité $B_0$ .....	105
IV.5.2	Capacité calorifique $C_p$ .....	109
IV.5.3	Chaleur spécifique $C_v$ .....	113

<b>IV.5.4</b> Entropie S.....	117
<b>IV.5.5</b> Température de Debye $\theta_D$ .....	121
<b>IV.5.6</b> Volume V.....	125
<b>IV.5.7</b> Coefficient de dilatation thermique $\alpha$ .....	129
<b>IV.6</b> Propriétés thermoélectriques.....	133
<b>IV.6.1</b> Coefficient de Seebeck .....	134
<b>IV.6.2</b> conductivité thermique .....	135
<b>IV.6.3</b> conductivité électrique .....	136
<b>IV.6.4</b> Figure de mérite ZT.....	137
<b>Références</b> .....	138
<b>Conclusion générale</b> .....	139
ملخص .....	141
Résumé .....	142
Abstract .....	143

## *Liste des Tableaux*

## Liste des Tableaux

Tableau	Titre	Page
<b>Tableau 1</b>	Principaux TCO de type n, leur conductivité électrique et leur transparence dans le domaine spectral visible.	11
<b>Tableau 2</b>	Différents TCO de type p et leurs caractéristiques.	12
<b>Tableau 3</b>	Récapitulatif des données cristallographiques de la structure delafossite pour les polytypes 3R et 2H de $\text{CuAlO}_2$ .	19
<b>Tableau 4</b>	Paramètres de maille $a$ et $c$ théorique et expérimentales, paramètre interne $u$ , module de compressibilité $B_0$ , la dérivée de pression $B'$ et de l'énergie $E_0$ .	54
<b>Tableau 5</b>	Gap calculé et valeurs expérimentales des composés $\text{AgBO}_2$ et $\text{AgAlO}_2$	57
<b>Tableau 6</b>	Constantes $a$ et $c$ du réseau calculées, la pression dérivée du module de masse $B'$ et le volume de la supercellule ( $V$ ).	78
<b>Tableau 7</b>	Écart de bande (Gap) des composés $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ .	85
<b>Tableau 8</b>	Coefficient d'absorption des composés $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ .	96
<b>Tableau 9</b>	L'indice de réfraction $\eta$ des composés $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ .	99
<b>Tableau 10</b>	Réflectivité des composés des composés $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ .	102
<b>Tableau 11</b>	Valeur maximale de la réflectivité des composés $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ .	102
<b>Tableau 12</b>	Evolution de la chaleur spécifique $C_v$ des composés $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ .	117
<b>Tableau 13</b>	Evolution de l'entropie $S$ des composés $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ .	120
<b>Tableau 14</b>	Températures de Debye $\theta_D$ obtenue des composés $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ à température ambiante.	124
<b>Tableau 15</b>	Evolution de volume $V$ des composés $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ .	128
<b>Tableau 16</b>	Evolution du coefficient de dilatation thermique $\alpha$ des composés $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$	133
<b>Tableau 17</b>	Evolution du coefficient de Seebeck $S$ des composés $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$	134

<b>Tableau 18</b>	Evolution de la conductivité thermique $\kappa$ des composés $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$	135
<b>Tableau 19</b>	Evolution de la conductivité électrique $\sigma$ des composés $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$	136
<b>Tableau 20</b>	Evolution la figure de mérite ZT des composés $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$	137

## *Liste des figures*

## Liste des figures

Figure	Titre	Page
<b>Figure 1</b>	Représentation schématique des structures de bandes et illustration des trois grandes familles de matériaux: (a) métal, (b) semi-conducteur, (c) isolant.	05
<b>Figure 2</b>	Conception de gap des conducteurs transparents.	06
<b>Figure 3</b>	Evolution de la couleur dans les semi-conducteurs non dopés pour (a) un SC à grand gap, (b) un SC à gap intermédiaire, (c) un SC à petit gap.	07
<b>Figure 4</b>	Spectre de transmission d'un TCO.	08
<b>Figure 5</b>	Illustration de quelques applications des TCO.	10
<b>Figure 6</b>	Représentation des structures de bandes: (a) semi-conducteur de type n, (b) semi-conducteur intrinsèque (idéal sans défaut), (c) semi-conducteur de type p.	14
<b>Figure 7</b>	Structure de type delafossite (a) polytype 2H, (b) polytype 3R, (c) représentation schématique de l'arrangement des octaèdres dans les deux polytypes.	16
<b>Figure 8</b>	Représentation de la liaison chimique entre l'oxygène et le cation monovalent ( $d^{10}$ ) dans la structure de type delafossite.	19
<b>Figure 9</b>	Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité.	40
<b>Figure 10</b>	Représentation de la partition de l'espace selon la méthode APW Région « Muffin-Tin », Région interstitielle.	44
<b>Figure 11</b>	Structure du code <i>Wien2k</i>	48
<b>Figure 12</b>	Cellule unitaire de la structure hexagonale dans le groupe d'espace 194 (P63/mmc) de $AgXO_2$ (X = B, Al).	51
<b>Figure 13.a</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés $AgBO_2$	54
<b>Figure 13.b</b>	Variation de l'énergie totale en fonction de volume du composé $AgAlO_2$	55
<b>Figure 14.a</b>	Structure de bande du composé $AgBO_2$ .	56
<b>Figure 14.b</b>	Structure de bande du composé $AgAlO_2$ .	56
<b>Figure 15</b>	Densité d'état partielle des composés $AgBO_2$ et $AgAlO_2$ .	58
<b>Figure 16</b>	Parties imaginaires (a) et réelles (b) de la fonction diélectrique $\epsilon$ des composés $AgBO_2$ et $AgAlO_2$ .	60
<b>Figure 17</b>	Coefficient d'absorption des composés $AgBO_2$ et $AgAlO_2$	61

<b>Figure 18</b>	Indice de réfraction des composés $\text{AgBO}_2$ et $\text{AgAlO}_2$ .	62
<b>Figure 19</b>	Évolution du coefficient de Seebeck (a), la conductivité électrique (b) la conductivité thermique (c), la figure de mérite ZT (d) en fonction de la température pour les composés $\text{AgBO}_2$ et $\text{AgAlO}_2$ .	66
<b>Figure 20</b>	Evolution du module de compressibilité en fonction de la température des composés $\text{AgBO}_2$ et $\text{AgAlO}_2$ .	70
<b>Figure 21</b>	Evolution de température de Debye $\theta_D$ en fonction de la température et de la pression des composés $\text{AgBO}_2$ et $\text{AgAlO}_2$ .	71
<b>Figure 22</b>	Evolution de l'entropie S en fonction de la température pour $\text{AgBO}_2$ et $\text{AgAlO}_2$ .	72
<b>Figure 23</b>	Evolution du coefficient de dilatation thermique $\alpha$ en fonction de la température des composés $\text{AgBO}_2$ et $\text{AgAlO}_2$	73
<b>Figure 24</b>	Optimisation du volume des composés $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$	79
<b>Figure 25.a</b>	Densité d'état partielle du composé $\text{AgBO}_2$	80
<b>Figure 25.b</b>	Densité d'état partielle du composé $\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$	81
<b>Figure 25.c</b>	Densité d'état partielle du composé $\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$	82
<b>Figure 25.d</b>	Densité d'état partielle du composé $\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$	83
<b>Figure 25.e</b>	Densité d'état partielle du composé $\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$	84
<b>Figure 26.a</b>	Structure de bande du composé $\text{AgBO}_2$	86
<b>Figure 26.b</b>	Structure de bande du composé $\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$	86
<b>Figure 26.c</b>	Structure de bande du composé $\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$	87
<b>Figure 26.d</b>	Structure de bande du composé $\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$	87
<b>Figure 26.e</b>	Structure de bande du composé $\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$	88
<b>Figure 26.f</b>	Evolution du Gap des composés $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$	88
<b>Figure 27.a</b>	Fonction diélectrique du composé $\text{AgBO}_2$ .	89
<b>Figure 27.b</b>	Fonction diélectrique du composé $\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$	91
<b>Figure 27.c</b>	Fonction diélectrique du composé $\text{Cu}_2\text{AgBO}_2$ .	92
<b>Figure 27.d</b>	Fonction diélectrique du composé $\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$ .	93
<b>Figure 27.e</b>	Fonction diélectrique du composé $\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$ .	94
<b>Figure 28.a</b>	Coefficient d'absorption du composé $\text{AgBO}_2$ .	95
<b>Figure 28.b</b>	Coefficient d'absorption du composé $\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$	96
<b>Figure 28.c</b>	Coefficient d'absorption du composé $\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$	97
<b>Figure 28.d</b>	Coefficient d'absorption du composé $\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$	97

<b>Figure 28.e</b>	Coefficient d'absorption du composé $\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$	98
<b>Figure 29.a</b>	Indice de réfraction du composé $\text{AgBO}_2$	99
<b>Figure 29.b</b>	Indice de réfraction du composé $\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_0$ ,	100
<b>Figure 29.c</b>	Indice de réfraction du composé $\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$	100
<b>Figure 29.d</b>	Indice de réfraction du composé $\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$	101
<b>Figure 29.e</b>	Indice de réfraction du composé $\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$	101
<b>Figure 30.a</b>	Spectre de la réflectivité du composé $\text{AgBO}_2$	103
<b>Figure 30.b</b>	Spectre de la réflectivité du composé $\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$	103
<b>Figure 30.c</b>	Spectre de la réflectivité du composé $\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$	104
<b>Figure 30.d</b>	Spectre de la réflectivité du composé $\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$	104
<b>Figure 30.e</b>	Spectre de la réflectivité du composé $\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$	105
<b>Figure 31.a</b>	Variation du module de compressibilité $B_0$ du composé $\text{AgBO}_2$ .	106
<b>Figure 31.b</b>	Variation du module de compressibilité $B_0$ du composé $\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$ .	106
<b>Figure 31.c</b>	Variation du module de compressibilité $B_0$ du composé $\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$ .	107
<b>Figure 31.d</b>	Variation du module de compressibilité $B_0$ du composé $\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$ .	107
<b>Figure 31.e</b>	Variation du module de compressibilité $B_0$ du composé $\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$ .	108
<b>Figure 32</b>	Evolution du module de compressibilité $B_0$ pour les différentes concentrations $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ à ( $T=300\text{K}$ et $P=0\text{GPa}$ ).	109
<b>Figure 33.a</b>	Variation de la capacité calorifique $C_p$ du composé $\text{AgBO}_2$ .	110
<b>Figure 33.b</b>	Variation de la capacité calorifique $C_p$ du composé $\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$ .	110
<b>Figure 33.c</b>	Variation de la capacité calorifique $C_p$ du composé $\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$ .	111
<b>Figure 33.d</b>	Variation de la capacité calorifique $C_p$ du composé $\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$ .	111
<b>Figure 33.e</b>	Variation de la capacité calorifique $C_p$ du composé $\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$	112
<b>Figure 34</b>	Evolution de la chaleur spécifique $C_p$ des composés $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ à ( $T=300\text{K}$ et $P=0\text{GPa}$ )	112
<b>Figure 35.a</b>	Variation de la capacité calorifique $C_v$ du composé $\text{AgBO}_2$	113
<b>Figure 35.b</b>	Variation de la capacité calorifique $C_v$ du composé $\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$	114
<b>Figure 35.c</b>	Variation de la capacité calorifique $C_v$ du composé $\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$	114
<b>Figure 35.d</b>	Variation de la capacité calorifique $C_v$ du composé $\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$	115

<b>Figure 35.e</b>	Variation de la capacité calorifique $C_v$ du composé $\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$	115
<b>Figure 36</b>	Evolution de la chaleur spécifique $C_v$ des composés $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ . à ( $T=300\text{K}$ et $P=0\text{GPa}$ ).	116
<b>Figure 37.a</b>	Variation de l'entropie $S$ du composé $\text{AgBO}_2$ .	118
<b>Figure 37.b</b>	Variation de l'entropie $S$ du composé $\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$ .	118
<b>Figure 37.c</b>	Variation de l'entropie $S$ du composé $\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$ .	119
<b>Figure 37.d</b>	Variation de l'entropie $S$ du composé $\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$ .	119
<b>Figure 37.e</b>	Variation de l'entropie $S$ du $\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$ .	120
<b>Figure 38</b>	Evolution de l'entropie $S$ des composés $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ .à ( $T=300\text{K}$ et $P=0\text{GPa}$ ).	121
<b>Figure 39.a</b>	Variation de température de Debye $\theta_D$ du composé $\text{AgBO}_2$ .	122
<b>Figure 39.b</b>	Variation de température de Debye $\theta_D$ du composé $\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$	122
<b>Figure 39.c</b>	Variation de température de Debye $\theta_D$ du composé $\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$	123
<b>Figure 39.d</b>	Variation de température de Debye $\theta_D$ du composé $\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$ .	123
<b>Figure 39.e</b>	Variation de la température de Debye $\theta_D$ du composé $\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$ .	124
<b>Figure 40</b>	Evolution de la température de Debye $\theta_D$ des composés $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ à ( $T=300\text{K}$ et $P=0\text{GPa}$ ).	125
<b>Figure 41.a</b>	Variation du Volume $V$ du composé $\text{AgBO}_2$ .	126
<b>Figure 41.b</b>	Variation du Volume $V$ du composé $\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$ .	126
<b>Figure 41.c</b>	Variation du Volume $V$ du composé $\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$ .	127
<b>Figure 41.d</b>	Variation du Volume $V$ du composé $\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$ .	127
<b>Figure 41.e</b>	Variation du Volume $V$ du composé $\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$ .	128
<b>Figure 42</b>	Evolution de volume $V$ des composés $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ à ( $T=300\text{K}$ et $P=0\text{GPa}$ ).	129
<b>Figure 43.a</b>	Variation du coefficient de dilatation thermique $\alpha$ du composé $\text{AgBO}_2$ .	130
<b>Figure 43.b</b>	Variation du coefficient de dilatation thermique $\alpha$ du composé $\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$ .	130
<b>Figure 43.c</b>	Variation du coefficient de dilatation thermique $\alpha$ du composé $\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$ .	131
<b>Figure 43.d</b>	Variation du coefficient de dilatation thermique $\alpha$ du composé $\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$ .	131

<b>Figure 43.e</b>	Variation du coefficient de dilatation thermique $\alpha$ du composé $\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$ .	132
<b>Figure 44</b>	Evolution du coefficient de dilatation thermique $\alpha$ des composés $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ . à (T=300K et P=0GPa).	133
<b>Figure 45</b>	Variation du coefficient de Seebeck S des composés $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ .	134
<b>Figure 46</b>	Variation de la conductivité thermique des composés $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ .	135
<b>Figure 47</b>	Variation de la conductivité électrique des composés $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ .	136
<b>Figure 48</b>	Variation de la figure de Mérite ZT des composés $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ .	137

## *Liste d'abréviations*

### Liste d'abréviations:

BC	Bande de conduction.
BV	Bande de valence.
COD	Crystallography Open Database
E <sub>a</sub>	L'énergie d'activation calculée à partir de la conductivité.
E <sub>F</sub>	Niveau de Fermi.
eV	Electron volt.
E <sub>g</sub>	Énergie de la bande interdite.
h	La constante de Planck.
k	Constante de Boltzmann (1.38 x 10 <sup>-23</sup> JK <sup>-1</sup> ).
mBJ	Becke-Johnson modifié.
R	Constante des gaz parfaits (8.32 J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ).
SC	Semi-Conducteur.
S	Entropie.
α	Coefficient d'absorption optique.
β	Largeur du pic à mi-hauteur.
θ <sub>D</sub>	Température de Debye.
σ	Conductivité électrique.
λ	Longueur d'onde de la lumière incidente.
ρ	Masse volumique.
μ <sub>e</sub>	Mobilité électrique.

# ***INTRODUCTION GENERALE***

*‘Dieu était et aucune chose avec Lui ; et Il est maintenant tel qu’il a toujours été’*

*Les Sagesse d'Ibn'Atâ Allah al Sakandarî*

كتاب حكم ابن عطاء الله السكندري

## Introduction générale:

La science des matériaux joue un rôle crucial et qui ne cesse pas à augmenter afin de pouvoir trouver de nouveaux matériaux qui peuvent être exploités dans les différentes applications technologiques et industriels. L'enjeu essentiel pour le développement de ces matériaux c'était le bon rendement et le bas coût. Par ailleurs, l'étude des matériaux est très variée puisqu'elle porte sur des domaines aussi divers que les polymères, les céramiques, les métaux et alliages, les matériaux optiques et électroniques, les composites ou les matériaux du vivant. Pour chacun d'entre eux, il s'agit d'appréhender les structures de la matière à l'échelle microscopique, voire atomique afin de comprendre ses propriétés macroscopiques. Ces informations sont complétées par la simulation, un procédé devenu fondamental dans l'approche moderne des sciences des matériaux.

La simulation numérique consiste à reprendre par le calcul numérique le fonctionnement d'un système préalablement décrit par un ensemble de modèles. Elle s'appuie sur des méthodes mathématiques numériques et des informations spécifiques. Les principales étapes de la réalisation d'une étude par simulation numérique sont communes à de nombreux secteurs de la recherche.

La simulation numérique à l'échelle atomique permet d'évaluer les propriétés physiques d'un système de particules en interaction. Les trois principales méthodes sont la dynamique moléculaire, la simulation Monte Carlo et les méthodes *ab-initio*. Ces méthodes, parfois lourdes à mettre en œuvre et relativement coûteuses en temps de calcul, ont l'avantage de conduire à des résultats exacts dans le cadre d'une description donnée du système. Nous citerons entre autres la nature, les propriétés des particules et le modèle énergétique ...etc.

L'étude théorique et expérimentale des matériaux bénéficie, depuis peu, de l'apport précieux de la physique numérique, qui a déjà fait ses preuves en science des matériaux ; qu'il s'agisse de tester les modèles théoriques, de prévoir les propriétés des matériaux ou d'examiner des phénomènes inaccessibles à l'expérience.

Les méthodes de calcul numériques peuvent être classées comme suit :

- 1- Les méthodes de calcul statiques ou dynamiques.

Ces méthodes statiques sont utilisées pour étudier l'énergie statique dans le système sans aucune contribution dynamique telle que la diffusion atomique, tandis que les méthodes de calcul dynamiques telle que la dynamique moléculaire peuvent traiter les mouvements atomiques en fonction du temps et de la température.

2- Les méthodes *ab-initio* (non empiriques), semi-empiriques, et les méthodes empiriques.

- Les méthodes empiriques, utilisant des données expérimentales en vue de trouver les valeurs des différents paramètres caractérisant le matériau semi-conducteur.
- Les méthodes semi-empiriques, qui nécessitent les paramètres atomiques et les données expérimentales en vue de prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement.
- Les méthodes *ab-initio* (de premier principe) utilisant seulement les constantes atomiques comme données pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Les calculs *ab-initio* ne nécessitent aucun type d'ajustement pour décrire l'énergie d'interaction entre les atomes considérés. Cela ne veut pas dire pour autant que ces méthodes soient rigoureusement exactes. Elles reposent en effet sur un certain nombre d'approximations qui sont plus ou moins bien contrôlées selon les différents cas.

L'objectif commun pour la technique *ab-initio* est de résoudre l'hamiltonien du système. En général et vu la complexité des solides, résultant de l'interaction d'un grand nombre de particules, il est indispensable de recourir à des approximations.

La puissance des calculs *ab-initio* a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964), qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

Parmi les méthodes *ab initio*, la méthode FP-LAPW (la méthode des ondes planes augmentées linéarisés à potentiel total) 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).

Dans le domaine des matériaux semi-conducteurs à base d'oxydes; ces dernières années ont été marquées par un effort soutenu dans la croissance et la maîtrise de nouveaux matériaux à fortes potentialités technologiques.

Les matériaux appartenant à la famille des delafossites de formule générale  $ABO_2$  [(A) cation monovalent comme ( $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ), et (B) un cation trivalent comme ( $Al^{3+}$ ,  $B^{3+}$ ). Ces semi-conducteurs sont caractérisés par une large bande interdite (gap énergétique) et une grande transparence dans le visible, communément appelés oxydes conducteurs transparents (TCO). Ces matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans la réalisation des dispositifs photo-catalytiques, électroniques et optoélectroniques.

C'est sur ce contexte que se déroule le travail de ce doctorat. En effet ; par un choix de techniques de calculs issues de la théorie de la densité fonctionnelle, nous avons procédé à l'étude comparative des propriétés structurales, électroniques, optiques, thermodynamiques et thermoélectriques des deux delafossites:  $AgBO_2$  et  $AgAlO_2$ , qui sont des oxydes conducteurs transparents (TCO). Par la suite, nous avons étudié les effets du dopage par le cuivre (Cu) avec différentes concentrations ( $x=0, 1/16, 1/8, 3/16, 1/4$ ) sur les propriétés structurales, électroniques, optiques, thermoélectriques, et thermodynamiques de la super cellule  $AgBO_2$ .

Nous avons structuré cette thèse en trois chapitres :

Le premier chapitre contient un rappel bibliographique sur les (TCO) et les composés delafossites et leurs comportements.

Le deuxième chapitre donne un rappel sur l'ensemble des concepts théoriques nécessaires à la compréhension de la méthode de calcul utilisée, la DFT, et aux concepts de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisés (FP-LAPW) et le code de calcul *Wien2k*.

Le troisième chapitre contient les principaux résultats obtenus tels que les propriétés structurales, optoélectroniques (structure de bandes, densité des états électroniques (DOS)) thermodynamiques, thermoélectriques des matériaux delafossites étudiés et leur comparaison à d'autres travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

Le quatrième chapitre contient les principaux résultats obtenus du matériau delafossites étudiés après un dopage par différentes concentrations de cuivre Cu (0; 1/16; 1/8; 3/16; 1/4) sur les propriétés structurales, optoélectroniques (structure de bandes, densité des états électroniques (DOS) et thermodynamiques de l'alliage  $Cu_xAg_{1-x}BO_2$ .

➤ A la fin de ce travail une conclusion générale qui regroupe les principaux résultats et les perspectives.

# ***CHAPITRE I***

**Oxydes Conducteurs Transparents (TCO)**

**et Delafossites**

*“Qui ne progresse pas vers Dieu en considération de la faveur des bienfaits qu'Il lui accorde est traîné vers Lui par la chaîne des épreuves ; et Il est maintenant tel qu'il a toujours été”*

*IbnAtâ Allah al Iskandarî*

*ابن عطاء الله السكندري*

## I.1 Oxydes Conducteurs Transparents (TCO)

### I.1.1 Introduction

Les Oxydes Conducteurs Transparents (TCO) sont des matériaux qui reçoivent beaucoup d'attention car ils possèdent à la fois une conductivité électrique et une transparence optique [1, 2]. Pour les applications technologiques diverses, on utilise les TCO en diodes électroluminescentes (LED) [3], dans les cellules solaires fonctionnelles à hétérojonctions p-n [4], écrans plats [5], écrans tactiles [6], semi-conducteurs magnétiques dilués [7], capteurs d'ozone [8], générateurs d'hydrogène photocatalytiques [9], convertisseurs thermoélectriques [10], revêtements réfléchissants infrarouges [11] et autres dispositifs optoélectroniques transparents [4, 12, 13].

Les TCO existent-en de deux types; soit type n ou p, selon la polarité des porteurs de charge [14]. Toutefois, les applications technologiques sont actuellement limitées par les semi-conducteurs de type n majoritairement comme  $\text{In}_2\text{O}_3$  [15],  $\text{ZnO}$  [16],  $\text{SnO}_2$  [17]. Donc, il était important de trouver des nouveaux TCO de haute qualité, en particulier de type p [18-22]. Cette catégorie conduit à la fabrication d'une jonction p-n transparente permettant la fondation de l'électronique transparente [23]. Parmi les TCO de type p rapportés jusqu'à présent c'est bien les delafossites qui prennent une place de plus en plus importante [24].

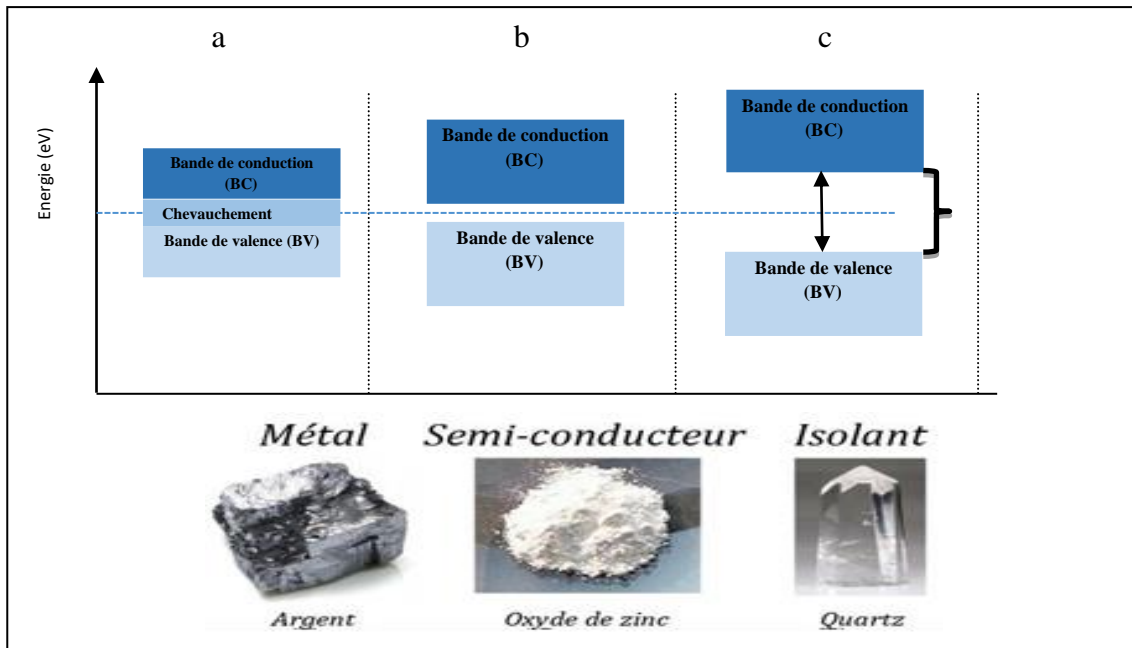
### I.1.2 Grandes familles de matériaux

Trois grandes familles sont décrites par la théorie des bandes, suite à leur état énergétique le plus bas à  $T = 0 \text{ K}$ . La répartition des électrons dans les différentes bandes du solide à l'état métallique [25], isolant et semi-conducteur sont présentés sur la figure 01.

#### I.1.2.1 Métaux

En chimie, les métaux sont des matériaux dont les atomes sont unis par des liaisons métalliques. Il s'agit de corps simples ou d'alliages le plus souvent durs, opaques. Ils sont considérés comme de bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité car les électrons de valence n'occupent que partiellement la dernière bande d'énergie [26]. Ces électrons restent délocalisés car, ils sont libres de venir occuper le premier niveau d'énergie supérieur vacant depuis le dernier niveau rempli. Ainsi, il n'existe pas de bande interdite, les bandes de valence et de conduction se chevauchent (Figure 01). Le niveau de Fermi ( $E_F$ ), correspond au plus haut niveau d'énergie occupé par les

électrons. Cette configuration fait des métaux d'excellents conducteurs électriques.



**Figure 1:** Représentation schématique des structures de bandes et illustration des trois grandes familles de matériaux: (a) métal, (b) semi-conducteur, (c) isolant.

### I.1.2.2 Isolants

Dans le cas des matériaux isolants c'est la bande de valence qui est remplie totalement par les électrons mais la bande de conduction reste vide, notant une énergie du gap importante, au-delà des 4 eV (Figure 1). Ce qui empêche ces matériaux de conduire le courant. [26, 27].

### I.1.2.3 Semi-conducteurs

Ils ont le même remplissage électronique que les isolants mais ils se différencient par la valeur du gap qui est beaucoup plus faible dans le cas du semi-conducteur généralement prise entre (1 et 3,5 eV). Le niveau de Fermi est situé dans le gap (Figure 1) [25,26], à température  $T = 0$  K, on note l'absence de la mobilité des électrons. Par contre; avec l'augmentation de la température, le processus d'ionisation permettra le déplacement des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction en formant une paire électron-trous [28]. Ainsi, pour des SC à faible gap, l'énergie apportée à la température ambiante est suffisante pour les rendre conducteurs

électriques. En fonction de la valeur du gap, la gamme des conductivités électriques des SC (tels que l'oxyde de zinc, le dioxyde de titane ou le silicium) est vaste, allant approximativement de  $10^{-10}$  à  $10^{+4} \text{S.m}^{-1}$  [26].

### I.1.3 Relation Conductivité-Transparence dans les semi-conducteurs

Le comportement simultané transparence et semi-conductivité d'un matériau est basé soit sur le niveau donneur proche du la bande de conduction soit sur le niveau accepteur proche du haut de la bande de valence [1,4,12]. Dans cette situation, un photon visible n'a pas assez d'énergie pour exciter les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction [29]. Par contre, il a l'énergie suffisante pour exciter les électrons du niveau donneur vers la bande de conduction dans le cas de TCO de type n ou pour exciter les électrons de la bande de valence vers un niveau accepteur en cas de TCO de type p [30]. En plus, un haut niveau de dopage est aussi important pour obtenir des TCO de haute efficacité en termes de conductivité et de transparence [24]. La figure 02, schématise cette conception.

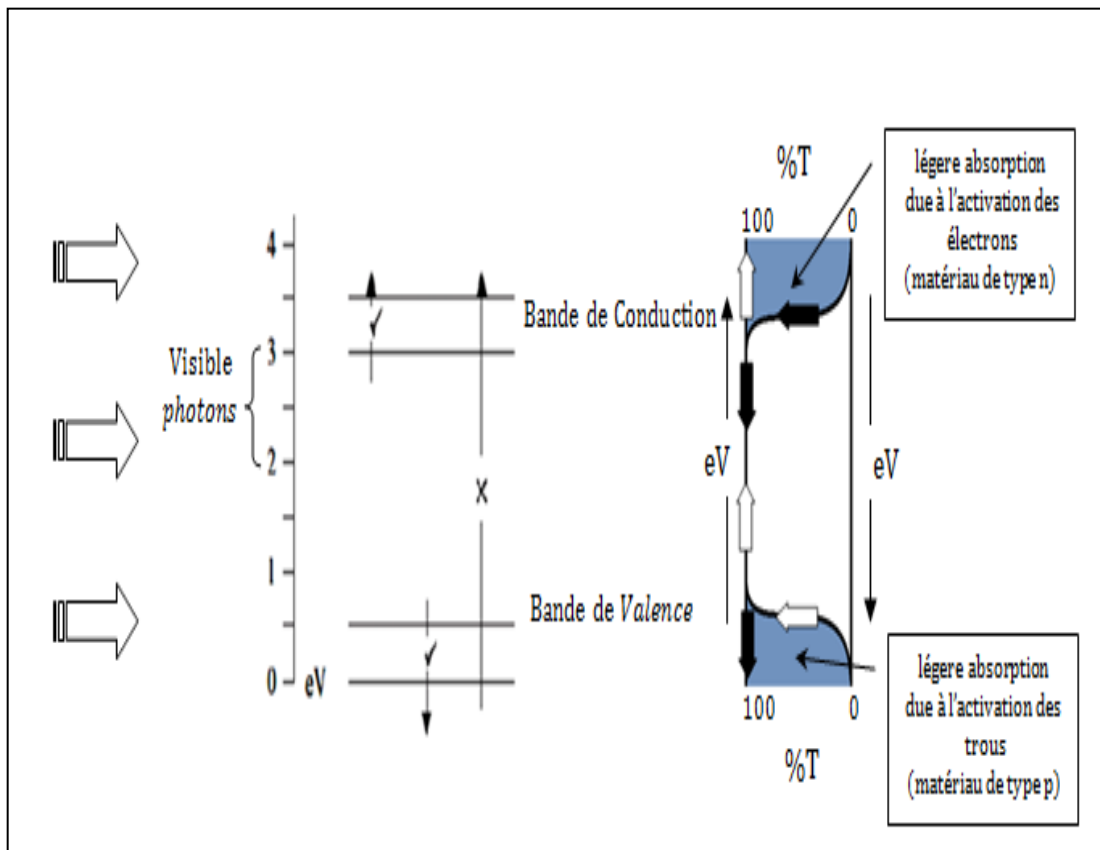
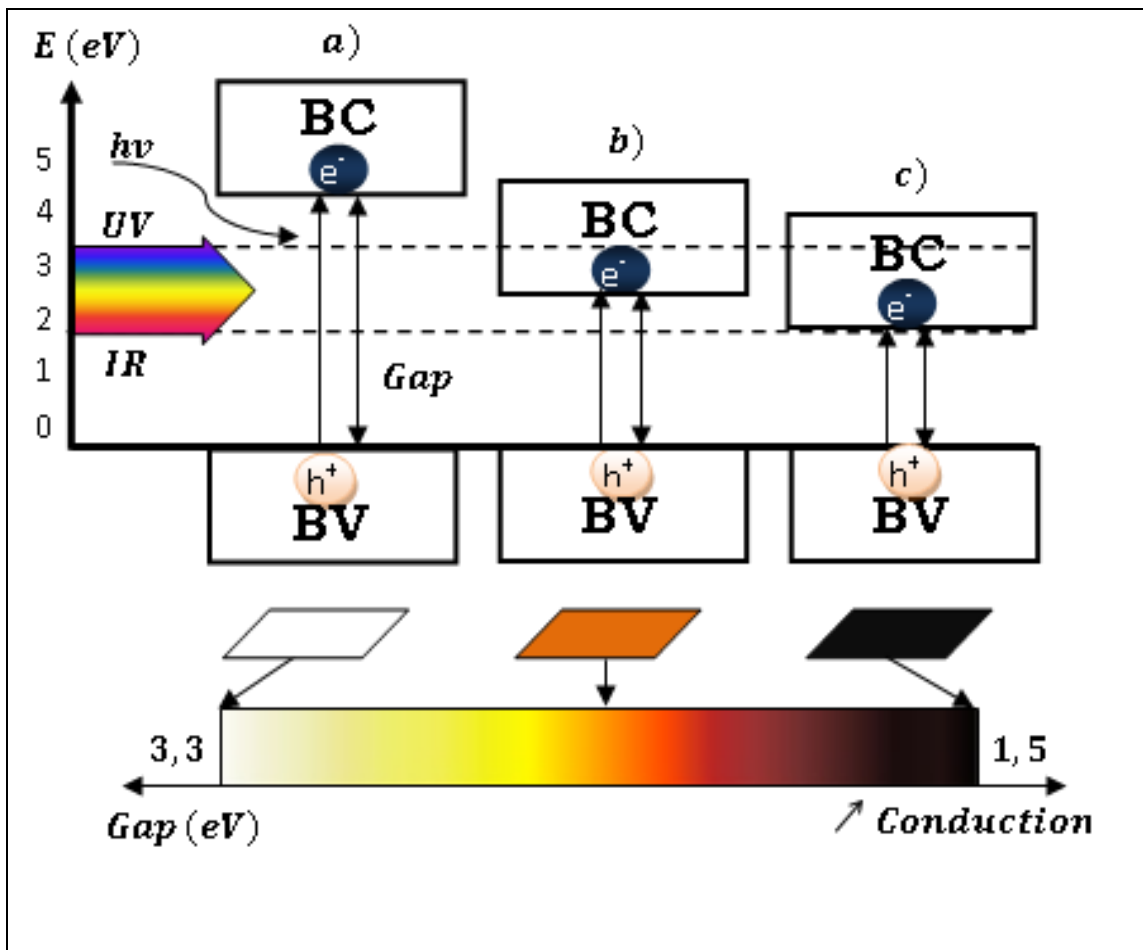


Figure 2: Conception de gap des conducteurs transparents. [3]

### I.1.4 Origine de la couleur dans les semi-conducteurs

L'interaction matière-lumière dans le domaine visible dépend de la largeur du gap [31], et de la nature du dopage réalisé [type (n ou p)]. Ainsi, il existe dans les semi-conducteurs un compromis entre la conductivité électrique et la transparence optique [32]. Par exemple le silicium (Si) avec un gap de (1,1 eV) a une transparence optique de (0%) et une haute conductivité électrique de  $10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$  par contre le  $\text{SiO}_2$  considéré comme isolant [32] d'un gap supérieur à (4 eV) à une transparence optique de (100%) mais une conductivité électrique très faible de l'ordre  $10^{-17} \text{ S.m}^{-1}$  [33]. Pour expliquer l'origine de ce phénomène, une représentation schématique de l'évolution de la couleur chimique par absorption de photons dans les semi-conducteurs est présentée sur la figure 3.



**Figure 3:** Evolution de la couleur dans les semi-conducteurs non dopés pour (a) un SC à grand gap, (b) un SC à gap intermédiaire, (c) un SC à petit gap

### I.1.5 Propriétés électriques et optiques des TCO

Les propriétés électriques des semi-conducteurs à large gap sont décrites par la science des matériaux [34,35]. La conductivité électrique  $\sigma$  est le produit de la densité de porteurs de charge  $N$ , de la mobilité de porteurs de charge  $\mu$  et de la charge électrique élémentaire de l'électron  $q$  (équation 1).

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = Nq\mu \quad (1)$$

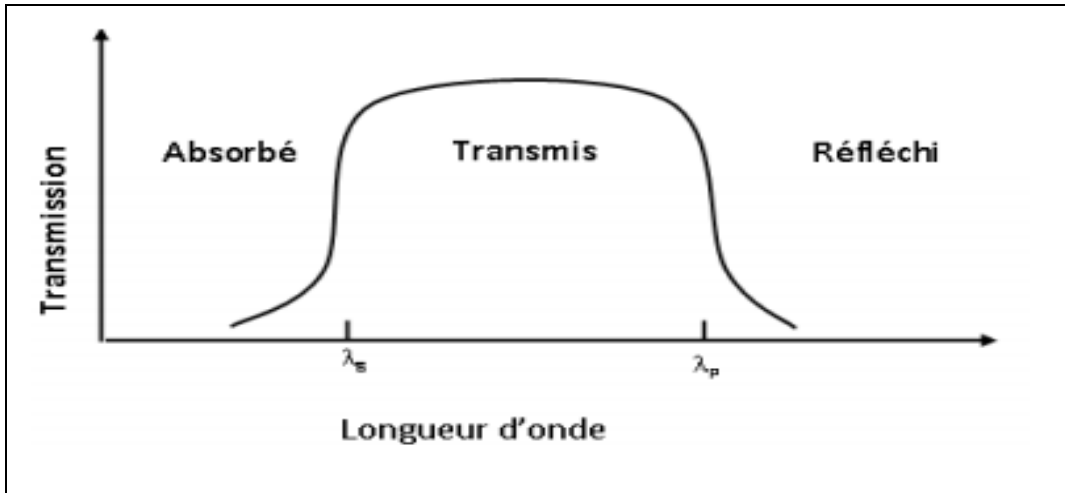
La résistivité électrique  $\rho$ , définie comme étant l'inverse de la conductivité [36]. Une propriété de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance par carré  $R_s$  ( $\Omega$ ) définie comme le rapport entre la résistivité et l'épaisseur de la couche suivant la relation:

$$R_s = \frac{\rho}{e} \quad (2)$$

La conductivité des TCO, de type  $n$  ou  $p$ , est due soit à la présence de défauts de structure induisant une non-stœchiométrie de l'oxyde, soit à un dopage approprié. Le dopage permet d'augmenter la densité de porteurs libres de manière à placer le niveau de Fermi très proche de la bande de conduction, voire à l'intérieur de celle-ci pour les TCO fortement dopés. Ceci implique que la bande de conduction soit remplie en partie d'électrons à la température ambiante, rendant ainsi les TC conducteurs [37].

Une autre façon d'augmenter la conductivité est d'accroître la mobilité des porteurs. Toutefois, la mobilité est intrinsèquement dépendante des mécanismes de diffusion et ne peut être, par conséquent, contrôlée directement. En général, ces mécanismes limitent la mobilité quand la concentration des porteurs augmente. La mobilité est donc un paramètre important influençant la conductivité [38].

L'existence d'un intervalle optique couvrant tout le domaine du visible est une caractéristique importante des TCO. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière transmise et l'intensité de la lumière incidente. La figure 4 représente schématiquement le spectre de transmission typique d'un TCO [39].



**Figure 04:** Spectre de transmission d'un TCO.

La fenêtre de transmission est limitée par deux domaines. Dans le domaine du proche ultra-violet (UV) ( $\lambda < \lambda_g$ ), l'absorption est dominée par les transitions de bande à bande. Les photons incidents ayant une énergie égale ou supérieure à celle du gap seront absorbés par des électrons de la bande de valence, ce qui leur permet de passer dans la bande de conduction. Dans le domaine du proche infrarouge (IR) ( $\lambda > \lambda_p$ ),  $\lambda_p$  étant la longueur d'onde, la lumière est réfléchi [40, 41]. Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [42].

Dans le modèle des électrons libres, les électrons peuvent être considérés comme un plasma où la mise en mouvement est réalisée par la composante électrique du champ électromagnétique incident. Le plasma oscille à une fréquence plasma  $\omega_p$ , correspondant à la longueur d'onde  $\lambda_p$  selon la relation:

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p} \quad (3)$$

Où  $c$  correspond à la célérité de la lumière.

Les propriétés optiques des TCO sont affectées par les propriétés électriques. La fréquence plasma n'a pas une valeur fixe, mais peut varier en fonction de la concentration des porteurs. Elle est définie par l'équation suivante:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Nq^2}{\epsilon_0 \epsilon_r m^*}} \quad (4)$$

Avec:

$N$ : densité de porteurs de charge.

$q$ : charge électrique de l'électron.

$\epsilon_0$ : permittivité du vide.

$\epsilon_r$ : permittivité relative du matériau.

$m^*$ : masse effective de l'électron dans le matériau.

$\lambda_p$ : La longueur d'onde correspondante peut être ajustée et ainsi contrôle la transparence du matériau dans les domaines du visible et de l'infrarouge.

### I.1.6 Types de TCO

Il existe deux types de TCO selon leur type de conductivité soit de type  $n$  [13, 43] ou de type  $p$  [44- 45] et récemment un nouveau type qui est constitué par une jonction ( $p$ - $n$ ). Les TCO les plus connus sont des conducteurs de type  $n$  [43- 46], efficaces et largement utilisés sont des oxydes simples tels que  $In_2O_3$ ,  $ZnO$  ou  $SnO_2$ , et/ou leurs dérivés comme par exemple  $In_2O_3$  dopé par  $Sn$ ,  $ZnO$  dopé par  $Al$  ou encore  $SnO_2$  dopé par  $F$ .

Les TCO de type  $n$  sont déjà largement industrialisés et utilisés en tant qu'électrodes transparentes dans de nombreuses applications comme les écrans plats, les panneaux photovoltaïques, les dégivreurs de vitres dans les automobiles, les dissipateurs d'électricité statique des photocopieurs, les écrans tactiles, les vitrages "intelligents" ou toutes autres applications optoélectroniques [46] (Figure 5).



**Figure 5:** Illustration de quelques applications des TCO.

### I.1.6.1 TCO de type n

Un TCO de type n est un TCO dans lequel les porteurs de charge majoritaires sont les électrons chargés négativement. La plupart des TCO connus sont de type n et se retrouvent donc le plus souvent dans des applications pratiques [47]. La présence de donneurs extrinsèques génère des électrons libres entraînant une conductivité de type n [48]. Historiquement, la plupart des recherches visant à mettre au point des couches minces de TCO comme électrodes transparentes ont été menées à l'aide de semi-conducteurs de type n [29] [49].

Des efforts sont en cours pour mettre au point d'autres matériaux TCO afin de résoudre ce grave problème [29]. Historiquement, les matériaux TCO ont été développés en utilisant des composés binaires (Tableau 01) tels que  $\text{SnO}_2$  et  $\text{In}_2\text{O}_3$  et par la suite des composés ternaires tels que  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{CdSnO}_3$  et  $\text{CdIn}_2\text{O}_4$ . Récemment, les oxydes multi composants ont attiré beaucoup d'attention en tant que nouveaux matériaux TCO [50].

Matériaux	Epaisseur (nm)	$\sigma$ ( $\text{S.cm}^{-1}$ )	T (%)
ZnO: Al	500	5000	85
ZnO: Al	200	8000	90
ZnO: Ga	600	4000	90
$\text{SnO}_2$ : F	400	2000	87

**Tableau 1:** Principaux TCO de type n, leur conductivité électrique et leur transparence dans le domaine spectral visible [51].

### I.1.6.2 TCO de type p

Les TCO de type n jouent très bien leur rôle, mais leurs applications sont limitées aux électrodes transparentes dans les écrans plats et les cellules solaires [13]. Maintenant, pour diverses applications de dispositifs, il est de la plus haute importance de préparer divers nouveaux TCO de type p ayant des propriétés optiques et électriques meilleures, au moins comparables aux TCO de type n déjà largement utilisés [52]. Dans les TCO de type p, la majorité des transporteurs de charges sont des trous chargés positivement [31]. La préparation des TCO de type p nécessite un niveau d'acceptation peu profond

légèrement supérieur à la bande de valence [44]. La synthèse des TCO de type p est un domaine émergent de la technologie TCO [45].

Des travaux intensifs ont été effectués au cours de la dernière décennie pour fabriquer de nouveaux TCO de type p au moyen de diverses techniques de dépôt. Plusieurs études ont également été menées pour bien comprendre les caractéristiques structurales, optiques et électriques des TCO de type p [47].

La conductivité des matériaux TCO de type p peut être déterminée en mesurant les coefficients Seebeck et Hall [48] ou en examinant le niveau d'énergie Fermi qui, pour les semi-conducteurs de type p (Tableau 02), se trouve au bord de la bande de valence [13]. Cependant, depuis la conception du premier TCO signalé par Baedeker en 1907, aucun TCO de type p n'a été reporté avant 1993 en raison du comportement de localisation des trous induits pour la fabrication de TCO de type p [52].

Composé	$\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> )	E <sub>g</sub> (eV)
CuAlO <sub>2</sub>	1	3,5
CuBO <sub>2</sub>	1,65	4,5
CuCrO <sub>2</sub> :Mg	220	3,1
CuGaO <sub>2</sub>	6,3×10 <sup>-2</sup>	3,6
CuGa <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>2</sub>	1	3,4
CuInO <sub>2</sub> :Ca	2,8×10 <sup>-3</sup>	3,9
CuScO <sub>2</sub>	30	3,3
AgCoO <sub>2</sub>	0,2	4,15

**Tableau 2:** Différents TCO de type p et leurs caractéristiques [51].

### 1.1.6.3 TCO à Jonction p-n

Le développement de TCO de type p conduira certainement à une troisième génération de dispositifs constitués de jonctions p-n transparentes toutes inorganiques. Nous pouvons ainsi envisager la fabrication de circuits électroniques et d'applications combinant toutes les fonctionnalités de l'électronique actuelle et les propriétés de transparence [53-54].

Dans ces perspectives de développement de l'électronique transparente, les dispositifs de deuxième et troisième générations nécessitent donc le développement de nouveaux TCO aussi bien de type n que de type p [55, 56].

### 1.1.7 Dopages n et p des semi-conducteurs

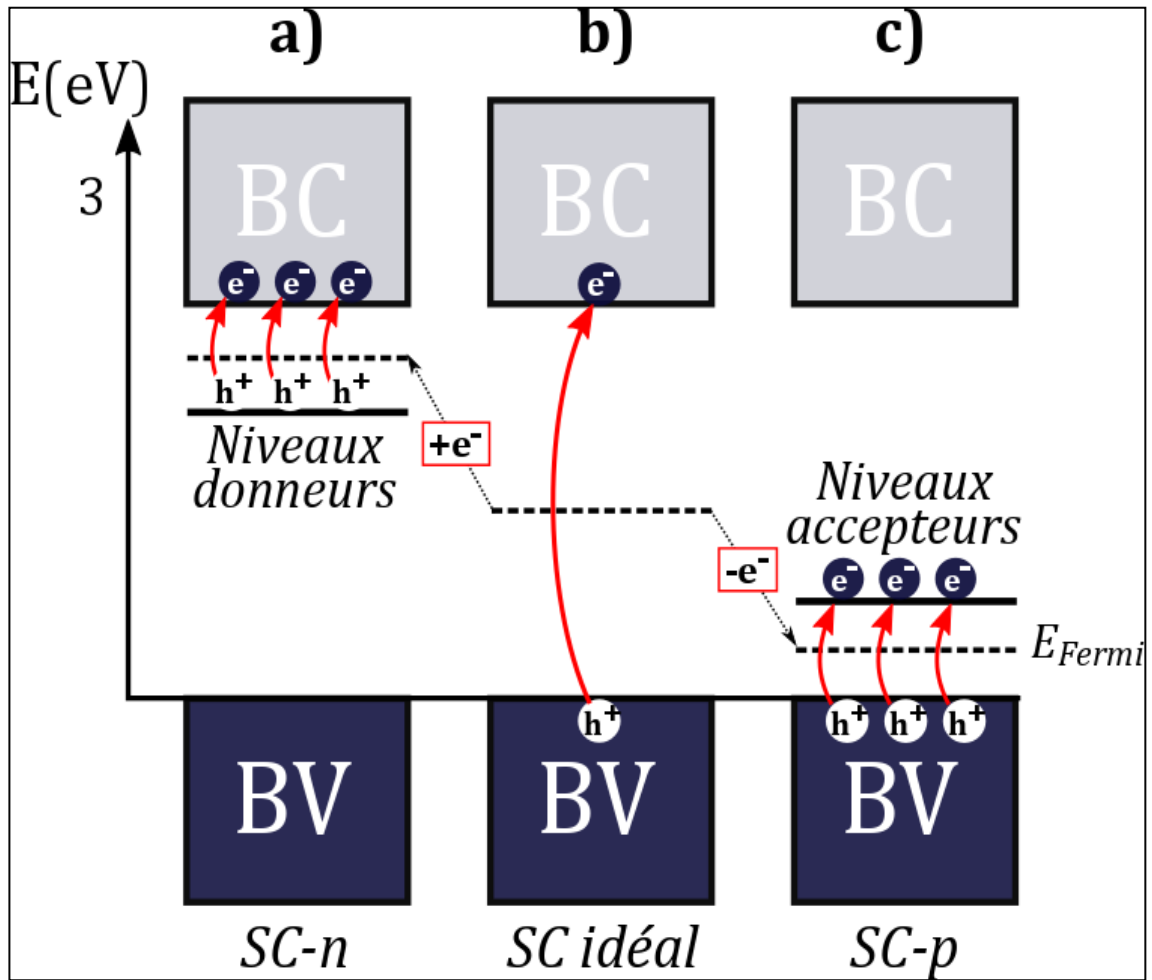
Un semi-conducteur idéal sans aucune impureté ou défaut où le niveau de Fermi se situe au centre de la bande interdite entre la bande de conduction et la bande de valence sont représentés sur la [figure 1](#) et la [figure 6](#) [42,52,57]. Dans les matériaux réels, plusieurs phénomènes influent sur les propriétés des semi-conducteurs suite à la présence de défauts qui peuvent être naturels comme existence de lacunes ou la présence d'atomes en position interstitielle. D'autres défauts peuvent être volontaire ou synthétique par substitution d'un atome par un autre [55, 56].

Deux types de dopage volontaires peuvent être réalisés: les dopages n et p [58]. Dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque M (tel que le silicium ou le germanium) dopé avec un élément N possédant un électron supplémentaire ([Figure 6](#)), la substitution de M par N impliquera l'ajout d'un électron dans la structure de bandes. Selon les règles de remplissage, cet électron occupera le niveau d'énergie le plus bas de la bande de conduction. Ce niveau désormais occupé sera stabilisé en énergie et localisé juste en dessous de la BC (niveau discret).

Le niveau de Fermi du semi-conducteur dopé est alors déplacé entre la BC et le niveau précité, dit niveau donneur. Sous apport d'une faible énergie, l'électron contenu dans ce niveau discret est excité et promu dans la bande de conduction. Cet électron "libre" devient mobile dans la bande et participe à la conduction qui se fait par les électrons dans la BC, le dopage est dit *n* formant ainsi un semi-conducteur de type n [58,59].

A l'inverse si le semi-conducteur M est dopé par un élément L possédant un électron de moins, le système global sera déficitaire en électrons. Ainsi, le dernier niveau occupé dans la bande de valence est donc désormais vacant. De ce fait, ce niveau est légèrement déstabilisé en énergie.

Ce niveau discret se retrouve alors situé juste au-dessus de la BV. Le niveau de Fermi est donc positionné entre la BV et le niveau précité, dit niveau accepteur. Sous apport d'une faible énergie, un électron de la bande de valence est promu dans le niveau délocalisé. Le départ de l'électron forme un trou dans la BV qui devient "mobile" au sein de cette bande. Ainsi, la conduction se fait au sein de la bande de valence par les trous, le dopage est dit *p* formant un semi-conducteur de type p [58,59]



**Figure 6:** Représentation des structures de bandes: (a) semi-conducteur de type n, (b) semi-conducteur intrinsèque (idéal sans défaut), (c) semi-conducteur de type p.

## I.2 Delafossites

### I.2.1 Historique

La découverte des delafossites date en 1873 par le minéralogiste Charles Friedel qui a rapporté pour la première fois l'existence d'un oxyde mixte de cuivre et de fer,  $\text{CuFeO}_2$  lors de l'observation d'un échantillon de graphite provenant de Sibérie [60]. Il le nomme *delafossite* en l'honneur du minéralogiste et cristallographe français Gabriel Delafosse (1795-1878) [61].

Depuis cela les oxydes qui ont une structure de type  $\text{ABO}_2$  sont nommés « delafossite » car ils ont la même structure que  $\text{CuFeO}_2$ .

Plus tard, les travaux de Rogers confirmèrent l'existence de ce minéral dans un certain nombre de mines de cuivre aux Etats-Unis [62,63]. La structure cristalline de la delafossite fut établie en 1935 par Soller et Thompson sur un échantillon synthétique [64] puis confirmée par Pabst sur un échantillon naturel [65].

L'intérêt scientifique pour cette catégorie de composés est dû à la diversité des propriétés physiques qu'ils présentent. Ils présentent une large gamme de conductivité, de l'isolant au métallique [66, 67]. La plupart des delafossites à base de Cu et de Ag sont des semi-conducteurs, tandis que les composés à base de Pt et Pd présentent une bonne conductivité métallique, ce qui est comparable à celle du cuivre élémentaire métallique [68].

En plus d'une bonne conductivité électrique, beaucoup de delafossites montrent une bonne transparence aux photons optiques et les composés présentant la combinaison de ces deux propriétés sont appelés oxydes conducteurs transparents (TCO) [69, 70].

De plus, selon le niveau du donneur ou de l'accepteur dans l'écart de bande, ils peuvent montrer une conductivité de type p ou n. L'origine de la conductivité de type p dans les delafossites non dopés est due soit à un excès d'oxygène dans les interstitiels, soit à des fuites de cuivre [71]. D'autres études ont été également menées par Doumerc *et al.* [72-73]. Depuis, ces oxydes ont été étudiés pour diverses propriétés en fonction de leurs caractéristiques. En raison de la combinaison unique de la transparence optique [74-75] et de la conductivité électrique [57, 76, 77], les delafossites ont été proposés pour être utiles dans de nombreux domaines, y compris dans l'industrie de l'énergie solaire [78], pour les écrans à cristaux liquides [79] dans les matériaux électro-chromatiques pour les fenêtres intelligentes [80]. Certains matériaux  $\text{CuMO}_2$  absorbent dans le domaine du visible et sont étudiés pour leurs propriétés de photocatalyse [81-82]. Ces matériaux

peuvent présenter des coefficients de Seebeck importants, potentiellement intéressants pour la thermoélectricité [83-84], en luminescence [85], le magnétisme [86,87], et le stockage de l'énergie par insertion d'atomes de lithium [87].

Les couches minces de quelques delafossites trouvent leurs utilisations comme photocathodes pour produire de l'hydrogène par fractionnement de l'eau [88]. L'activité catalytique des delafossites de cuivre trouve également des applications dans la production d'hydrogène par décomposition du gaz toxique H<sub>2</sub>S [89]. Le dopage de quelques delafossites augmente également la conductivité de type p d'un ordre de trois [90,91]. Le CuFeO<sub>2</sub> trouve ses utilisations en médecine comme un nouveau matériau antimicrobien [92], comme anode dans les batteries au lithium-ion [93] et comme capteur de gaz [94].

Diverses voies de synthèse sont également utilisées pour concevoir différents polymorphes de ces semi-conducteurs pour des applications en tant qu'absorbeur dans les cellules solaires en manipulant leurs espaces de bande. De même, la synthèse des analogues de wurtzite structurés tétraédriques avec la même formule générale ABO<sub>2</sub> a été réalisée avec succès [95].

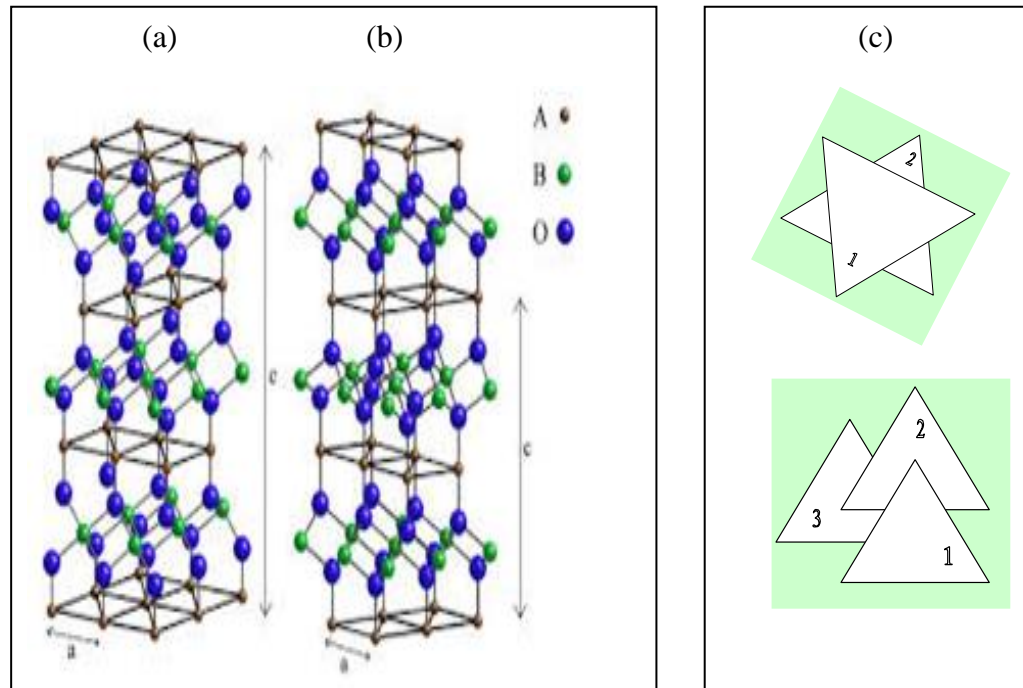
### I.2.2 Description de la structure des composés de type delafossite

Les matériaux delafossite, comme il est représenté dans la (Figure 7) sont constitués par doubles plans d'empilement compact d'atomes d'oxygène dont les sites octaédriques sont occupés par les ions M<sup>3+</sup>. La cohésion de la structure est assurée par des ions A<sup>+</sup> associés linéairement à deux oxygènes des deux plans consécutifs pour former des groupements AO<sub>2</sub><sup>3-</sup>. Chaque ion A<sup>+</sup> possède six proches voisins A<sup>+</sup> dans un plan parallèle à celui des plans d'oxygènes [96].

Un tel arrangement atomique peut aisément donner naissance à des polytypes variés selon les diverses séquences d'empilement compact qui peuvent être envisagées pour les plans d'oxygène.

Les delafossites peuvent exister pour un grand nombre d'ions A<sup>+</sup> et B<sup>3+</sup>. Shannon [45] et Prewitt [53] ont synthétisé la série des delafossites en utilisant dans le site A<sup>+</sup> des ions Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Pd<sup>+</sup> et Pt<sup>+</sup>. Quant au site M<sup>3+</sup> Ishiguro [97], Hass [98], Benko et Koffyberg [55] ont synthétisé des delafossites de type CuMO<sub>2</sub> avec M = Y, La, Nd, Sm, Eu, Pr. Cerqueira *et al.* [99, 100] ont exploré le tableau périodique afin de prédire l'existence de nouveaux oxydes de type delafossite. Ils ont modélisé la stabilité de près de 183 différents oxydes AMO<sub>2</sub> avec A = (Cu, Ag, Au). D'après le calcul DFT en

utilisant le code de calcul « minima », ils ont annoncé 81 structures stables thermodynamiquement. La majorité de ces composés n'ont pas encore été synthétisés [101].



**Figure 7:** Structure de type delafossite (a) polytype 2H, (b) polytype 3R, (c) représentation schématique de l'arrangement des octaèdres dans les deux polytypes.

### I.2.3 Propriétés physiques

Les matériaux delafossite forment une famille de matériaux relativement peu étudiée malgré l'intérêt à la fois fondamental et appliqué qu'ils peuvent présenter. Les delafossites sont actuellement utilisées comme catalyseurs ( $\text{CrCuO}_2$  est employé dans la synthèse de méthanol [102],  $\text{FeCuO}_2$  dans la conversion de gaz toxiques émanant de moteurs à combustion interne [103] et comme matériaux d'électrodes dans les batteries « Zn-air » ( $\text{NiAgO}_2$ ) [104]. Plus récemment, a été évoquée l'utilisation possible de  $\text{CuAlO}_2$  comme conducteur ionique transparent [105]. Leur comportement électrique varie du type métallique observé pour  $A=\text{Pd}$  et  $\text{Pt}$  [106] au caractère isolant obtenu pour  $A=\text{Cu}$  et  $\text{Ag}$  de sorte que d'éventuelles transitions métal - non-métal sont possibles. Dans ce contexte Hagenmuller *et al.* [107] ont établi que le composé  $\text{NiAgO}_2$  est de type métallique, mais l'augmentation de la quantité de cobalt dans la solution solide  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{AgO}_2$  [108] induit une transition métal - semi-conducteur.

Dans ces structures, une particularité chimique intéressante est constituée par les

liaisons A-A et M-M extrêmement courtes, égales au paramètre de maille. Dans  $\text{CoAgO}_2$ , la distance Ag-Ag est  $2,875\text{\AA}$  [45], comparable à l'argent métallique où elle est de  $2,889\text{\AA}$ . Malgré des liaisons métal-métal aussi courtes, ce composé reste isolant. Récemment, Seshadri [109] a utilisé le calcul des structures électroniques pour analyser l'influence des liaisons métal-métal dans le comportement métallique de quelques delafossites ( $\text{M}^{3+}\text{A}^+\text{O}_2$  où  $\text{A}=\text{Ag}, \text{Pt}, \text{Pd}$  et  $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$ ). Parmi les aspects intéressants de la structure électronique de ces composés, on relevait la contribution des atomes « A » et « M » aux états électroniques près du niveau de Fermi, ainsi que la nature fortement dispersive des bandes de l'orbitale  $d^{10}$  de l'atome A. Les auteurs suggèrent que cette dernière particularité est importante pour la stabilisation de l'état métallique.

#### **I.2.4 Origine de la semi-conductivité de type p dans les delafossites:**

Ce n'est que depuis 1997 et les travaux de H. Kawazoe sur  $\text{CuAlO}_2$  [110] que cette famille de matériaux présentent un intérêt scientifique grandissant (Tableau 03). Ces matériaux peuvent être synthétisés sous forme de nanoparticules par voie hydrothermale ou sous forme de couches minces obtenues par dépôt physique [111, 112] La majorité des matériaux cristallisant dans la structure  $\text{A}^+\text{B}^{3+}\text{O}_2$  type delafossite, se compose d'un cation  $\text{A}^+$ , métal monovalent tel que  $\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Pt}^+, \text{ou Pd}^+$  et d'un cation  $\text{B}^{3+}$ , métal trivalent (métaux de transition, éléments du groupes principal et lanthanides) [113].

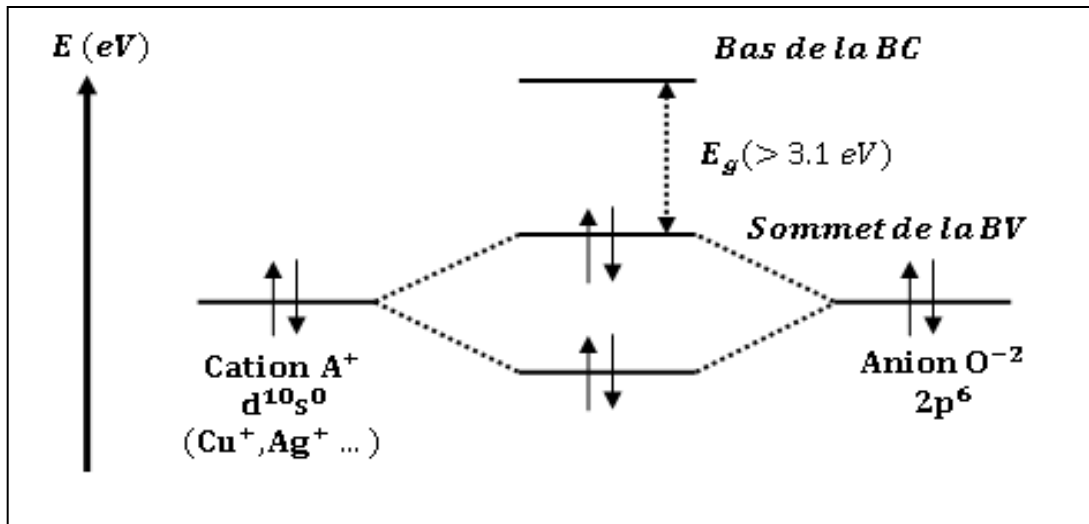
Deux polytypes caractérisent la structure cristallographique de la famille delafossite représentés sur la figure 7. La première (Figure 7.a) est une structure de type rhomboédrique  $3R$  et la deuxième (Figure 7.b) de type hexagonale  $2H$  (Tableau 3). Ces deux phases se décrivent comme des structures lamellaires construites par empilement de feuillets infinis  $[\text{BO}_2]$  séparés par des cations  $\text{A}^+$  en environnement linéaire. Ces feuillets résultent de la condensation d'octaèdres  $[\text{BO}_6]$  via le partage d'arêtes. En fonction de l'empilement des plans d'atomes d'oxygène, deux types de séquences d'empilement des anions peuvent être observés.

Polytype 3R			Polytype 2H		
Groupe d'espace	Paramètres de maille	Position (x; y; z)	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Position (x; y; z)
R-3m	a = 2,86 Å c = 16,95 Å	Cu (0; 0; 0) - 3b Al (0; 0; ½) - 3a O (0; 0; u) - 6c u ≈ 0,11	P6 <sub>3</sub> /mmc	a = 2,86 Å c = 11,29 Å	Cu (½; ⅔; ¼) - 2c Al (0; 0; 0) - 2a O (½; ⅔; z) - 4f u ≈ 0,086

**Tableau 3:** Récapitulatif des données cristallographiques de la structure delafossite pour les Polytypes 3R et 2H de CuAlO<sub>2</sub> [114, 115].

Les données cristallographiques des deux polytypes delafossite sont rassemblées dans le [tableau 3](#). Celui-ci nous montre que les deux Polytype 3R et 2H cristallisent respectivement dans des groupes d'espace différents (R-3m) et (P6<sub>3</sub>/mmc). De plus, à chaque atome, correspond une seule position de Wyckoff.

Selon leur composition, les oxydes de type delafossite peuvent avoir différents comportements électriques. Lorsque le cation A<sup>+</sup> est du platine (I) ou du palladium(I) (configuration d<sup>9</sup>), le comportement sera de type métallique. Alors que, pour un cation A<sup>+</sup> de cuivre (I) ou d'argent (I) (configuration d<sup>10</sup>), le comportement sera de type semi-conducteur [106]. Les compositions au cuivre (I) de type CuMO<sub>2</sub> (M = Al, Cr, Sc, Ga...) sont généralement répertoriées, comme des semi-conducteurs de type p. Ce comportement est communément associé à la forte hybridation existant entre les orbitales 3d du cation Cu(I) et les orbitales 2p de l'oxygène, orbitales qui participent majoritairement au sommet de la bande de valence [116]. La stabilisation des trous dans la BV (suite à un léger écart à la stœchiométrie) ainsi que leur forte délocalisation résultent de cette hybridation et de la stabilité des degrés d'oxydation (I) et (II) du cuivre dans les matrices oxydes ([Figure 8](#)).



**Figure 8:** Représentation de la liaison chimique entre l'oxygène et le cation monovalent ( $d^{10}$ ) dans la structure de type delafossite.

La conduction de type p peut être principalement attribuée à deux phénomènes [25,117]:

- Présence de lacunes de cuivre ( $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{VCu} + \text{h}^+$ )
- Présence d'oxygène en site interstitiel ( $\text{V}_i \rightarrow \text{O}_i^{2-} + 2\text{h}^+$ )

Dans les deux cas  $\text{Cu}_{1-x}\text{MO}_2$  ou  $\text{CuMO}_{2+x}$ , les deux types de défauts associés induiront un changement de valence du cuivre (I) en cuivre (II). Cette valence mixte  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  favorise alors la formation des trous au sommet de la bande de valence par retrait d'électrons. Ainsi, les niveaux d'énergie dépeuplés seront déstabilisés et deviendront les niveaux accepteurs induisant la conduction de type p. De plus, la forte hybridation au sommet de la BV va permettre la libre circulation des porteurs de charge dans tout le solide, augmentant de ce fait la conduction de type p [25].

## Références

- [1] H. Ohta, K. Nomura, H. Hiramatsu, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono. *J.Solid-State Electron.* 47, (2003), 2261–2267.
- [2] P.P.Edwards, A.Porch; M.O.Jones, D.V.Morgan; R.M.Perks. *Dalton Transactions.* 19, (2004), 2995–3002.
- [3] A. N. Banerjee, SW.Joo, BK.Min. *J. Appl. Phys.* 112 (2012), 114329-114336.
- [4] D. O. Scanlon, K. G.Godinho, B. J.Morgan, G. W.Watson. *The Journal of Chemical Physics*, 132, (2010), 024707.
- [5] B. J.Ingram, G. B.González, T. O.Mason, D. Y. Shahriari, A. Barnabè, D.Ko, K. R. Poeppelmeier. *Chemistry of Materials*, 16 (2004) 5616–5622.
- [6] T. V.Thu, P. D.Thanh, K.Suekuni, N. H.Hai, D.M.Koyano, S.Maenosono. *J. Materials Research Bulletin.* 46 (2011) 1819–1827.
- [7] S. Zhao, M. Li, X. Liu, G. Han. *J.Materials Chemistry and Physics*, 116 (2009) 615-618.
- [8] X. G. Zheng, K. Taniguchi, A. Takahashi, Y. Liu, C. N. Xu. *J.ApplPhys Lett*, 85 (2004) 1728.
- [9] N. Koriche, A. Bouguelia, A. Aider, M. Trari. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (2005) 693 – 699.
- [10] K. Park, K.Y. Ko, W.S. Seo. *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (2005) 2219–2222.
- [11] M. Singh, A. Ranga Rao, V. Dutta. *J. Materials Letters* 62 (2008) 3613–3616.
- [12] A. Stadler. *J.Materials*, 5 (2012) 661-683.
- [13] H. Ohta, H. Hosono. *Materials Today*, 7 (2004) 42–51.
- [14] Q. J. Liu, Z.T. Liu. *Vacuum*, 107 (2014) 90–98.
- [15] A. Walsh, J. L. F. Da Silva, S.H. Wei, C. Körber, A. Klein, L. F. J. Piper, A. DeMasi, K. E. Smith, G. Panaccione, P. Torelli, D. J. Payne, A. Bourlange, R. G. Egdell. *Physical Review Letters*, 100 (2008) 167402.
- [16] A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C.G. Van de Walle. *J. Phys. Rev. B* 61 (2000) 15019.
- [17] K.G. Godinho, A. Walsh, G.W. Watson. *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 439-448.
- [18] A. Buljan, M. Llunell, E. Ruiz, P. Alemany. *J. Chem. Mater*, 13 (2001) 338-344.
- [19] J. Tate, Ju. HL, JC. Moon, A. Zakutayev, A.P. Richard, J. Russell. *J. Phys. Rev B* 80 (2009) 165206.

- [20] H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda, H. Hosono. *J. Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 1583-1585.
- [21] K. Ueda, T.Hase, H.Yanagi, H.Kawazoe, H.Hosono. *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 1790.
- [22] N. Duan, A.W. Sleight, M.K. Jayaraj, J. Tate. *J.Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 1325-1326.
- [23] G. Thomas. *Nature*; 389; (1997); 907-908.
- [24] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono; *J. Nature*, 389 (1997) 939-942.
- [25] B. Polteau, thèse de doctorat de l'université de Rennes 1.
- [26] J. R.Hook, H. E. Hall. *Solid State Physics*, Second Edition, 1991.
- [27] Y. Veschetti, Thèse de Doctorat, Physique des semiconducteurs, Université Louis Pasteur Strasbourg, Octobre 2005.
- [28] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*; Seventh Edition, 1996.
- [29] T. Minami, *J.Semicond. Sci. Technol*,20,(2005), S35-S44.
- [30] P. Drude. *Ann. Phys.* 3. (1900). 369-402.
- [31] X. Rocquefelte. In Ecole "Galerie 2011" Couleurs et matériaux pour l'optique Roscoff, 2011.
- [32] K.Nassau, *Color for Science. Art and Technology*, 1, 1st Edition, 1998.
- [33] Marc Brunel *Optique pour l'ingénieur*; (2009) (Université de Rouen - Coria).
- [34] G. Kate, *J. Mater. Chem.* 20, (2010), 1086-1096.
- [35] H. Kawazoe, H Hosono, AKudo, H Yanagi. *Oxide Thin Film*,US Patent (US 6294274 B1) 25(2001).
- [36] L. Castañeda, *J. Materials Sciences and Applications* 2 (2011) 1233-1242.
- [37] A. J.Nozik, *J. Phys. Rev. B* 6 (1972) 453–459.
- [38] J. Cernogora, R. Planel (*Annales de Physique*), 20C2, (1995).
- [39] André Moussa et Paul Ponsonnet, *Cours de physique: Optique*, Lyon, Desvignes, 1988.
- [40] H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada, *J.Thin Solid Films*, 27, (1993), 236.
- [41] J.F. Wager.*J. Science.* 300 (2003) 1245–1246.
- [42] P. Prathap, Y.P.V. Subbaiah, M. Devika, K.T. R. Reddy. *Materials Chemistry and Physics* 100 (2006) 375–379.
- [43] P. Prathap, Y.P.V. Subbaiah, M. Devika, K.T. R. Reddy. *Materials Chemistry and Physics* 100 (2006) 375–379.
- [44] D.O.Scanlon, G.W. Watson. *Chem. Mater.* 21, (2009) 5435-5442.

- [45] [http://www.unilim.fr/theses/2003/sciences/2003limo0056/these\\_notes.html](http://www.unilim.fr/theses/2003/sciences/2003limo0056/these_notes.html).
- [46] F.Ynineb, Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs.
- [47] A. Martinson, D. Ginley. *J. of Young Investigators*. 10 (2004).
- [48] E.Bobeico, F.Varsano, C.Minarini, F.Roca. *Thin Solid Films*. 444 (2003)70–74.
- [49] Z. Yuan, X. Zhu, X. Wang, X. Cai, B. Zhang, D. Qiu, H. Wu. *J.Thin Solid Films*. 519 (2011) 3254–3258.
- [50] T. Minami. *MRS Bulletin*. 25 (2000) 38–44.
- [51] M. Lalanne. Thèse de Doctorat:Etude de phases delafossite  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  vers de nouveaux.
- [52] A.N. Banerjee, K.K. Chattopadhyay. *J.Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 105 (2005) 50-52.
- [53] T. Nishimori, K. Nakano, H. Sakamoto. *J. Applied Physics Letters*. 71 (1997) 945-947.
- [54] T. Yamamoto, H.K. Yoshida. 11th. Int. Conference on Ternary and Multinary Compounds, ICTMC–11, 152, 37–40, IOP Publishing Ltd., Bristol, U. K, (1998).
- [55] T. Yamamoto, H.K. Yoshida. *Japanese J of Applied Physics*, 38, (1999), 166-169.
- [56] D. R. Kammler. 195th. Meeting of the Electrochemical Society, Pennington; NJ. 1999.
- [57] F.A. Benko, F.P. Koffyberg. *J. Phys. Chem. Solids*, 45 (1984) 57.
- [58] H. Mathieu, *Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques "*, Edition Masson, Paris1990.
- [59] M.Glicksman. *Physics of semiconductor Devices*. 166 (1969) 1135.
- [60] M.C. Friedel, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 77 (1873) 211.
- [61] J. Wisniak, Charles Friedel, *Educ. Química*, 20, (2009), 447–455.
- [62] A.F. Rogers. *Am. J. Sci.* 35 (1913) 290-294.
- [63] A.F. Rogers.*Am. Mineral.* 6 (1922) 102.
- [64] W. Soller, A.J. Thomson, *Phys. Rev.* 47 (1935) 644.
- [65] A. Pabst. *Am. Mineral.* 31 (1946) 539.
- [66] P. Dordor, J.P. Chaminade, A. Wichainchai, E. Marquestaut, J.P. Doumerc, M. Pouchard, P. Hagemmuller . *J. Solid State Chem.* (1988), 75, 105–112.
- [67] H. Kawazoe, M.Yasukawa, H. Hyodo, M.Kurita, H. Yanagi. *Nature*, 389, (1997), 939–942.

- [68] A.P. Mackenzie. *Rep. Prog. Phys.*, 80, (2017), 032501–032519.
- [69] A.N.Banerjee, K.K. Chattopadhyay. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, 50, (2005) 52–105.
- [70] S. Sheng, G.Fang, C.Li, S.Xu, X.Zhao. *Status Solidi A*, 203,( 2006), 1891–1900.
- [71] P.D.C.King, T.D.Veal. *J. Phys. Condens. Matter*, 23, (2011), 334214.
- [72] J.P. Doumerc, A. Wichainchai, A. Ammar, M. Pouchard, P. Hagenmuller. *Mat. Res. Bull.* 21 (1986) 745-751.
- [73] J.P. Doumerc, M. Pouchard, P. Hagenmuller, M. Elazhari, A. Ammar, M. Elaati. *Mat. Res. Bull.* 27 (1992) 39-43.
- [74] R.D. Shannon, D.B. Rogers, C.T. Prewitt. *Inorg. Chem.* 10, (1971), 713-718.
- [75] D.B. Rogers, R.D. Shannon, C.T. Prewitt, J.L. Gillson. *Inorg. Chem.*10 (1971) 723-727.
- [76] F.A. Benko, F.P. Koffyberg. *Can. J. Phys.* 63 (1985) 1306.
- [77] F.A. Benko, F.P. Koffyberg. *J. Phys. Chem. Solids.* 48 (1987) 431.
- [78] M.Yu, G.Natu, Z.Ji, Y.Wu. *J. Phys. Chem. Lett.*, 3, (2012), 1074–1078.
- [79] G.J. Chae. *J. Appl. Phys.*, 40, (2001), 1282–1286.
- [80] C.G. Granqvist, A. Azens, A. Hjelm, L. Kullman, G.A. Niklasson, D. Ronnow, M.S. Mattsson, M. Veszele, G. Vaiva. *Sol. Energy*, 63, (1998), 199–276.
- [81] P.F. Carcia, R.D. Shannon, P.E. Bierstedt, R.B. Flippen. *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 197.
- [82] S. Ouyang, N. Kikugawa, D. Chen, Z.G. Zou, J.H. Ye. *J. Phys. Chem.* 113 (2009) 1560.
- [83] H. Yagi, W.S. Seo, K. Koumoto. *Key Engineering Materials.* 181 (2000) 63-68.
- [84] Y. Ono, K. Satoh, T. Nozaki, T. Kajitani, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46, (2007), 1071-1075.
- [85] A. Jacob, C. Parent, C. Boutineaud, G. Le Flem, J.P. Doumerc, A. Ammar, M. Elazhari, M. Elaati, *Solid State Commun.* 103 (1997) 529-532.
- [86] H. Takahashi, Y. Motegi, R. Tsuchigane, M. Hasegawa. *J. Magn. Magn. Mater.* 272 (2004) 216-217.
- [87] T. Okuda, T. Onoe, Y. Beppu, N. Terada, T. Doi, S. Miyasaka, Y. Tokura. *J. Magn. Magn. Mater.*, 310, (2007), 890-892.
- [88] A.K.Diaz-Garcia, T.Lana-Villarreal, R. Gomez. *J. Mater. Chem. A*, 3, (2015), 19683–19687.

- [89] K. Gurunathan, J.O. Baeg, S.M. Lee, E.Subramanian, S.J.Moon, K.J. Kong. *Catal. Commun*, 9, (2008),395–402.
- [90] R. Kykyneshi, B.C. Nielsen, J.Tate, J.Li, A.W. J. *Appl. Phys*, 96, (2004),6188–6194.
- [91] N. Mazumder, D. Sen, U.K. Ghorai, R. Roy, S. Saha, N.S.Das, K.K. Chattopadhyay. *J. Phys. Chem. Lett*, 4, (2013), 3539–3543.
- [92] X. Qiu, M. Liu, K. Sunada, M. Miyauchi, K.Hashimoto. *Commun*, 48, (2012), 7365–7367.
- [93] Y.Dong, C.Cao, Y.S. Chui, J.A. *Chem. Commun*, 50, (2014),10151–10154.
- [94] J. Patzsch, I. alog, P. Krau, C.W.Lehmann, J. Schneider. *J. Synthesis*; 4, (2014), 15348–15355.
- [95] T. Omata, H. Nagatani, I. Suzuki, M. Kita, H. Yanagi, N. A Ohashi. *J. Am. Chem. Soc*, 136, (2014),3378–3381.
- [96] M.A. Marquardt, N.A. Ashmore, D.P. Cann. *Thin Solid Films*, (2006), 496, 146–156.
- [97] R. E. Walstedt, R. J. Cava, R. F. Bell, J. J. Krajewski, W. F. Peck. *Phys. Rev. B*, 49, (1994), 12369–12372.
- [98] L. F. Mattheiss. *Phys. Rev. B*, 48, (1993), 18300–18303.
- [99] T. F. T. Cerqueira, S. Lin, M. Amsler, S. Goedecker, S. Botti, M. a. L.Marques. *Chem. Mater*, 27, (2015), 4562–4573.
- [100] W. Von Stahlin,R. H.Oswald. *Revue de chimie inorg et générale*. 373 (1970) 69-72.
- [101] I. S. Barthelemy. [physics.class-ph]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2018.
- [102] J.R.Monnier, M.J. Hanrahan, G. J.Apai .*Catalysis* 92 (1985) 119-126.
- [103] L.Carreiro, Y.T.Qian, R.Kershaw, K.Dwight, A.Wold. *Mater. Res. Bull.* 20, (1985), 619.
- [104] O. Ray, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* 8276, (1988), 745, 757.
- [105] H. Kawazoe, M.Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H.Hoson. *Nature*, 389, (1997), 939–942.
- [106] T. Yamamoto, H.K. Yoshida. *Journal of Crystal Growth*. 189 (1998) 532-536.
- [107] A. Wichainchai, P. Dordor, J. P. Doumerc, E. Marquestaut, M. Pouchard, P. Hagemuller. *J.Solid State Chem.* 74, (1988), 126-131.

- [108] Y. Shin, J.P. Doumerc, P. Dordon, Hagenmuller. *J.Solid State Chem.*107, (1993), 194-200.
- [109] R. Seshadri, C. Felser, K. Thieme, W. Tremel. *Chem.Mater.*10, (1998),2189-2196.
- [110] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M.Kurita. *Nature*, 389, (1997), 939-942.
- [111] A. Banerjee, K. Chattopadhyay. *Transparent Nanoelectronics*, 109, (2008),41-68.
- [112] W. C.Sheets, E. Mugnier, A. Barnabé. *J. Chemistry of Materials*, 18, (2006) 7-20.
- [113] B. V Beznosikov, K. S. Aleksandrov. *Journal of Structural Chemistry* 50, (2009), 102-107.
- [114] T. Ishiguro, A. Kitazawa, N.Mizutani. *Journal of Solid State Chemistry* 40, (1981), 170-174.
- [115] B. U. Köhler, M. Jansen. *Journal of Crystalline Materials*, 165, (1983), 313-314.
- [116] H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono. *MRS Bulletin* , 25, (2000), 28-36.
- [117] O.Porat, I. Riess. *Solid State Ionics* 81, (1995), 29.

# ***CHAPITRE II***

## ***Théorie et Méthodes de calculs***

***‘La beauté des actions provient de la beauté des états d'âme (hâl), et la beauté des états d'âme vient de la confirmation dans les stations (maqâmât) où descendent sur les cœurs les faveurs divines***

***Les Sagesse d'Ibn'Atâ Allah al Sakandarî***

**كتاب حكم ابن عطاء الله السكندري**

## II.1 Théorie Fonctionnelle de la densité (DFT)

### II.1.1 Introduction

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte (équation à plusieurs corps) qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce "problème à plusieurs corps" en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger. 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.

### II.1.2 Équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la physique quantique, comme la loi de Newton en physique classique. On la retrouve pour décrire des phénomènes assez variés que ce soit dans l'optique quantique (laser), la physique atomique (supraconductivité, condensation de Bose-Einstein), la technologie électronique (semi-conducteurs, transistors, mémoires), la physique des plasmas, l'astrophysique, la microscopie électronique, la neutronique, la chimie ou encore la biologie, ...etc.

De point de vue mathématique, l'équation de Schrödinger apparaît comme un problème à part, assez délicat, puisqu'elle possède à la fois des aspects paraboliques et hyperboliques [1]. L'équation de Schrödinger a été proposée de façon inductive par Schrödinger en 1926, un peu après la Mécanique des Matrices de Heisenberg (1925). Elle s'est développée d'abord dans le but de décrire les atomes constitués d'une seule particule située dans un certain champ de force (l'électron au sein de l'atome d'hydrogène, par exemple). L'équation de Schrödinger fait intervenir une fonction  $\Psi(\vec{r}, t)$  à valeurs complexes, appelée fonction d'onde. Cette fonction satisfait:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}, t) \quad (5)$$

Où:

- $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05457 \cdot 10^{-34} \text{Js}$ .
- $i$ : désigne le nombre imaginaire pur fondamental,
- $\vec{r}$ : le rayon-vecteur repérant la particule dans l'espace.
- $V(\vec{r})$ : l'énergie potentielle de la particule au point  $r$ .
- $\vec{\nabla}$ : le vecteur gradient dont les trois composantes sont:  $(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})$ .
- $m$ : la masse de la particule.

Ceci étant admis, il apparaît que la Mécanique Quantique n'est formulable que pour des forces dérivant d'un potentiel; des lors, admettre que cette théorie s'applique à toute la Physique à l'échelle atomique ou subatomique, c'est admettre que toutes les interactions fondamentales dérivent d'un potentiel, au sens usuel ou en un sens généralisé.

La validité de cette équation se mesure par la confrontation entre les résultats théoriques qu'elle engendre et les observations expérimentales. Ses succès sont immenses, à ce jour, aucune expérience ne permet de mettre en doute la théorie dont l'équation (5) [2].

L'énergie interne  $E$  peut être calculée par la résolution de l'équation de Schrödinger sous sa forme simplifiée:

$$E\Psi = \hat{H}\Psi \quad (6)$$

Où  $\hat{H}$  est l'opérateur d'Hamilton,  $E$  l'énergie du système et  $\Psi$  la fonction d'onde totale du système. Pour un système composé de  $N$  ions de  $\vec{R}_j$  coordonnées de charge  $Z$ , de masse  $M$  et de  $n$  électrons de  $\vec{r}_i$  coordonnées et de masse  $m$ , l'Hamiltonienne s'écrit:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2M_i} + \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m} + \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \quad (7)$$

Les deux premiers termes représentent les énergies cinétiques respectivement des ions et des électrons et que les termes suivants désignent les énergies potentielles d'interaction coulombienne électron-électron ( $v_{e-e}$ ) ion – ion ( $v_{N-N}$ ) et électron-ion ( $v_{e-N}$ ) respectivement.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors:

$$\left[ \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2M_i} + \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m} + \sum v_{e-e} + \sum v_{N-N} + \sum v_{e-N} \right] \Psi(\vec{x}, \vec{R}) = E \Psi(\vec{x}, \vec{R}) \quad (9)$$

Où  $x = (\vec{r}, \sigma)$  désignent l'ensemble des coordonnées orbitales et des spins des électrons et  $\Psi(\vec{x}, \vec{R})$  la fonction d'onde électrons/ions.

L'équation (9) permettant de calculer l'énergie interne du système constitue un problème à  $(N + n)$  corps. Sa résolution n'est possible analytiquement que pour un système à deux corps et n'est réalisable numériquement pour un nombre très restreint de particules (en considérant les moyens de calcul actuels). La suite de ce paragraphe aura donc pour objet de présenter les approximations raisonnables permettant la résolution de ce problème.

### II.1.3 Approximation de Born-Oppenheimer

La masse des ions étant quelques milliers de fois plus importante que celle des électrons, ces derniers se déplacent beaucoup plus rapidement que les premiers. Les échelles de temps fixées par le déplacement des électrons sont donc bien plus petites que celles fixées par le mouvement des ions. Une première approximation consiste alors à découpler le mouvement des électrons de celui des ions (les électrons relaxent instantanément dans leur état d'énergie minimal après le déplacement d'un ion). La fonction d'onde  $\Psi(\vec{x}, \vec{R})$  peut alors s'écrire de la manière suivante:

$$\Psi(\vec{x}, \vec{R}) = \Psi(\vec{x}, \vec{R}) \chi(\vec{R}) \quad (10)$$

Où  $\Psi(\vec{x}, \vec{R})$  est la fonction d'onde électronique et  $\chi(\vec{R})$ , celle des ions.

L'approximation de Born-Oppenheimer permet alors de réévaluer ce problème de mécanique quantique en considérant les noyaux des atomes fixes dont les positions déterminent la fonction d'onde électronique  $\Psi(\vec{x}, \vec{R})$  de l'état fondamental. Cela revient donc à calculer l'énergie en résolvant l'équation de Schrödinger électronique:

$$\left[ \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m} + \sum_{i>j} v_{e-e}(\vec{r}) - \sum_{i,I} v_{e-N}(\vec{x}, \vec{R}) \right] \Psi(\vec{x}, \vec{R}) = \varepsilon_n(\vec{R}) \Psi(\vec{x}, \vec{R}) \quad (11)$$

Les solutions de l'équation (11) représentent les énergies  $\varepsilon_n$  des états électroniques  $n$ . Ces dernières dépendent des positions  $\vec{R}$  des ions (ici considérées comme des

paramètres extérieurs) et pour une configuration atomique donnée, les électrons sont censés se trouver dans leur état fondamental qui correspond à l'énergie  $\varepsilon_0$  du système (approximation adiabatique).

Cette approximation permet de réduire le problème à  $(N + n)$  corps à un problème à  $n$  électrons. Néanmoins sa taille demeure trop importante pour qu'il puisse être résolu. Les approximations que nous allons maintenant présenter concernent la résolution de l'équation de Schrödinger électronique.

### II.1.4 Approximations de Hartree et de Hartree-Fock

Historiquement, la méthode de résolution proposée par Hartree est à l'origine des méthodes plus récentes utilisées surtout en chimie du solide.

Les écoles « Hartree » et « Hartree-Fock », même si elles conduisent formellement à des équations similaires à celle de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité, reposent sur une vision différente. Dans Hartree-Fock, l'élément central est la fonction d'onde mono-électronique.

L'approximation introduite consiste à écrire la fonction d'onde électronique comme le produit des fonctions d'onde mono-électronique

$$\Psi = \Phi_1 \Phi_2 \Phi_3 \dots \dots \Phi_n = \prod_{i=1}^n \Phi_i \quad (12)$$

Il faut noter que cette forme de la fonction d'onde électronique serait exacte pour un système d'électrons indépendants (d'un point de vue statistique). L'équation (11) est alors transformée en un système d'équations monoélectronique:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{e-N}(\vec{r}, \vec{R}) + v_{e-e}(\vec{r}) \right] \Phi_i(x, \vec{R}) = \varepsilon_i(\vec{R}) \Phi_i(x, \vec{R}) \quad (13)$$

$v_{e-e} = v_H = \int \frac{|\phi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3 r' = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3 r'$  est le potentiel associé à l'interaction coulombienne avec les autres électrons du gaz (également appelé "potentiel de Hartree") et  $v_{e-N}$  celui avec les ions.

Le fait d'écrire une relation telle que ( l'équation 13) va à l'encontre du principe d'exclusion de Pauli et si l'on essaie de calculer la probabilité de trouver deux électrons à la même position en même temps, on la trouvera non nulle. La méthode de Hartree-Fock introduit alors ces effets quantiques désignés sous la nomenclature "échange".

Dans cette méthode, la fonction d'onde  $\Psi$  peut être écrite comme un déterminant de Slater:

$$\Psi_{1,n}(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_1(x_2) & \dots & \phi_1(x_n) \\ \phi_2(x_1) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_2(x_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(x_1) & \phi_n(x_2) & \dots & \phi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (14)$$

Cette façon d'exprimer la fonction d'onde d'un système à  $n$  électrons à partir des fonctions d'onde mono-électroniques satisfait le principe d'exclusion de Pauli car  $\psi$  est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. L'équation (11) est, dans ce cas, remplacée par un système d'équations de Hartree-Fock:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{e-N}(\vec{r}, \vec{R}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3 r' \right] \phi_i(\vec{r}) - \sum_{i \neq j} \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int \frac{\phi_j^*(\vec{r}')\phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3 r' \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon \phi_i(\vec{r}) \quad (15)$$

Alors que la méthode de Hartree ne tient pas compte de l'impossibilité pour deux électrons de même spin d'être dans le même état quantique, la méthode de Hartree-Fock permet de combler cette lacune en introduisant un terme d'échange (dernier terme de l'équation (15)). Chaque électron a alors tendance à s'entourer d'un trou d'électrons et cette répulsion diminue l'énergie du système. La différence entre l'énergie de l'état fondamental du système déterminée à partir de l'équation (13) et celle déterminée à partir de l'équation (15) est l'énergie d'échange.

Rappelons que les interactions électrons-électrons sont décrites, dans le modèle, comme les interactions de chaque électron avec un champ moyen dû aux autres électrons. Ceci n'intègre pas la forte corrélation qui existe entre deux électrons de spins opposés et qui les tient à distance l'un de l'autre. La différence entre l'énergie de l'état fondamental vraie et celle déterminée à partir de l'équation (15) est l'énergie de corrélation. Un traitement "post Hartree-Fock" permet de combler le manque de corrélation en raffinant le modèle par une combinaison linéaire de déterminants de Slater pour décrire la fonction d'onde polyélectronique.

La méthode de Hartree-Fock devient rapidement très coûteuse numériquement lorsque le nombre d'électrons augmente. Les différents termes intervenant dans la résolution de l'équation de Schrödinger électronique (énergie cinétique d'un système d'électrons n'interagissant pas, potentiel de Hartree, échange et corrélations) ont été introduits par la méthode de Hartree-Fock. Ils seront repris dans la Théorie de la Fonctionnelle de Densité qui est moins coûteuse.

### II.1.5 Théorie de la Fonctionnelle de Densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT pour "Density Functional Theory", fut introduite au milieu des années soixante par Hohenberg et Kohn [3], Kohn et Sham [4]. La contribution de Walter Kohn par le biais de la théorie de la fonctionnelle de la densité dans l'explication des propriétés électroniques, en particulier en physique de la matière condensée, a été récompensée par le prix Nobel de chimie en 1998. Cette théorie permet en effet une application efficace des principes de base de la mécanique quantique dans des codes de calculs numériques dits *ab-initio* pour déterminer les propriétés électroniques des groupements atomiques. La structure électronique est fondamentale car elle détermine directement ou indirectement l'ensemble des propriétés d'un groupement d'atomes, en particulier l'énergie de son état fondamental.

Le but de ce chapitre est d'introduire le plus simplement possible une méthode de calcul de l'énergie de l'état fondamental d'un solide cristallin par application de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

La théorie de fonctionnelle de la densité établi par Hohenberg et Kohn 1964 [3,5] est améliorée en 1965 par Kohn et Sham [6], son but principal est la modélisation de l'interaction électron-électron, elle décrit le comportement des électrons fortement liées en présence du champ électrostatique des ions. Ainsi l'électron se trouve plongé dans un potentiel effectif non local.

Dans la DFT, l'énergie totale est décomposée en trois contributions: l'énergie cinétique, l'énergie de coulomb due aux interactions électronique entre toutes les particules chargées du système, et le terme d'échange et 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 les électrons sont considérés comme des densités électroniques construites à partir des fonctions d'onde d'un électron (LDA) [7, 8]. 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) [7]. 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 interatomique, l'approche qui donne de bons résultats, c'est celle de Hartree-Fock, et qui décrit les interactions d'échange et de corrélation par des orbitales moléculaires (OM), ces orbitales sont larges et étendues au-delà de la distance interatomique, mais si ces interactions sont de nature à courte portée, par rapport à la distance interatomique, l'approximation de la densité locale est appropriée, parce que les orbitales moléculaires convergent très légèrement. Plusieurs travaux effectués en utilisant la LDA [9-11], ont montré que cette approche donne de bons résultats et fournit de meilleures informations sur les propriétés des métaux et les composés de métaux de transition.

$$E_0 = [\phi_0 | H | \phi_0] \quad (16)$$

$$E_0 = \int [T_e + V_{ee} + V_{ext}] \rho_0 d^3 r_\alpha \quad (17)$$

Il est donc possible d'exprimer l'énergie comme une simple fonctionnelle de  $V_{ext}(r, R)$ . En laissant tomber les indices zéro, la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn est définie par:

$$E_{V_{ext}} = F[\rho] + \int \rho(r) V_{ext} dr \quad (18)$$

La DFT permet de reformuler le problème, pas de le résoudre. Il faut donc procéder à d'autres approximations sur  $F[\rho]$ .

### II.1.5.1 Début de la théorie de la fonctionnelle de densité

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [12], et Fermi [13]. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé en leitmotif depuis les premières approches de la structure électronique de la matière, mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théories de Kohn et Sham [4]. Notons qu'il est attractive d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que de trois coordonnées spatiales ou à la limite de six coordonnées si l'on considère deux populations de spin ( $\uparrow$  et  $\downarrow$ ) pour décrire les systèmes magnétiques.

### II.1.5.2 Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité

Chaque état possède une énergie totale d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur qui est représentée comme une fonctionnelle de densité électronique  $\rho$  de l'état fondamental.

La première solution approchée de l'équation (19) est obtenue en 1928 par Hartree [14]:

$$H = T_e(p) + V_{ee}(r) + V_{ext}(r, R) \quad (19)$$

En faisant l'approximation que les électrons ne ressentent qu'un potentiel effectif moyen résultant de l'ensemble de leurs voisins, la fonction d'onde à N électrons  $\Psi(r_0, \dots, r_{n-1})$  est séparable en un produit de fonctions d'ondes à un seul électron  $\Psi_i(r_i)$  pour lesquelles le hamiltonien s'écrit:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + \Phi_i \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \Psi_i \quad (20)$$

Le terme  $\Phi_i$  étant le potentiel de Coulomb obtenu par l'équation de Poisson:

$$\nabla^2 \Phi_i = 4\pi^2 \sum_{j \neq i} |\Psi_j|^2 \quad (21)$$

En 1930 Fock [15] a montré que les solutions de ce hamiltonien écartent le principe d'exclusion de Pauli car il n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. Il a proposé d'y adjoindre un quatrième terme représentant le potentiel d'échange qui d'après Fock [15] s'écrit:

$$V_X \Phi_i(r) = \sum_{j \neq i} \int \frac{\Phi_j(r') \Phi_i^*(r') \Phi_j^*(r)}{|r-r'|} \delta_{s_i, s_j} d^3 r' \quad (22)$$

Où \* dénote un complexe conjugué. Cette méthode est assez approximative car outre l'approximation du champ moyen elle n'inclut aucun terme de corrélation électronique (explicité ci-après).

### II.1.6 Equations de Kohn et Sham

Kohn et Sham proposent une réécriture de  $F[\rho]$  en trois termes [4]:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] E_{XC}[\rho] \quad (23)$$

Où les deux premiers sont calculables et explicables par des approximations simples et le troisième contient tous les éléments compliqués et difficiles à évaluer.

$E_H$  ou énergie de Hartree est associée à l'auto-interaction de chaque électron est définie par:

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r') \rho(r)}{|r-r'|} d^3 r' d^3 r \quad (24)$$

$T_s$  est le terme cinétique d'un système fictif d'électrons non interagissant plongés dans un potentiel effectif qui est celui du système réel soit:

$$V_{\text{eff}} = (V_H + V_{\text{XC}} + V_{\text{ext}})[\rho(\mathbf{r})] \quad (25)$$

L'hamiltonien s'écrit:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \Phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (26)$$

La densité d'états s'écrivant alors:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\Phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (27)$$

Où  $f_i$  et  $\Phi_i$  sont respectivement le nombre d'occupation et la valeur propre associés à l'état  $\Phi_i$ .

Le terme dit d'échange et de corrélation  $E_{\text{XC}}$  est défini grâce au potentiel associé.

$$V_{\text{XC}} = \frac{\partial E_{\text{XC}}[\rho]}{\partial n(\mathbf{r})} \quad (28)$$

$$V_{\text{XC}} = (V_{\text{ee}} - V_H)[\rho] + (T - T_s)[\rho] \quad (29)$$

Il est le seul à ne pouvoir être traité exactement. Le terme «échange» provient de la nécessité pour un système contenant des fermions d'avoir des fonctions d'ondes antisymétriques vis-à-vis de l'échange de n'importe quelle paire de fermions de même nature (par exemple deux électrons).

Cette antisymétrie à son tour aboutit à une séparation spatiale entre fonctions d'ondes des électrons de même spin qui contribue à l'énergie du système. D'une manière générale, les fonctions d'ondes des électrons sont spatialement séparées à cause des interactions coulombiennes entre les électrons. L'énergie associée est dite de corrélation électronique. Les équations (20), (21) et (22) sont appelées équations de Kohn-Sham.

### II.1.7 Résolution de l'échange et de corrélation

Il existe deux approximations très courantes pour traiter le terme  $V_{\text{XC}}$ .

#### II.1.7.1 Approximation de la densité locale (LDA)

La première, proposée dès 1965 par Kohn et Sham [4] est celle de la densité locale (LDA). Elle consiste à considérer le terme de corrélation comme équivalent à celui d'un gaz d'électrons homogène. Le terme d'échange et corrélation est donc séparé en deux:

$$E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[\rho] = E_X[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_C[\rho(\mathbf{r})] d^3r \quad (30)$$

Où  $E_{XC}^{LDA}[\rho]$  est l'énergie d'échange exacte de Fock (équation (11)) et  $[\rho(r)]$  l'énergie de corrélation du gaz homogène d'électrons.

Une approximation un peu plus forte mais présentant l'avantage de la cohérence consiste à considérer tout le terme d'échange et corrélation comme celui d'un gaz homogène d'électrons d'où:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r)\epsilon_{XC}[\rho(r)]d^3r \quad (31)$$

Trouver la fonction  $[\rho(r)]$  n'est pas trivial. Ce travail fait l'objet de nombreuses études qui déterminent les valeurs de ce que l'on appelle la fonctionnelle d'échange et corrélation. Les premières évaluations précises ont été faites en 1980 par D. Ceperley et B.J. Alder [16], et par Hedin-lindqvist (1972) [17]. D'autres travaux tels [18] et [19] précisent, modifient ou corrigent légèrement ces valeurs. Mais les résultats obtenus en utilisant l'une ou l'autre fonctionnelle sont sensiblement équivalents.

### II.1.7.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation dite du gradient généralisé revient à considérer le terme d'échange et de corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité mais d'une manière plus générale comme une fonction de la densité et de sa variation locale. L'énergie s'écrit donc:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(r), \nabla_n(r)] d^3r \quad (32)$$

Cette fois encore, il existe de très nombreuses versions de f. Une telle approximation est a priori plus efficace pour des systèmes dans les quels la densité électronique varie fortement.

### II.1.7.3 Approximation de Ceperly et Alder

Dans cette approche, l'énergie d'échange  $\epsilon_X(\rho)$  est considérée comme étant l'énergie de Dirac, et l'énergie de corrélation  $\epsilon_C(\rho)$  est paramétrisée par Perdew et Zunger:

$$\epsilon_X(\rho) = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho \right)^{1/3} \quad (33)$$

Ce qui donne:

$$V_X = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (34)$$

Pour l'énergie  $\epsilon_C(\rho)$ , la condition qui doit être vérifié est:  $\left( \frac{4\pi}{3} \rho \right) r_s = 1$ , où  $r_s$  est le

paramètre de séparation inter électronique, Il y'à deux cas:

1/ Pour  $r_s < 1$

$$V_C = 0.031 \ln r_s - 0.0583 + 0.0013r_s \ln r_s - 0.0084r_s \quad (35)$$

2/ Pour  $r_s \geq 1$

$$V_C = -0.1423 \left[ \frac{1+1.2284\sqrt{r_s}+0.4445r_s}{(1+1.0529\sqrt{r_s}+0.3334)^2} \right] \quad (36)$$

#### II.1.7.4 Approximation de Hedin et Lunqvist:

Dans cette approximation, les deux termes sont déterminés comme suite:

$$\varepsilon_X(\rho) = \frac{-3e^2}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{\frac{1}{3}} = \frac{-3}{4\pi\alpha r_s} e^2 \quad (37)$$

Avec  $r_s$  est le paramètre d'un gaz d'électron qui vérifie la condition suivante:

$$\frac{4\pi}{3} (r_{sa\beta}) = \frac{1}{\rho} \quad (38)$$

Donc le potentiel d'échange devient alors:

$$V_X(r_s) = \varepsilon_X(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_X(r_s)}{dr_s} = \frac{4}{3} \varepsilon_X(r_s) \quad (39)$$

L'énergie de corrélation prend la forme suivante:

$$\varepsilon_C(r_s) = \frac{-ce^2}{2} [(1 + x^3)] \log \left( 1 + \frac{1}{x} \right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \quad (40)$$

Ou  $C = 0.045$  et  $x = \frac{r_s}{21}$

Le potentiel de corrélation est donné par:

$$V_C(r_s) = \varepsilon_C(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_C(r_s)}{dr_s} = \frac{-ce^2}{2} \log \left( 1 + \frac{1}{x} \right) \quad (41)$$

Malgré que l'approximation de la densité locale reste très efficace, mais dans certains cas on peut remarquer une sorte d'inefficacité. On note par exemple la sous-estimation du paramètre du réseau et la surestimation de module de compressibilité. Donc pour améliorer ces résultats, une nouvelle correction a été introduite par l'ajout du gradient de la densité, c'est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [20, 21].

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (42)$$

Donc, en gardant la même expression que la LDA, et on remplace le terme  $\varepsilon_{xc}$  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 paramètres Perdew et *et al.* [22], Singh *et al.* [21], Karling *et al.* [20]; Perdew *et al.* [23,24].

### II.1.8 Théorème de Khon et Hohnenberg:

Ce théorème montre qu'il y a une correspondance biunivoque entre l'état fondamental  $\Phi(r_1, r_2, \dots, r_n)$  et la densité locale de charge  $\rho(r)$  définie par:

$$\Phi(r) = \sum_j \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) |\Phi|^2 d\tau_0 \quad (43)$$

Il s'ensuit que la fonction d'onde est une fonctionnelle dépendant uniquement de  $\rho(r)$  et donc que  $E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$  également. Ainsi:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{e-i}[\rho] + E_H[\rho] + E_X[\rho] + E_{i-i}[\rho] \quad (44)$$

Ce théorème montre qu'il y a une correspondance biunivoque entre l'état fondamental. Où  $T$  est l'énergie cinétique,  $E_{e-i}$  le terme d'interaction électron-ion,  $E_X$  le terme d'échange d'origine purement quantique,  $E_H$  le terme d'interaction électronique classique et  $E_{i-i}$  le terme d'interaction ion-ion.

Si chaque fonctionnelle intervenant dans l'expression précédente est connue, nous pouvons alors calculer l'énergie fondamentale par la méthode variationnelle, c'est à dire en minimisant la fonctionnelle.

$$G[\rho] = E[\rho] - \mu \left( \int \Phi(r) d^3r - M \right) \quad (45)$$

Où nous avons introduit le multiplicateur de Lagrange  $\mu$  (potentiel chimique) pour tenir compte de la contrainte:

$$M = \int \Phi(r) d^3r \quad (46)$$

### II.1.9 La solution des équations de Kohn-Sham à une particule

Kohn et Sham; afin de contourner la difficulté à écrire les termes  $E_X$  et  $T$  comme des fonctionnelles de la densité  $\Phi(r)$ , vont introduire un système de particule équivalent, sans interaction, et dont l'état fondamental est caractérisée en tout point par la même forme:

$$H_S = \sum_j -\frac{1}{2\Delta_j} + V_{\text{eff}}(r_j) \quad (47)$$

Où nous avons fait apparaître le potentiel extérieur  $V_{\text{eff}}$

La fonction d'onde d'un tel système peut se mettre sous la forme du produit de  $N$  fonctions individuelle. Ces fonctions individuelles permettent de déterminer la densité électronique en tout point de l'espace. Les orbitales de Kohn-Sham sont décrites par:

$$\Phi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (48)$$

Où  $\phi_\alpha$  sont les fonctions de base, et les  $C_{i\alpha}$  sont les coefficients du développement.

La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution des équations de KS se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la [figure \(9\)](#).

Pour éliminer la fonctionnelle inconnue  $T_s(\rho)$ , on utilise les valeurs propres de la particule ionique:

$$E(\rho) = E_{ii}[\rho] + \sum \varepsilon_i + E_{XC}[\rho] - \int \rho(r) \left( V_{XC}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right) d^3r \quad (49)$$

La somme est calculée sur les orbitales occupées,  $\rho$ ,  $V_H$ ,  $V_{XC}$  sont données par l'équation séculaire:  $(H - \varepsilon_i S) = 0$  ( $H$  représente la matrice Hamiltonien et  $S$  la matrice de recouvrement).

### II.1.10 Self consistence dans les calculs de la (DFT)

La nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupée. Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} (1-\alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (50)$$

$i$  représente la  $i^{\text{ème}}$  itération,  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

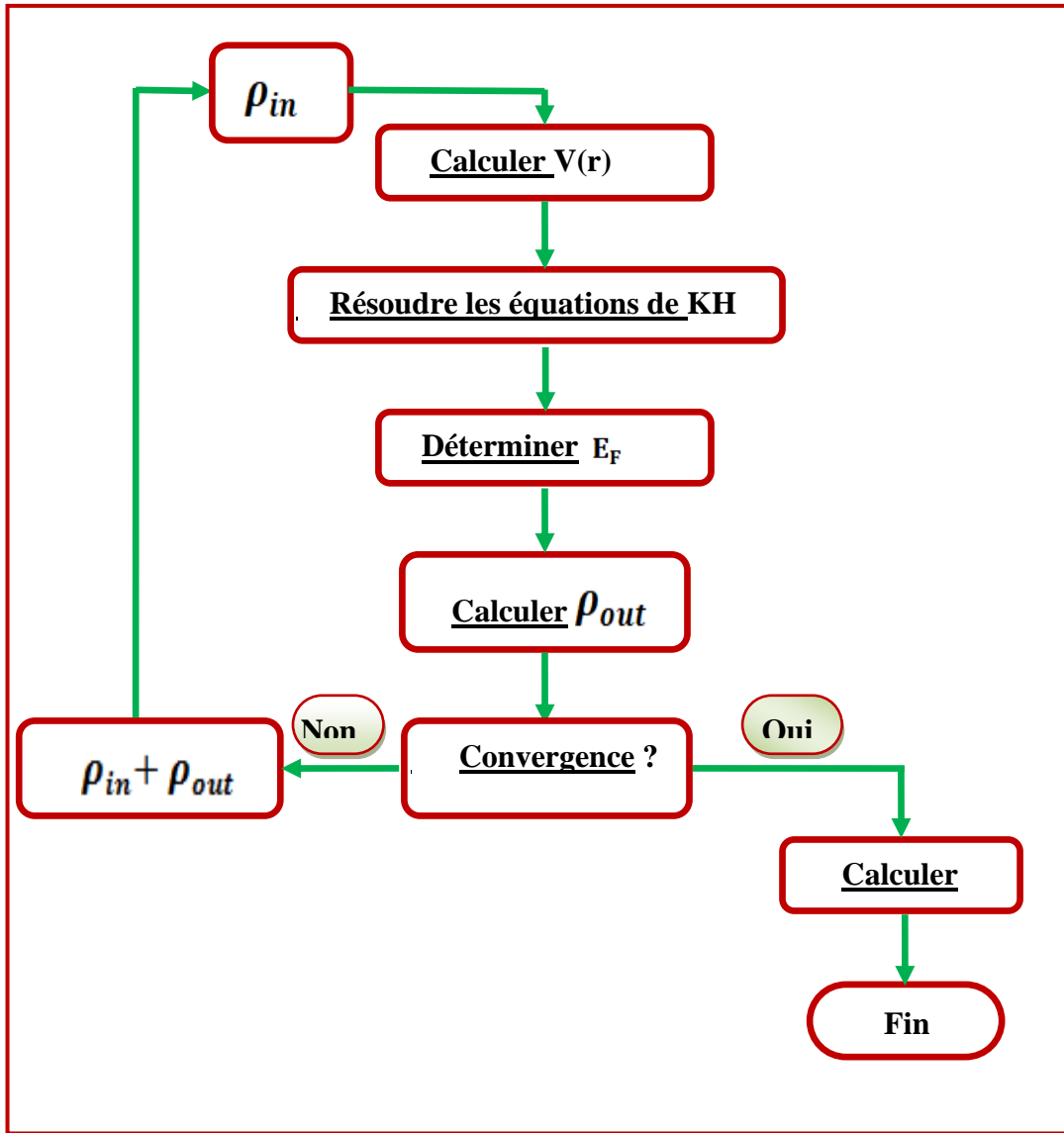


Figure 9: Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

## II.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées

### II.2.1 Introduction

Il y a plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois fondamentaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales:

Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs sollicitent des résultats expérimentaux.

Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitant à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.

Les méthodes *ab-initio* pour lesquelles les calculs requièrent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont évolué des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut mentionner trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [26,27] utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.

Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonales (OPW) [27,28] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [29]. La méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [30-32] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [33]: Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul.

### II.2.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [29, 33, 34]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

### II.2.2.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

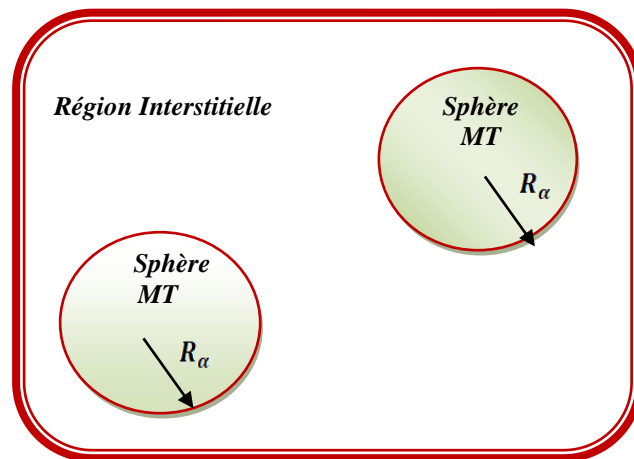
Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [34]. Il orienta en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham.

Dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux sortes de régions:

Des sphères (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons  $R_\alpha$ .

Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin » (MT) montrant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_\alpha$ . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. Il en résulte, 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 ondes planes dans la région interstitielle



**Figure 10:** Représentation de la partition de l'espace selon la méthode APW Région « Muffin-Tin », Région interstitielle.

Ainsi la fonction d'onde est de la forme:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (51)$$

Où:  $R_\alpha$  est le rayon de la sphère MT.

$\Omega$  est le volume de la cellule.

$C_G$  et  $A_{lm}$  sont 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:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (52)$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin.

$E_l$  est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (52) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [34] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante:

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (53)$$

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 (53) et en l'intégrant par parties. Slater prouve 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, lorsqu' $E_l$  est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins adéquate avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour maintenir 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  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont aussi exprimés par l'expression suivante:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (54)$$

L'origine est occupée au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont nommés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par  $G$  deviennent ainsi en accord avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ . Par suite, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Ceci explique que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est important 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 (54). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , 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'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [35] et par Andersen [33]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

### II.2.2.2 Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisés (LAPW)

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW (III.3) et la fonction  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  doit combler la condition suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (55)$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$  assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (56)$$

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l(r)$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles pareillement dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. Évidemment, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW formées d'une seule fonction radiale. Des lors, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée et de l'énergie  $E_l$ .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (57)$$

Où:  $O((E - E_l)^2)$  représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode 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 est impossible, on peut couramment diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification vis-à-vis la méthode APW. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l(r)$  sera différente de zéro. En conséquence, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kub *et al.* [36] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  sont les fonctions radiales et leurs dérivées  $(N-1)$  sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour  $N=2$  et  $E_{li}$  proche de  $E_{l2}$ , 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 [37,38] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de Cutoff des ondes planes.

### II.2.3 Rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ )

Les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales quelque soit l'état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est efficace que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$ , et, par conséquent, on prend le risque d'assimiler les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW demande un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas établir le calcul sans modifier  $E_l$ .

La solution optimale dans tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option est indisponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit opter un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut préciser que les divers  $E_l$  devraient être définis séparément les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales distinctes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être opté le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $l$ .

### II.2.4 Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [32]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [37,38] et les métaux de transition [39, 40]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

### II.2.5 Concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisés à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) (FP-LAPW) [41] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en

des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (58)$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme:

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (59)$$

### II.2.6 Code de calcul *Wien2k*

Dans ce mémoire, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, adaptée au code *Wien2k*. Ce code consiste en différents programmes indépendants [Figure \(11\)](#) qui sont liés par C.

**NN** Un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide 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 Brillouin.

**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 vérifié. 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.

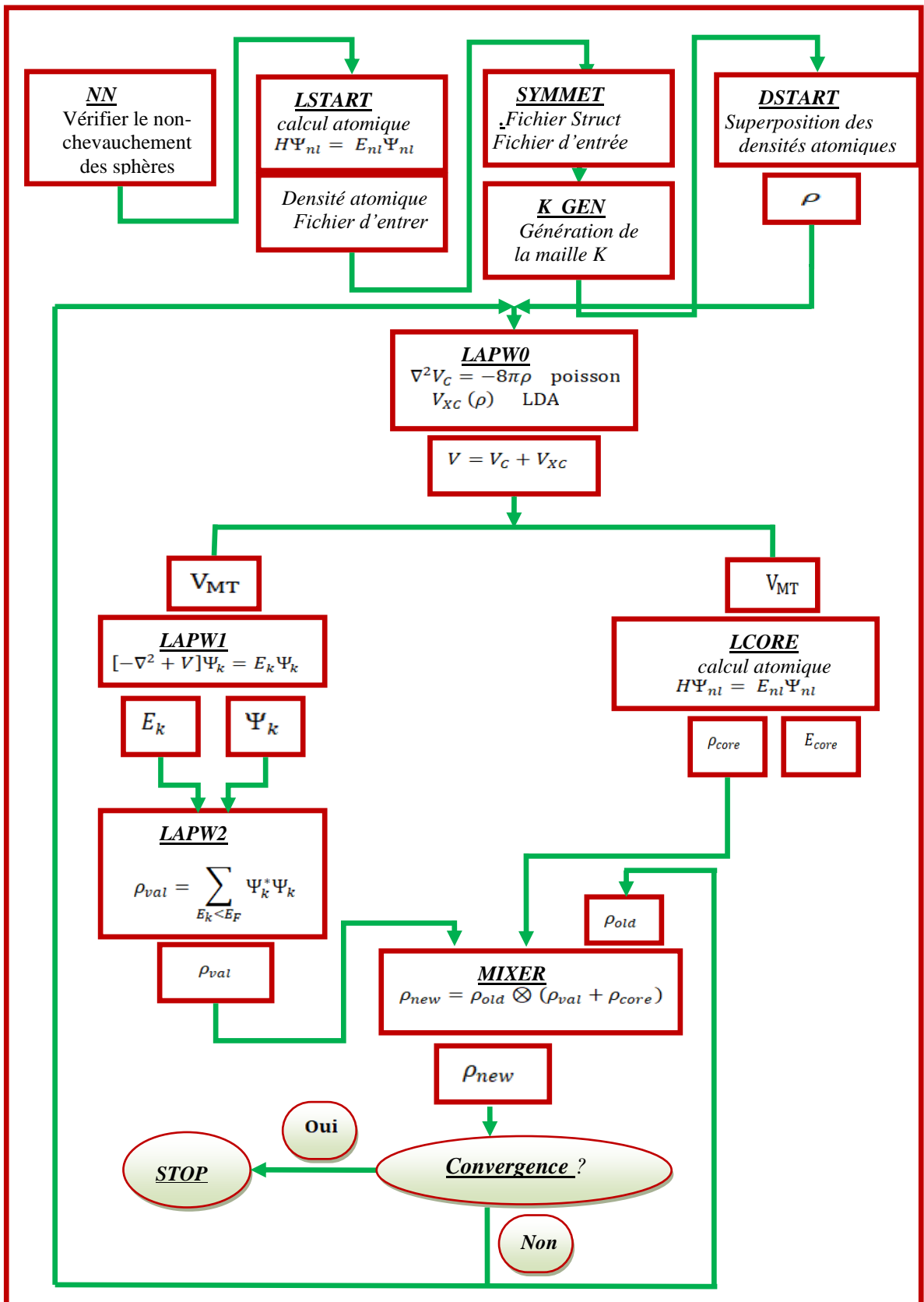


Figure 11: Structure du code Wien2k

## Références

- [1] T. Cazenave, Semi-linear Schrödinger equations.
- [2] E. Schrödinger, Mémoires sur la Mécanique Ondulatoire (J. Gabay, Paris, 1988).
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys Rev. 136, (1964), 864
- [4] W. Kohn, L.J. Sham. Phys Rev. 140, (1965). 1133
- [5] T.L. Loucks, "The Augmented Plane Wave Methode", Benjamin, New York, (1967).
- [6] E. Wimmer, H.Krakauer, M. Weinert, A.J. Freeman, Pyhs Rev B24, (1981) 864.
- [7] G. Ortiz, Phys. Rev. B45, (1992).
- [8] C. Bowen, G. Supiyama, B. J. Alder, Phys Rev. B50, (1994), 14838.
- [9] E.I Proynor, E. Pwiz, A. Vela, D.R. Salahud. Int. J. Quantum Chem. S 29, (1995), 61.
- [10] V. Ozolin, M. Korling. Phys. Rev. B48, (1993) 18304.
- [11] C. Filippi, D. J. Singh, C. Umringar, Phys. Rev. B10, (1994), 14947.
- [12] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, (1927), 542.
- [13] E. Fermi, Z. Phys Rev. (1951),53.
- [14] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc, 24, (1928), 89.
- [15] V. Fock. Zeitschrift für Physik, 61, (1930),126.
- [16] D.M. Ceperley, B.J. Alder. Physical Review Letters, 45(7), (1980), 566.
- [17] L. Hedin, B. I. Lundqvist. J. Phys. C4, (1980), 2064.
- [18] Perdew, J. Chevary, J.A. Vosko, S.H, Jacjkson, KA., Perderson, M.R., singh, D.J, F.Olhais, C. Phys. Rev. B46, (1992), 6671.
- [19] J.P. Perdew et A. Zunger. Physical Review B, 23(1981),5048.
- [20] M. Karling, J. Haglund. Phys. Rev. B45, (1992), 13293.
- [21] D.J Singh, J. Ashkenazi. Phys. Rev. B46, (1992), 11570.
- [22] J. Perdew, in electronic structure of solids 91, edited by. Zeische and H. Eschrig (Academic Verlag, Berlin).

- [23] J. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1992).
- [24] C. Kittel 'Introduction à la physique de l'état solide' John Wiley & Sons, 8<sup>ème</sup> édition.(2005).
- [25] H.J. Monkhorst, J.D. Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).
- [26] F. Bloch, Z. Phys. 52, (1928) 555.
- [27] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8, (1965).
- [28] C. Herring, Phys. Rev. 57, (1940), 1169.
- [29] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, (1937), 846.
- [30] J. Koringa, Physica 13, (1947), 392.
- [31] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, (1961), 1786.
- [32] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [33] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1 (1964) 35.
- [34] D.D. Koelling, G.O. Arbman, J. Phys. F 5, (1975), 2041.
- [35] T. Takeda, J. Kubler, J. Phys. F 5 (1979) 661.
- [36] D. Singh, Phys. Rev. B 43, (1991), 6388.
- [37] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, (1991), 7451.
- [38] S. Goedecker, K. Maschke, Phys. Rev. B 42, (1990), 8858.
- [39] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43 (1991) 1441.
- [40] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, (1992), 5849.

## *Chapitre III*

### *Étude comparative entre AgBO<sub>2</sub> et AgAlO<sub>2</sub>*

*“Si Allah a assigné la demeure dernière comme lieu où seront récompensés Ses serviteurs croyants, c'est parce que cette demeure (terrestre) n'est pas assez vaste pour contenir ce qu'Il veut leur donner ; Il a en effet pour eux une telle considération qu'Il refuse de les récompenser dans une demeure éphémère.*

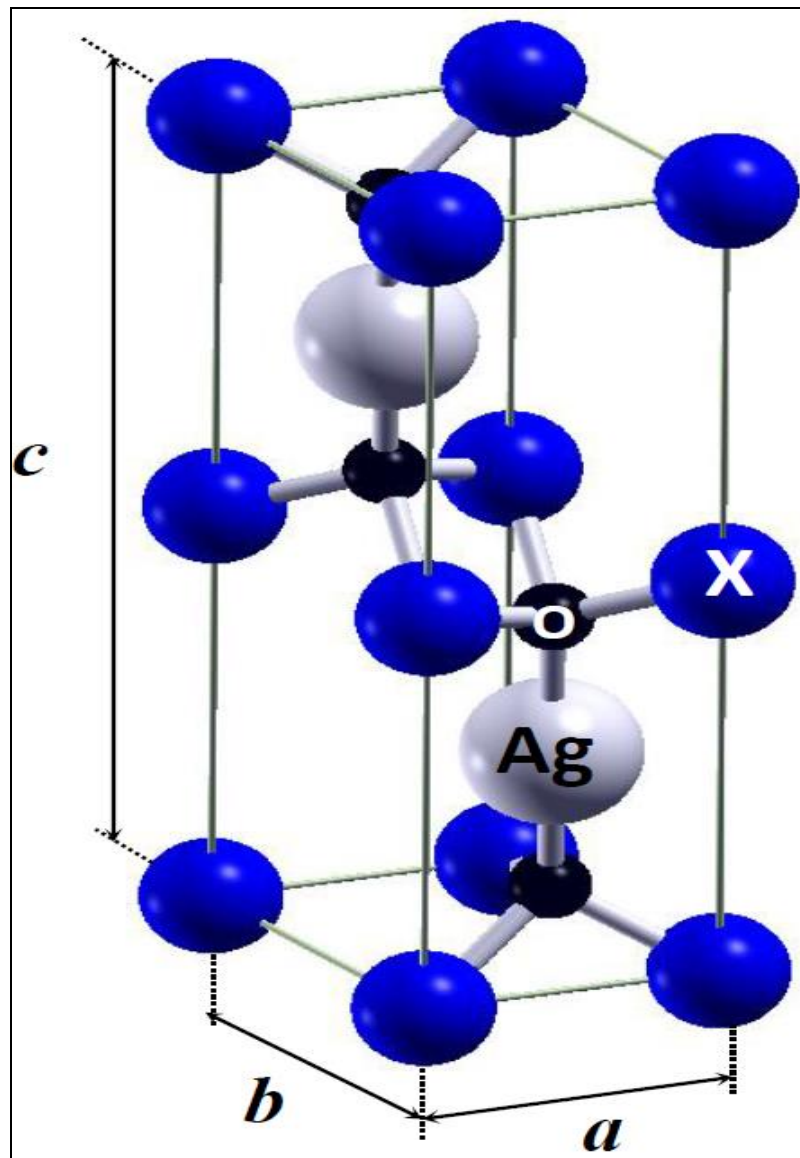
*Les Sagesse d'Ibn'Atâ Allah al Sakandarî*

كتاب حكم ابن عطاء الله السكندري

### III.1 Étude comparative *ab-initio* entre AgBO<sub>2</sub> et AgAlO<sub>2</sub>

#### III.1.1 Introduction:

Cette première partie du travail se concentre sur les propriétés structurales, optoélectroniques, thermoélectriques et thermodynamiques de AgBO<sub>2</sub>, car il a été à peine étudié selon les travaux publiés. Les propriétés de AgBO<sub>2</sub> sont comparées à celles de AgAlO<sub>2</sub> de la fessite au moyen de calculs *ab initio*.



**Figure 12:** Cellule unitaire de la structure hexagonale dans le groupe d'espace 194 ( $P6_3/mmc$ ) de AgXO<sub>2</sub> (X = B, Al).

### III.1.2 Méthodologie de calcul

Les calculs sur AgBO<sub>2</sub> et AgAlO<sub>2</sub> ont été effectués dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), telle que mise en œuvre dans le code *Wien2k* [1]. Une technique de calcul appelée onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FP-LAPW) a été utilisée avec l'approximation du gradient généralisée (GGA) de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE), le potentiel d'échange–corrélation PBE-GGA [2] décrit l'énergie d'échange et de corrélation pour les calculs des propriétés structurales. Les propriétés électroniques et optiques ont été calculées à l'aide du potentiel d'échange–corrélation modifié Becke-Johnson (TB-mBJ) de Tran et Blaha [3].

La méthode mBJ s'est révélée efficace pour améliorer l'écart de bande ( $E_g$ ) de plusieurs semi-conducteurs et isolants, comme l'ont montré Tran et Blaha [3]. Le potentiel mBJ a été appliqué à tous les électrons pour prédire les meilleures valeurs d'écart de bande pour les systèmes à des états  $d$ . Les fonctions d'ondes ont été développées sur la base des harmoniques sphériques dans les sphères non chevauchantes entourant les sites atomiques (approximation muffin-tin) et les ondes planes dans l'espace restant de la cellule unitaire (région interstitielle). Le nombre quantique orbital  $l$  dans la sphère atomique était limité à  $l_{\max}=10$  pour la dérivation de la fonction d'onde. Le plus grand vecteur de charge ( $G_{\max}$ ) a été limitée à 12. L'énergie de coupure a été réglée à (-7 Ry) pour séparer les états centraux des états de valence. La taille k-mesh (k-maille élémentaire) dans la première zone Brillouin a été choisie pour être respectivement 300 et 1000 k-points pour les calculs des propriétés électroniques et optiques. Le paramètre de convergence  $R_{\text{MT}} \cdot K_{\max}$  qui contrôle la taille de la base définie dans le calcul a été choisi égal à 8 ( $K_{\max}$  est le module du plus grand vecteur  $K$  du réseau réciproque et  $R_{\text{MT}}$  est le rayon moyen des sphères muffin-tin sachant que les valeurs du rayon muffin-tin des atomes Al, Ag, B et O ont été choisies respectivement égales à 1,86; 1,75; 1,65 et 1,62 unités atomiques (a.u). Pour les systèmes étudiés, les propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction ont été calculées. Les propriétés thermoélectriques ont été calculées à l'aide de la théorie semi-classique de transport de Boltzmann dans le cadre de l'approximation du temps de relaxation constant et de l'approche à bande rigide telle que mise en œuvre dans le code de Boltztrap [4-7].

Le calcul de ces propriétés de transport, y compris le coefficient de Seebeck  $S$ , la conductivité électrique  $\sigma$ , la conductivité thermique  $\kappa$  et le chiffre sans dimension de

figure de mérite ZT, nécessite un maillage k-point très dense avec au moins 50000 k-points. Tous les résultats des porteurs de charges sans dopage ont été obtenus pour une concentration de transporteur de  $n=10^{22}$  cm<sup>-3</sup> de 300 à 800 K. Le modèle Debye quasi harmonique [8,9] dans le programme Gibbs a été appliqué pour calculer les propriétés thermodynamiques AgBO<sub>2</sub> et AgAlO<sub>2</sub> comme le module de compressibilité  $B_0$ , la température de Debye  $\theta_D$ , l'entropie et le coefficient d'expansion  $\alpha$ .

### III.1.3 Résultats et discussions

#### III.1.3.1 Propriétés structurales

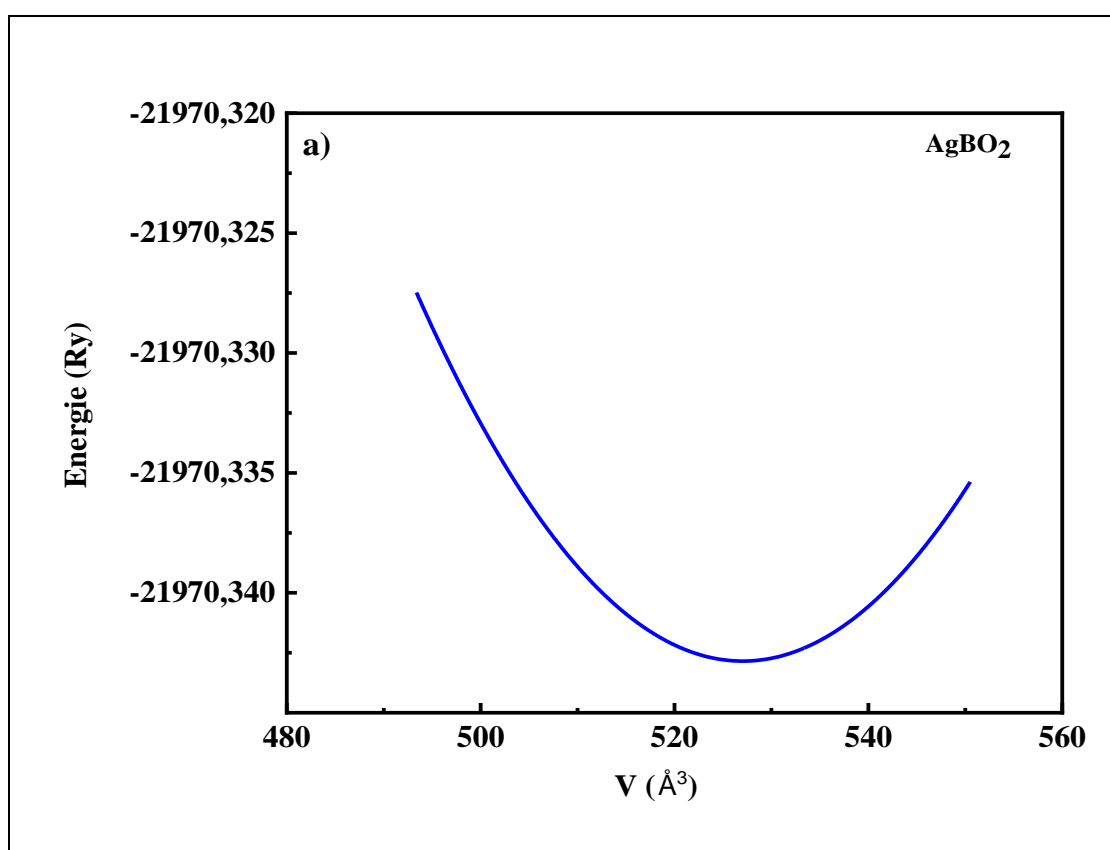
L'étude des composés AgBO<sub>2</sub> et AgAlO<sub>2</sub> a été réalisée dans le polytype 2H de symétrie hexagonale [10], avec le groupe spatial (P6<sub>3</sub>/mmc (N°194)). La structure cristalline utilisée est décrite sur les paramètres des cellules  $a$  et  $c$ . La structure est composée de couches Ag légèrement déformées et séparées par des chaînes BO<sub>2</sub> (AlO<sub>2</sub>) et l'atome trivalent B (Al) est lié à trois oxygène dans lequel deux d'entre eux sont liés à deux atomes B (Al) adjacents (Figure 12). Dans la cellule de l'unité hexagonale, les atomes Ag, B (Al) et O occupent les positions 2d (1/3; 2/3; 1/4), 2a (0; 0; 0), et 4f (1/3; 2/3;  $u$ ) et (1/3; 2/3,  $-u$ ) de Wyckoff respectivement. Alors que les positions d'atomes Ag, B et Al sont fixées par symétrie, les positions d'atomes O sont déterminées par le paramètre interne ( $u$ ).

Dans un premier temps, nous avons optimisé les paramètres du réseau en appliquant l'équation d'état de Birch Murnaghan [11] à la constante de réseau d'équilibre obtenue: la constante de réseau  $a$  (Å), le module de compressibilité  $B$  (GPa) et son dérivé de pression  $B'$ . Le volume optimisé correspondant à l'énergie minimale (Figure 13) a été pris en considération pour les calculs. Le tableau 04 montre les paramètres de réseau d'équilibre et les paramètres internes de l'oxygène pour les oxydes AgBO<sub>2</sub> et AgAlO<sub>2</sub>, ainsi que les données expérimentales. On remarque que les paramètres de maille calculés sont en bon accord avec les valeurs expérimentales [10,12,13].

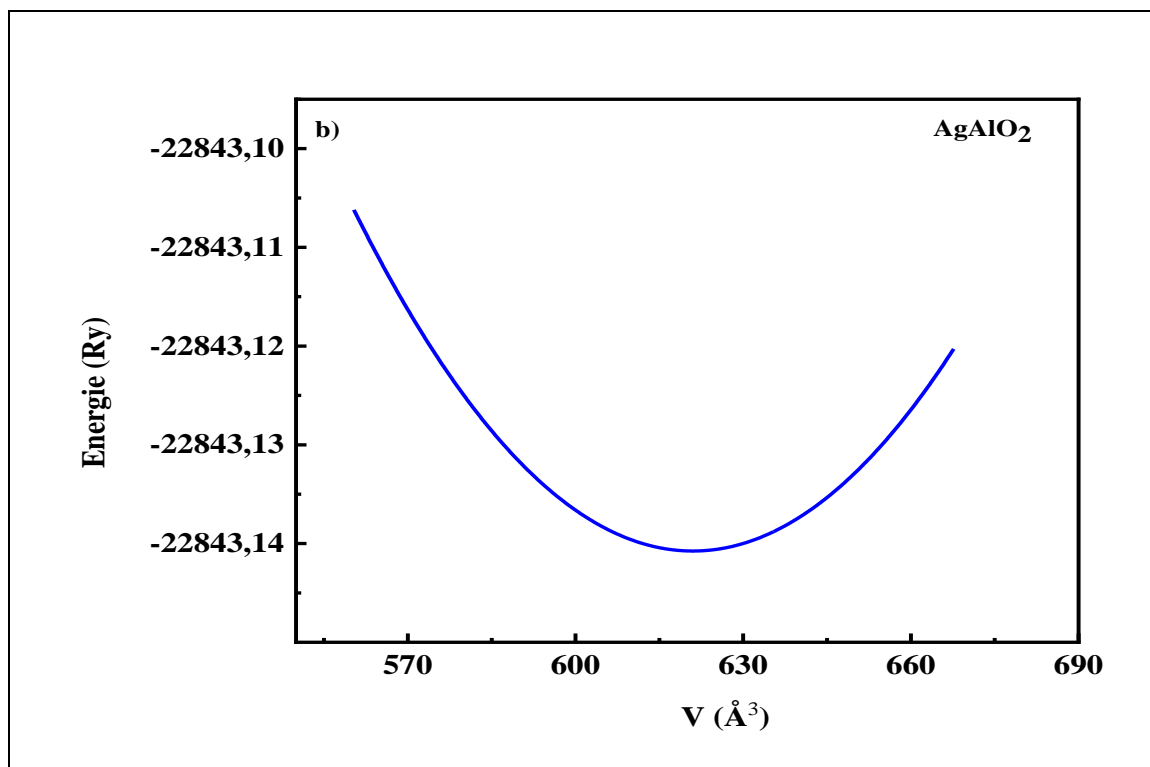
Composé		a (Å)	c (Å)	<i>u</i>	B <sub>0</sub>	B'	E <sub>0</sub> (Ry)
AgBO <sub>2</sub>	Notre travail	2,713	12,287	0,570	198,5	4,78	-21970,34
	Notre travail	2,927	12,393	0,080	160,9	4,58	-22843,14
	Travaux théoriques	2,902 <sup>a</sup>	12,245 <sup>a</sup>	0,077 <sup>a</sup>	/	/	/
AgAlO <sub>2</sub>	Travaux théoriques	2,863 <sup>b</sup>	12,251 <sup>b</sup>	0,077 <sup>b</sup>	/	/	/
	Travaux expérimentaux	2,896 <sup>c</sup>	12,219 <sup>c</sup>	0,078 <sup>c</sup>	/	/	/

Références: <sup>a</sup>[10], <sup>b</sup>[11], <sup>c</sup>[8]

**Tableau 4:** Paramètres de maille *a* et *c* théorique et expérimentales, paramètre interne *u*, module de compressibilité B<sub>0</sub>, la dérivée de pression B' et de l'énergie E<sub>0</sub>.



**Figure 13.a:** Variation de l'énergie totale en fonction de volume du composé AgBO<sub>2</sub>.



**Figure 13.b:** Variation de l'énergie totale en fonction de volume du composé AgAlO<sub>2</sub>.

### III.1.3.2 Structure de bande

L'approximation mBJ (Becke-Johnson modifié) a été utilisée pour déterminer la structure de bande des composés AgBO<sub>2</sub> et AgAlO<sub>2</sub>. La [figure 14](#) montre que ces deux delafossites ont un gap indirect respectivement égaux à 1,46 eV (spectre infrarouge) et 2,56 eV (spectre visible) de  $\Gamma$  au point K. Un intervalle de bande direct de ces composés se produit à  $\Gamma$ , égale à 2,39 eV et 3,91 eV, respectivement ([Tableau 05](#)). On peut voir que la valeur de l'écart de bande ou énergie du gap pour AgAlO<sub>2</sub> est plus grande que pour AgBO<sub>2</sub> en raison du rayon ionique de l'aluminium qui est plus grand par rapport à celui du bore ([Tableau 05](#)), en accord avec la littérature [14-18]. En fait, en raison de l'augmentation du volume, les états avec une densité de charge dans la région interstitielle ont montré une énergie plus élevée [19].

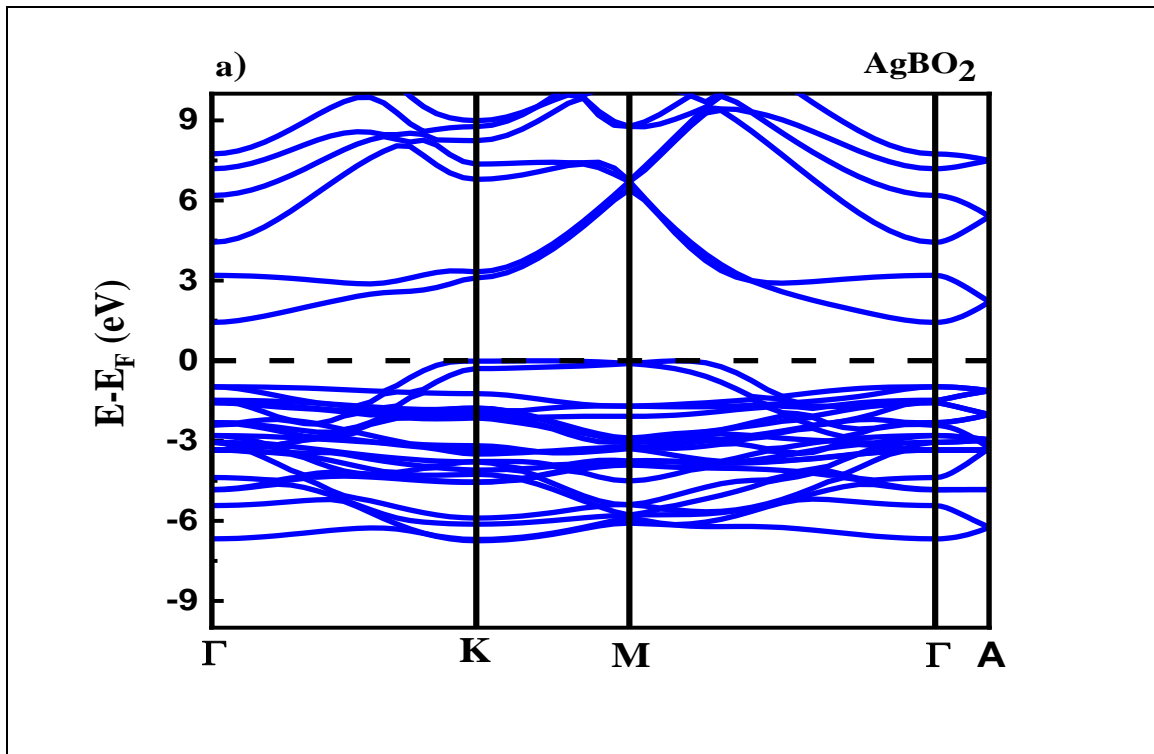


Figure 14.a: Structure de bande de AgBO<sub>2</sub>.

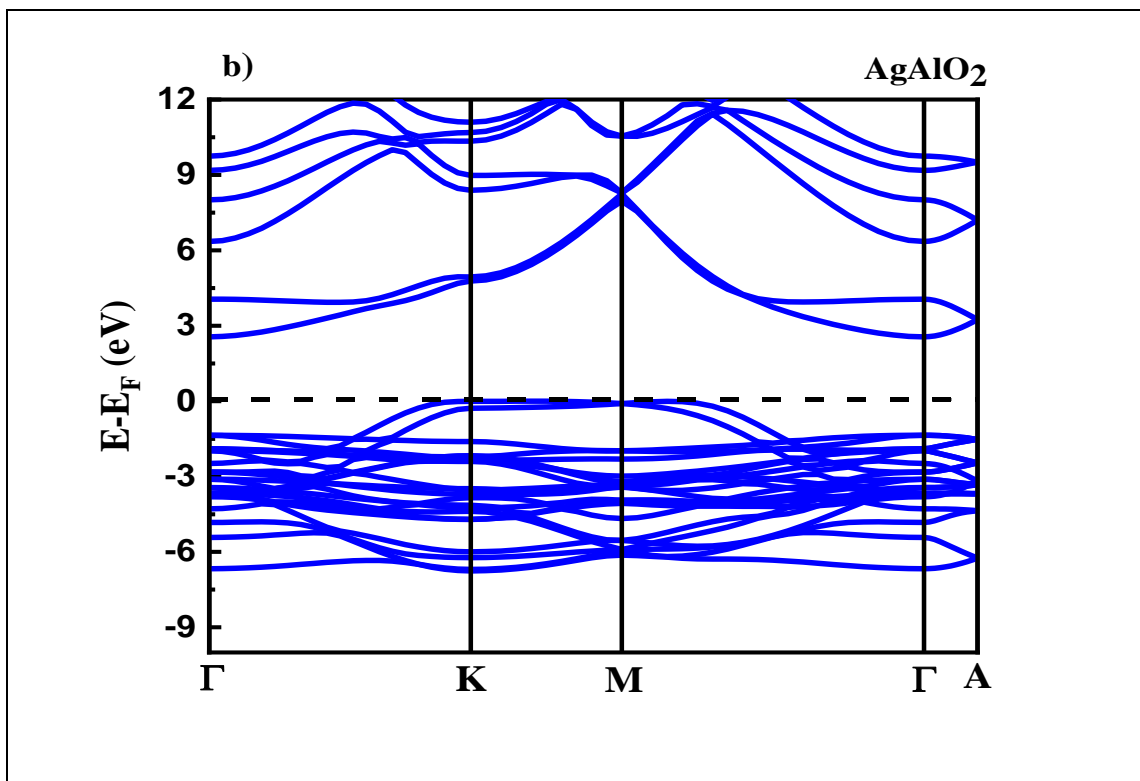


Figure 14.b Structure de bande de AgAlO<sub>2</sub>.

Dans la plupart des travaux sur les delafossites [20-25], le bon accord entre les calculs *ab-initio* et les données expérimentales disponibles a souvent été considéré par certains auteurs comme un indicateur de la validité des calculs. Malgré que le problème majeur des calculs *ab-initio* basés sur la DFT (LDA ou GGA) est la sous-estimation de l'énergie de l'écart de bande ( $E_g$ ) par d'autres auteurs, et qui peut être jusqu'à 50% moins que les études expérimentales [26-28]. D'autre part, la structure de la bande dans la région inférieure de la bande de valence est due à l'état O-2s avec une contribution subtile de l'état Al-3p. La dispersion de la bande juste en dessous du niveau de Fermi provient de l'hybridation entre les états Ag-4d et O-2p avec une faible contribution du niveau Al-3s sur le côté inférieur et de Al-4s vers le niveau de Fermi. Les bandes d'énergie dans la partie inférieure de la bande de conduction résultent de la contribution des états Ag-4d et O-2p [29].

Matériaux (eV)	TB-mbj				Expérimentaux	
	Nos résultats		Autres travaux (eV)		Indirect	Direct
	Indirect	Direct	Indirect	Direct		
AgBO <sub>2</sub>	1,46	2,39	/	/	2,94 <sup>b</sup>	/
AgAlO <sub>2</sub>	2,56	3,91	2,06 <sup>a</sup>	3,33 <sup>a</sup>	2,83 <sup>c</sup> 2,95 <sup>d</sup>	3,60 <sup>e</sup>

Réf: a[12], b[13], c[14], d[15], e[16].

**Tableau 05:** Gap calculé et valeurs expérimentales des composés AgBO<sub>2</sub> et AgAlO<sub>2</sub>.

### III.1.3.3. Densité d'état

Afin d'élucider d'avantage la composition et la nature des structures de bandes électroniques, on a calculé les densités d'états (DOS) totales et des densités d'atomes résolus. La [figure 15](#) illustre la densité de l'état montrant les différentes contributions des atomes de AgAlO<sub>2</sub> et AgBO<sub>2</sub>. On peut noter que les états Al apparaissent au bas de la bande de conduction indiquant leur faible contribution dans la bande de valence. Le haut de la bande de valence montre la contribution des orbitales Ag-3d avec O-2p dans les deux composés, tandis que le bas de la bande de conduction révèle une grande contribution de B-2p. La région inférieure montre que l'état O-2s ne contribue pas à la

bande de valence [30]. La valeur du gap constaté par le calcul de la structure de la bande est confirmée par le DOS.

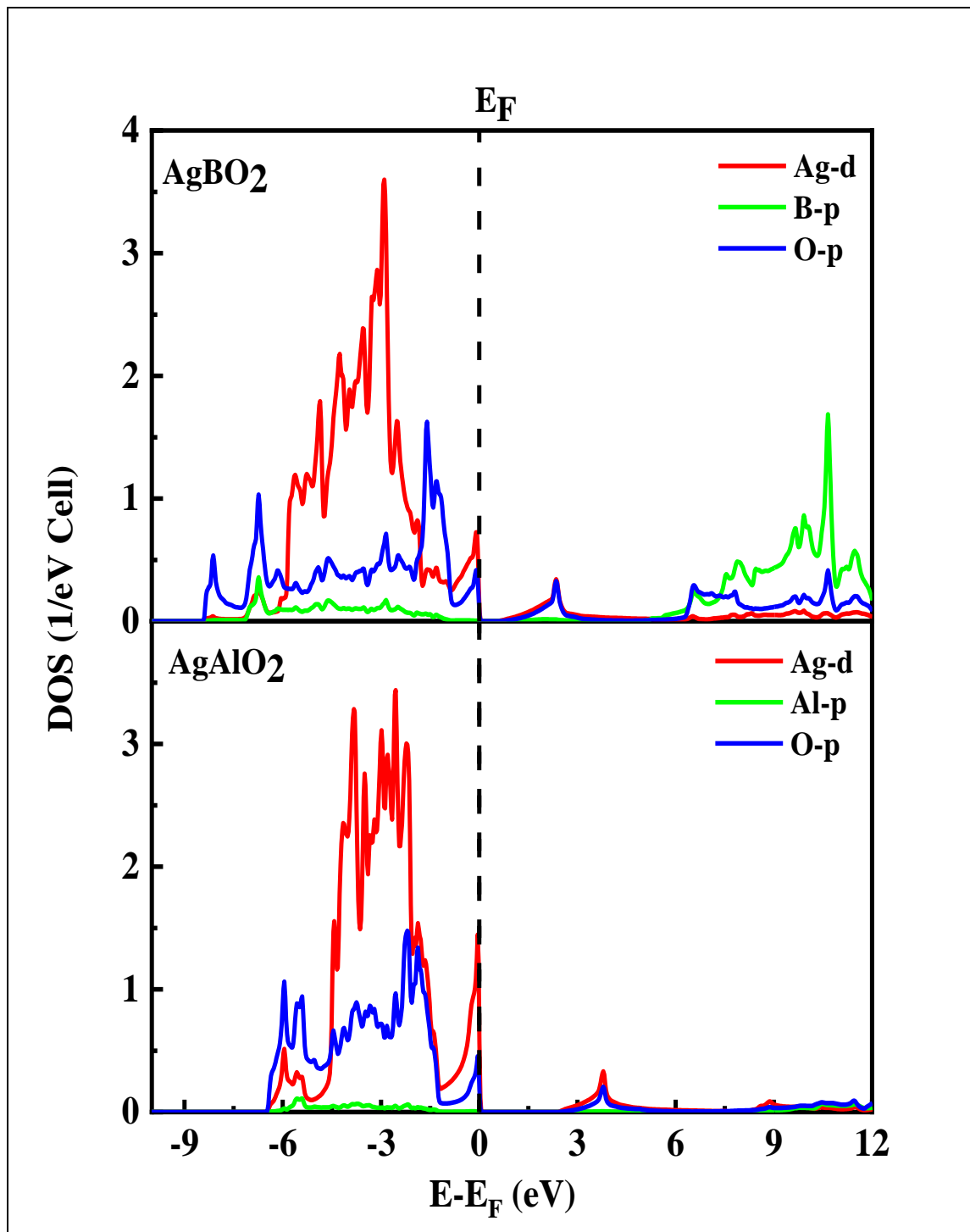


Figure 15: Densité d'état partielle des composés AgBO<sub>2</sub> et AgAlO<sub>2</sub>.

### III.1.3.4 Propriétés optiques:

L'existence d'un intervalle optique couvrant la plage visible est une caractéristique importante des oxydes transparents conducteurs (TCO). D'autre part, les propriétés optiques sont affectées par les propriétés électriques. Dans la littérature, les TCO peuvent être utilisés dans les dispositifs électroniques s'ils ont une transmission moyenne de plus de 80 % dans le spectre visible [31]. Afin de mesurer quantitativement les performances des deux matériaux AgAlO<sub>2</sub> et AgBO<sub>2</sub>, ainsi que les oxydes transparents, l'étude a été réalisée sur divers paramètres optiques tels que la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction.

La fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  est l'une des caractéristiques optiques la plus importante des matériaux. Dans le cas d'un champ dynamique, la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  est une fonction complexe [32]:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 i \quad (60)$$

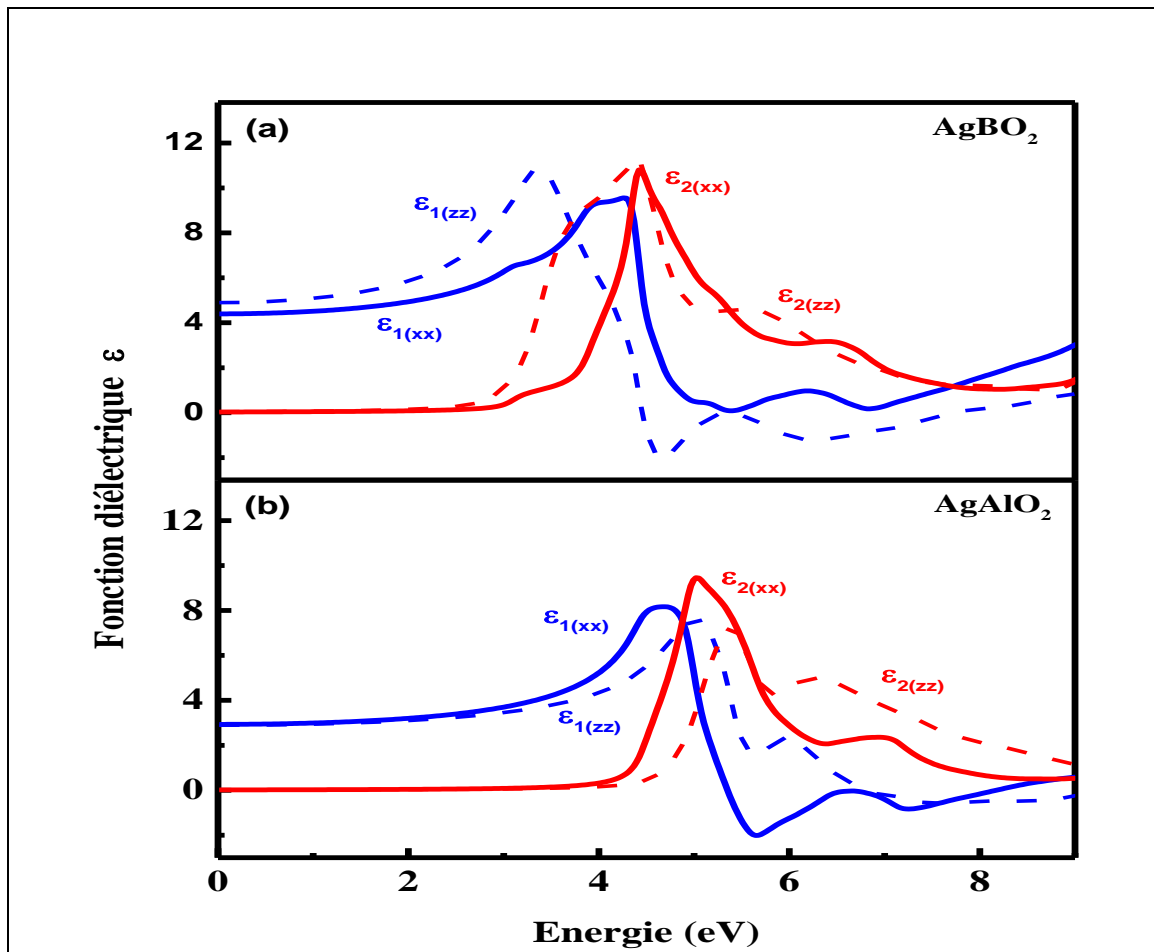
La partie imaginaire exprimant les pertes de polarisation à une fréquence est proportionnelle à la somme de toutes les transitions entre les états occupés et les états inoccupés avec un écart d'énergie de  $\hbar\omega$  [33]. Il est calculé à partir du DOS joint intégré sur la zone Brillouin avec le poids des éléments de matrice de momentum. La partie réelle est liée à la polarisation du milieu. En général, les parties réelles et imaginaires  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  de la fonction diélectrique sont liées par la relation Kramers-Kronig [34]:

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \omega_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega_1^2} d\omega' \quad (61)$$

$$\varepsilon_2 = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega_1^2} d\omega' \quad (62)$$

L'énergie seuil de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique (Figure 16.a) est de 2,39 eV, ce qui est égal à l'écart de structure de la bande calculé par l'approche mBJ. Cette partie imaginaire de AgBO<sub>2</sub> montre également les valeurs maximales respectives d'absorption 4,5 eV et 5,02 eV pour les directions [100] et [001] respectivement, tandis que pour AgAlO<sub>2</sub>, les valeurs correspondantes sont 5,2 eV et 5,8 eV les directions [100] et [001] (Figure 16.b), notant que la transparence de AgBO<sub>2</sub> et de AgAlO<sub>2</sub> se situe dans les plages (0 eV–2,3 eV) et (0 eV–3,8 eV). Pour la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique, possède une valeur négative dans l'intervalle d'énergie (4,4 eV – 13 eV),

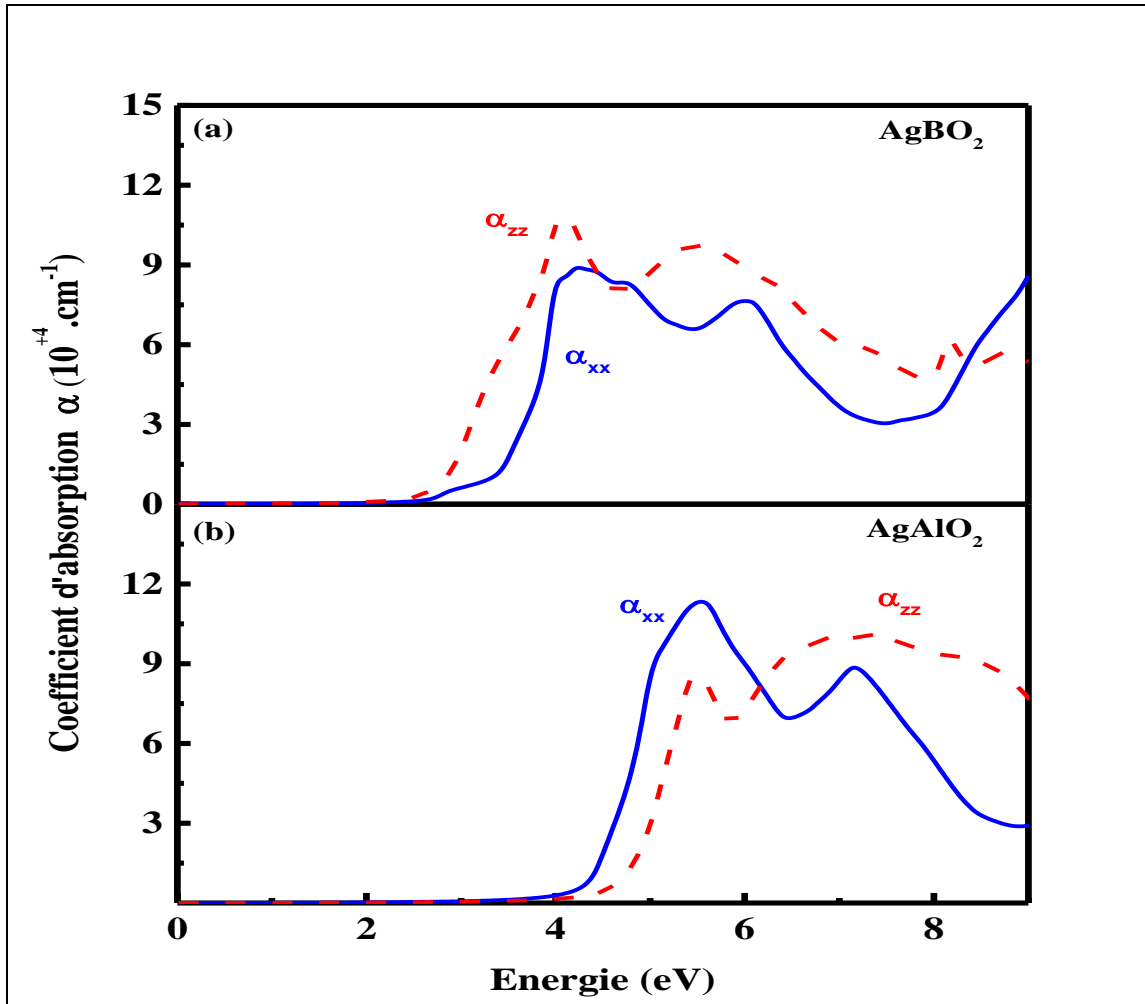
caractéristique de la propagation d'une onde électromagnétique sur la surface du composé. Par contre l'intervalle entre (0 eV à 4,4 eV) signifie que la propagation de l'onde électromagnétique s'effectue à l'intérieur de la structure avec une forte atténuation qui explique une forte absorption. Ces matériaux ont une fonction diélectrique similaire dans la gamme d'énergie indiquée à la [figure 16](#). À une fréquence nulle  $\epsilon_1(0)$ , la partie réelle de la fonction diélectrique est appelée constante diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$ . Les valeurs  $\epsilon_1(0)$  calculées pour AgBO<sub>2</sub> et AgAlO<sub>2</sub> sont respectivement 2,10 et 2,92 dans la direction [100].



**Figure 16:** Parties imaginaires (a) et réelles (b) de la fonction diélectrique  $\epsilon$  des composés AgBO<sub>2</sub> et AgAlO<sub>2</sub>.

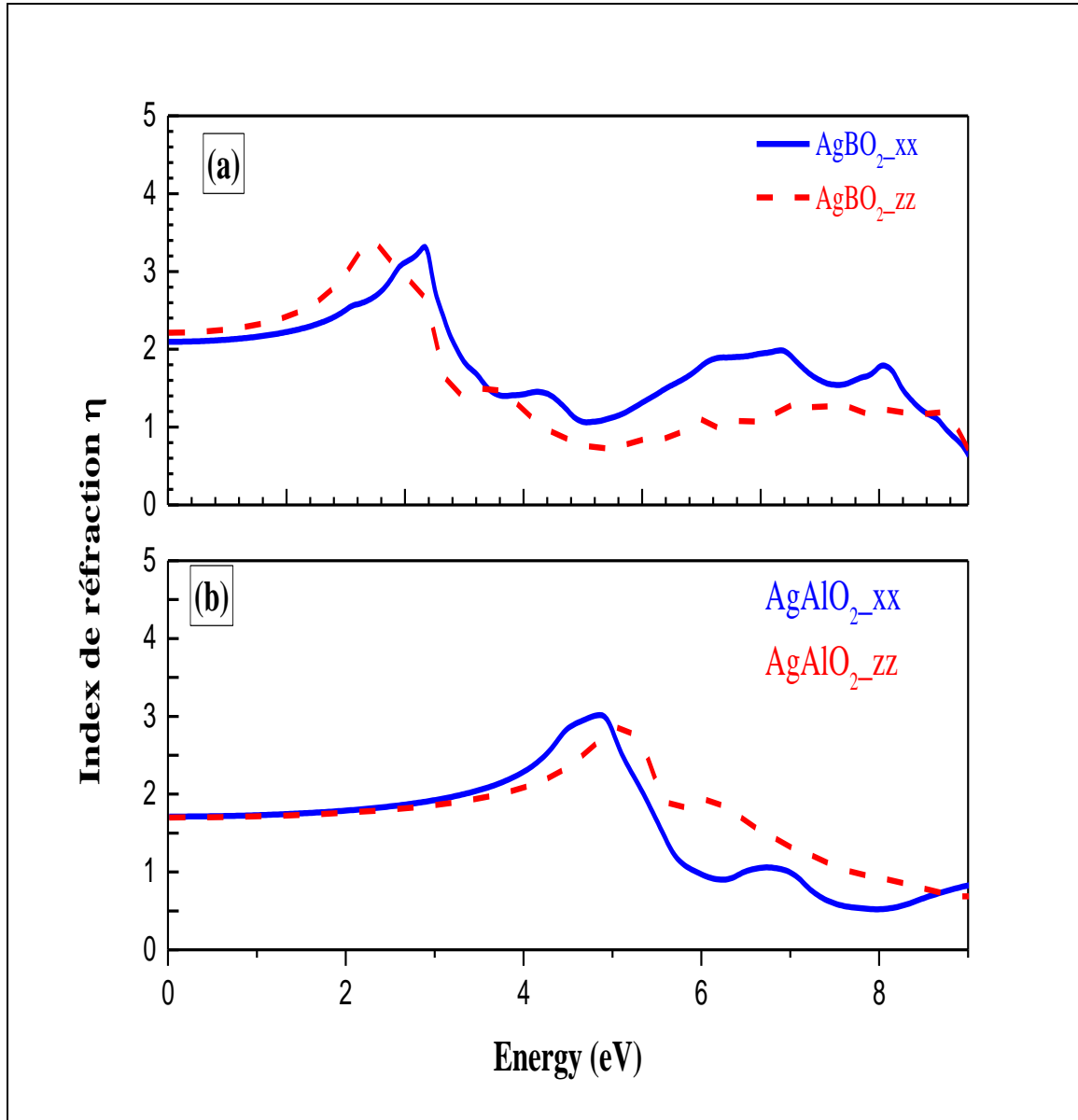
Les spectres d'absorption  $\alpha(\omega)$  représentés à la [figure 17](#) montrent que l'absorption pour les deux matériaux commence à partir de 2,65 eV et 3,68 eV, en accord avec la valeur du gap. Au-delà de cette valeur le coefficient d'absorption selon la direction xx de chaque matériau commence à augmenter jusqu'à un maximum de  $8,8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  pour AgBO<sub>2</sub> ([Figure 17.a](#)) et  $11,3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  pour AgAlO<sub>2</sub> ([Figure 17.b](#)). Par conséquent, les deux composés sont transparents dans le domaine visible.

Un autre paramètre optique important caractérisant la propagation de la lumière à travers un matériau c'est l'indice de réfraction  $\eta$ . La connaissance de ce paramètre est très importante pour un matériau destiné à être utilisé dans des dispositifs optiques tels que les cristaux photoniques.



**Figure 17:** Coefficient d'absorption des composés AgBO<sub>2</sub> et AgAlO<sub>2</sub>.

La [figure 18](#) montre les spectres d'indice de réfraction  $\eta$  des deux matériaux étudiés. La valeur de  $\eta(\omega)$  à la limite de fréquence nulle de l'incident photonique est appelée indice de réfraction statique  $\eta(0)$ . Les indices de réfraction statique de AgBO<sub>2</sub> et AgAlO<sub>2</sub> sont respectivement égaux à 2,09 eV ([Figure 18.a](#)) et à 1,71 eV ([Figure 18.b](#)) dans la direction [100]. D'autre part, un grand pic observé dans l'intervalle d'énergie entre 2 eV et 6 eV traduit de la transition des électrons de la bande de valence à la bande de conduction.



**Figure 18:** Indice de réfraction des composés AgBO<sub>2</sub> et AgAlO<sub>2</sub>.

### III.1.3.5 Propriétés thermoélectrique

Les propriétés de transport telles que le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique et la valeur sans dimension de ZT ont été calculées à l'aide d'une équation linéarisée de Boltzmann. Pour réaliser ce travail on a utilisé les relations suivantes:

$$S = \frac{e}{3T\sigma} \int d\varepsilon \left( -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) \rho(\varepsilon) \tau(\varepsilon) v(\varepsilon)^2 (\varepsilon - \mu) d\varepsilon \quad (63)$$

$$\sigma = \frac{e^2}{3} \int d\varepsilon \left( -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) \rho(\varepsilon) \tau(\varepsilon) v(\varepsilon)^2 \quad (64)$$

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_e + \kappa_l} T \quad (65)$$

Où:  $\rho(\varepsilon)$  est la densité d'états (DOS),  $\tau(\varepsilon)$  le temps de relaxation,  $f(\varepsilon)$  la fonction de distribution de Fermi,  $\mu$  le potentiel chimique et  $\rho(\varepsilon)v(\varepsilon)^2$  la vitesse porteuse.

La vitesse porteuse  $\rho(\varepsilon)v(\varepsilon)^2$  est alors donnée comme suit:

$$\rho(\varepsilon)v(\varepsilon)^2 = \sum_{nk} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{nk}) \left| \left\langle nk \left| \frac{\hat{p}}{m_0} \right| nk \right\rangle \right|^2 \quad (66)$$

Ici,  $\hat{P}$  est l'opérateur du moment,  $m_0$  la masse de repos des électrons,  $nk$  et  $\varepsilon_{nk}$  l'état électronique et l'énergie de la bande  $n - th$  au numéro d'onde  $k$ , respectivement.

$$k = k_e + k_i \quad (67)$$

$k_e$  et  $k_i$  sont respectivement la conductivité thermique électronique et conductivité thermique de vibration. Dans le cas de la conductivité thermique de vibration, l'énergie thermique est transportée par des ondes élastiques passant à travers le solide appelé phonons. D'autre part, la contribution électronique est observée dans les matériaux, où les électrons peuvent conduire la chaleur sous l'effet d'un gradient de température.

$$k_e = LT\sigma \quad (68)$$

L est le nombre de Lorentz.

Le coefficient de Seebeck  $S$ , la conductivité électrique  $\sigma$ , la conductivité thermique  $k$  et la figure de Mérite  $ZT$  pour AgBO<sub>2</sub> et AgAlO<sub>2</sub> ont été déterminés en fonction de la température dans un intervalle 300-800K comme le montre la [figure 19](#).

Le coefficient de Seebeck (aussi appelé thermo-puissance) d'un matériau est une mesure de tension thermoélectrique induite en réponse à une différence de température à travers ce matériau. Elle est directement liée à la densité de l'état, tandis que la conductivité électrique peut être limitée par des défauts électroniques et morphologiques [35].

Ces résultats montrent que les coefficients de Seebeck sont positifs dans l'intervalle de température étudié, ce qui indique que les deux semi-conducteurs sont de type p, ce qui confirme que les porteurs de charge majoritaires sont des trous.

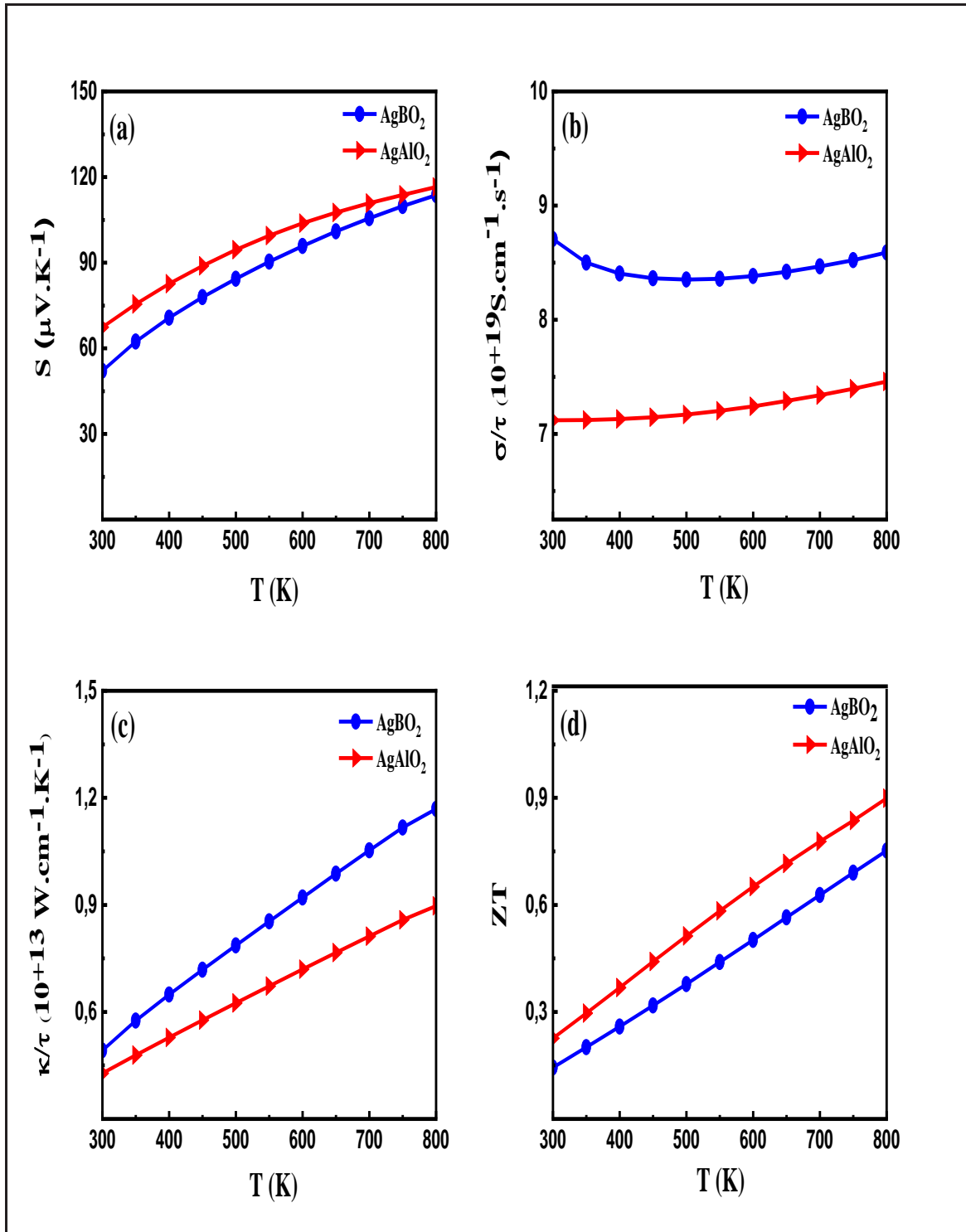
Le mécanisme de compensation de charge dû à l'insertion de dioxygène O<sub>2</sub> entre les couches maintient l'électro-neutralité avec l'oxydation de Ag<sup>+</sup> simultanée, produisant ainsi une conductivité de type p. La valeur du coefficient de Seebeck  $S$  augmente de 52,1 à 113,6  $\mu\text{V/K}$  pour AgBO<sub>2</sub> et de 67,3 à 116,6  $\mu\text{V/K}$  pour AgAlO<sub>2</sub> dans l'intervalle choisi de températures étudiées ([Figure 19.a](#)), contrairement aux delafossites à base de cuivre dont le coefficient de Seebeck diminue avec la température [36].

À la température ambiante, la valeur de  $S$  est de 52,1  $\mu\text{V/K}$  pour AgBO<sub>2</sub> et de 67,3  $\mu\text{V/K}$  pour AgAlO<sub>2</sub>. Toutefois, à des températures plus élevées, les valeurs correspondantes du coefficient de Seebeck sont très proches de celles d'autres composés à base d'argent comme le AgCuO<sub>2</sub> (+78,83 mV/K) [37] et AgNiO<sub>2</sub> (+10 mV/K) [38].

Les coefficients de Seebeck de AgBO<sub>2</sub> et AgAlO<sub>2</sub> sont comparables ou plus au moins grands à température ambiante. Ils peuvent être considérés comme des candidats prometteurs pour la fabrication de matériaux thermoélectriques.

La [figure 19.b](#) montre que la conductivité électrique  $\sigma$  a légèrement augmenté avec la température entre 300-800 K pour AgAlO<sub>2</sub> jusqu'à une valeur maximale de  $7,46 \times 10^{19} \text{S/cm.s}$  contrairement à AgBO<sub>2</sub> où la conductivité commence à augmenter légèrement de 500 K seulement [39] pour atteindre la valeur  $8,59 \times 10^{19} \text{S/cm.s}$  près de 800 K. Il est donc clair que la température n'a pas un grand effet sur la conductivité pour

les deux composés. À la température ambiante, les valeurs de conductivité électrique ( $\sigma / \tau$ ) étaient respectivement égales à  $8,71 \times 10^{19}$  et  $7,12 \times 10^{19}$  S/cm.s pour AgBO<sub>2</sub> et AgAlO<sub>2</sub>. Toutes les mesures des propriétés thermoélectriques liées aux Ag-delafossites montrent que la conductivité électrique augmente avec la température [40-42]. Le composé AgBO<sub>2</sub> a une conductivité électrique légèrement supérieure à celle de AgAlO<sub>2</sub> en raison du gap plus faible (2,39 eV) de AgBO<sub>2</sub> par rapport à celui de AgAlO<sub>2</sub> (3,91eV).



**Figure 19:** Évolution du coefficient de Seebeck (a), la conductivité électrique (b) la conductivité thermique (c) et le facteur de mérite ZT (d) en fonction de la température pour les composés AgBO<sub>2</sub> et AgAlO<sub>2</sub>.

La comparaison entre la conductivité électrique théorique et expérimentale  $\sigma$  n'a pas été effectuée car le temps de relaxation  $\tau$  des deux composés n'est pas connu [15,43]. D'autre part, aucune étude expérimentale des propriétés thermoélectriques de AgBO<sub>2</sub> n'a été réalisée. D'une manière générale, il convient de noter que les composés du AgXO<sub>2</sub> de type p ont des conductivités plus faibles que les delafossites à base de cuivre [44].

En outre, les propriétés thermoélectriques des échantillons ont été étudiées en déterminant la conductivité thermique  $\kappa$ . La dépendance de la conductivité thermique à la température est illustrée dans la figure 19.c. Les résultats montrent que les valeurs de  $\kappa$  augmentent avec la température dans l'intervalle entre  $4,92 \times 10^{14}$  W.cm<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et  $11,7 \times 10^{14}$  W.cm<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour le composé AgBO<sub>2</sub> et entre  $4,28 \times 10^{14}$  W.cm<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et  $8,97 \times 10^{14}$  W.cm<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour le composé AgAlO<sub>2</sub>. Donc la conductivité thermique de AgBO<sub>2</sub> est légèrement supérieure à celle de AgAlO<sub>2</sub>.

La valeur sans dimension ZT représente la performance électrique des matériaux thermoélectriques. La figure de mérite ZT a augmenté dans l'intervalle de température entre 300- 800 K pour les deux composés (Figure 19.d). À la température ambiante, il s'est avéré être de 1,5 alors que le pic de ZT était de 0,75 à 800 K pour AgBO<sub>2</sub> et il a augmenté de 0,23 à 0,89 pour le deuxième composé. Ces valeurs concordent avec celles citées dans la littérature [43]. Il est théoriquement connu qu'un matériau est considéré comme bon thermo-électriquement par sa conductivité électrique élevée, et par sa faible conductivité thermique avec une valeur sans dimension de mérite autour de 1 [45,46]. Par conséquent, il est possible de dire que AgAlO<sub>2</sub> et AgBO<sub>2</sub> sont des matériaux avec une bonne performance thermoélectrique.

### III.1.3.6 Propriétés Thermodynamiques

L'étude des propriétés thermodynamiques des matériaux est très nécessaire pour déterminer les bonnes conditions pour initier et maintenir la qualité de la croissance des cristaux d'une part, et leur comportement spécifique dans des conditions extrêmes telles que les hautes pressions et hautes températures. Le modèle Debye quasi-harmonique a été utilisé pour calculer les propriétés thermodynamiques. Dans ce modèle, la fonction Gibbs non équilibrée  $G^*(p, V, T)$  peut être exprimée comme suit:

$$G^*(p, V, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta_{D,T}] \quad (69)$$

Où  $E(V)$  est l'énergie totale d'une cellule unitaire,  $PV$  la condition de pression

hydrostatique constante,  $\theta_D$  la température Debye, et  $A_{vib}$  est le terme vibratoire, qui peut être écrit en utilisant le modèle Debye de la densité des états des phonons comme suit [47]:

$$A_{vib}(\theta_{D,T}) = nK_B T \left[ \frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad (70)$$

Où:  $n$  est le nombre d'atomes,  $D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$  est l'intégrale de Debye. La température Debye  $\theta_D$  distingue le comportement des phonons entre les méthodes mécaniques quantiques et classiques, elle correspond à la limite supérieure de la fréquence de phonon dans un cristal et est calculée en utilisant la relation classique suivante:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[ 6\pi^2 V^{\frac{1}{3}} n \right]^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (71)$$

où  $M$  est la masse moléculaire du matériau par cellule unitaire et  $B_S$  le module adiabatique de masse, qui est approximativement donné par la compressibilité statique:

$$B_S \approx B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (72)$$

$f(\sigma)$  est donnée par:

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{3/2} + \left( \left( \frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} \right)^{-1} \right] \right\}^{1/3} \quad (73)$$

où  $\sigma$  est le rapport de Poisson. Par conséquent, la fonction Gibbs non équilibrée  $G(V, P, T)$  peut être minimisée par rapport au volume  $V$  comme:

$$\left[ \frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P,T} = 0 \quad (74)$$

En résolvant l'équation (76), on peut obtenir l'équation thermique de l'état (EOS)  $V(P, T)$ . L'entropie a été calculée en utilisant les relations suivantes:

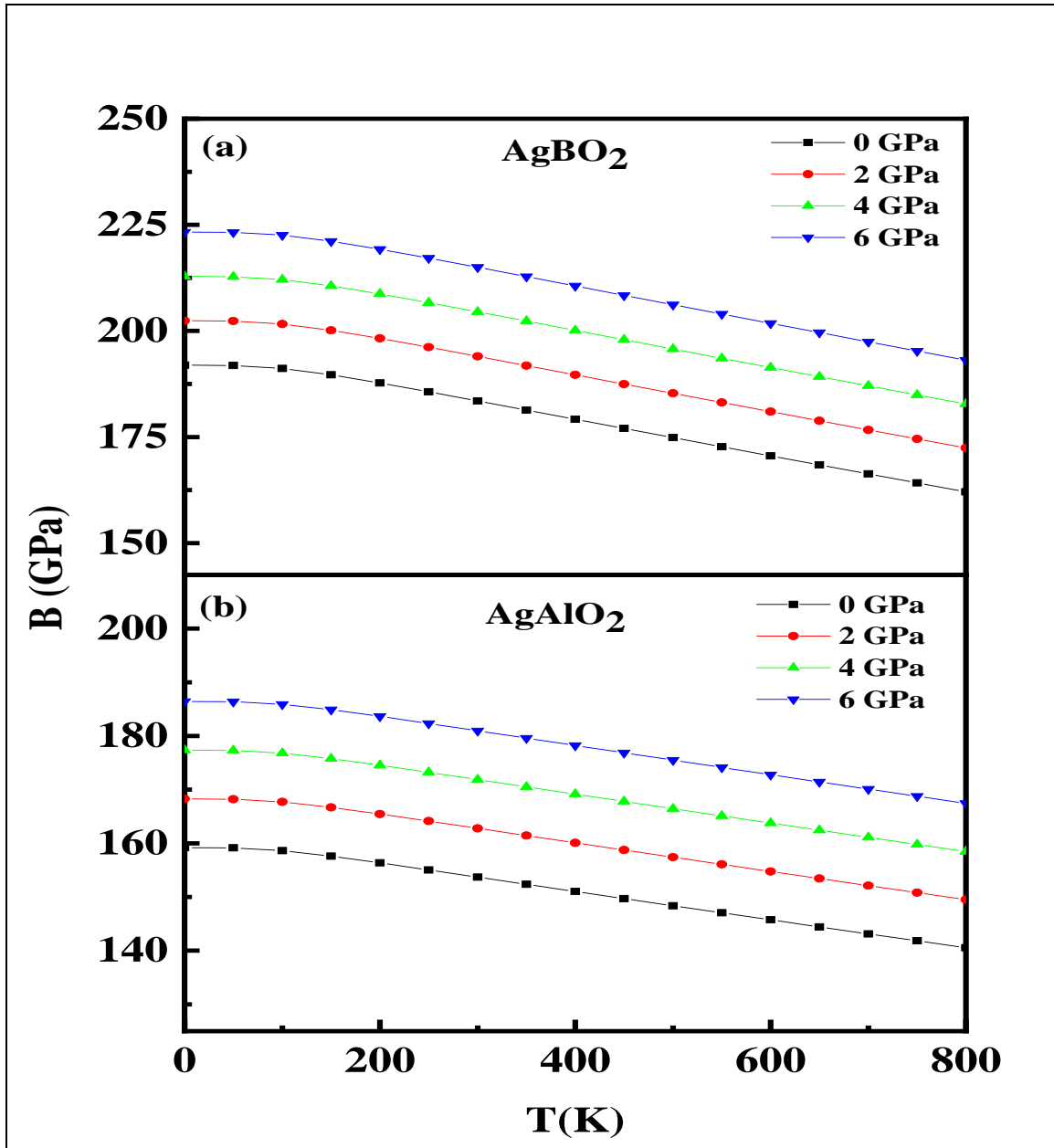
$$S = nK_B [4D(\theta_D/T) - 3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T})] \quad (75)$$

Le module de compressibilité  $B_0$  est donné par:

$$B_0(P, T) = V \left( \frac{\partial^2 G^*(V, P, T)}{\partial V^2} \right)_{P,T} \quad (76)$$

Dans cette section, nous étudions les propriétés thermodynamiques telles que le module de compressibilité  $B_0$ , la température Debye  $\theta_D$ , l'entropie  $S$  et le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  pour AgBO<sub>2</sub> et AgAlO<sub>2</sub>, dans l'intervalle de température 0 - 800 K pour différentes valeurs de pression (0 – 6GPa).

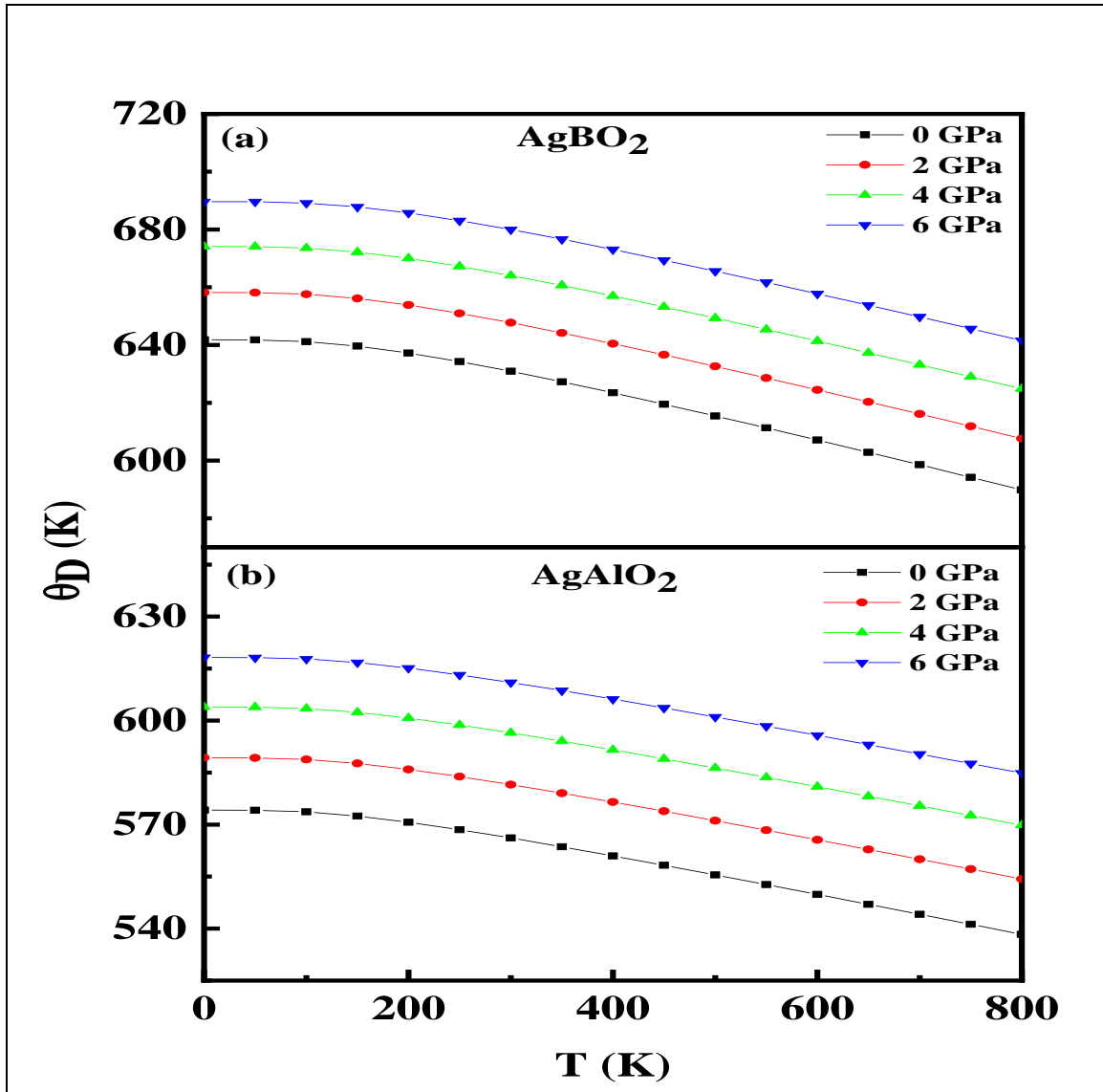
Le module de compressibilité  $B_0$  est une mesure de la force moyenne de couplage entre les atomes voisins. La dépendance de température du module de masse pour différentes valeurs de pression est indiquée sur la [figure 20](#). On peut observer que le module de masse reste presque constant pour toutes les valeurs de température entre 0 et 100 K, puis commence à diminuer légèrement avec la température dans la plage de pression considérée pour les deux composés. Ces composés ont donné des valeurs proches de 0 K et 0 GPa pour  $B_0$  (191,9 GPa pour AgBO<sub>2</sub> et 159,2 GPa pour AgAlO<sub>2</sub>) en accord avec les valeurs calculées de LAPW-mBJ ([Tableau 04](#)). Comme on peut le constater, le module de compressibilité du composé AgBO<sub>2</sub> est plus grand que celui de AgAlO<sub>2</sub> dans la plage de température et de pression étudiées, ce qui indique, la plus grande compressibilité de AgBO<sub>2</sub> par rapport à AgAlO<sub>2</sub>.



**Figure 20:** Evolution du module de compressibilité en fonction de la température des composés AgBO<sub>2</sub> et AgAlO<sub>2</sub>.

La température de Debye  $\theta_D$  est considéré comme un paramètre thermodynamique très important. La [figure 21](#) montre que la température de Debye est fortement liée à l'énergie phononique maximale dans le modèle Debye. Elle est presque constant dans entre 0 et 100 K, puis diminue linéairement avec la température à  $T > 200$  K pour chaque pression donnée. On peut observer aussi que cette température augmente avec la pression. Par

exemple, la température Debye  $\theta_D$  calculée à pression nulle et température ambiante pour AgBO<sub>2</sub> est égale à 641,8 K, soit nettement plus que 574,2 K pour AgAlO<sub>2</sub>.



**Figure 21:** Evolution de température de Debye  $\theta_D$  en fonction de la température et de la pression des composés AgBO<sub>2</sub> et AgAlO<sub>2</sub>.

L'autre paramètre pertinent étudié est l'entropie  $S$ . La figure 22 montre la variation de l'entropie en fonction de la température des composés AgBO<sub>2</sub> et AgAlO<sub>2</sub> à différentes valeurs de pression. L'entropie augmente exponentiellement avec la température. Cependant, il est relativement plus élevé à basse pression qu'à haute pression pour l'intervalle de température choisi. À 300 K et à pression nulle, les valeurs de l'entropie

obtenues sont respectivement 138,19 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et 156,05 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour AgBO<sub>2</sub> et AgAlO<sub>2</sub>.

Le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$ , qui est aussi un paramètre thermodynamique important nécessaire pour les applications théoriques et pratiques. Il désigne le rapport entre le changement fractionnel de la taille d'un matériau et le changement de température. Il peut être obtenu à partir du dérivé de température des constantes de maille. Le coefficient de dilatation du volume en fonction de la température pour AgBO<sub>2</sub> et AgAlO<sub>2</sub> est indiqué sur la [figure 23](#).

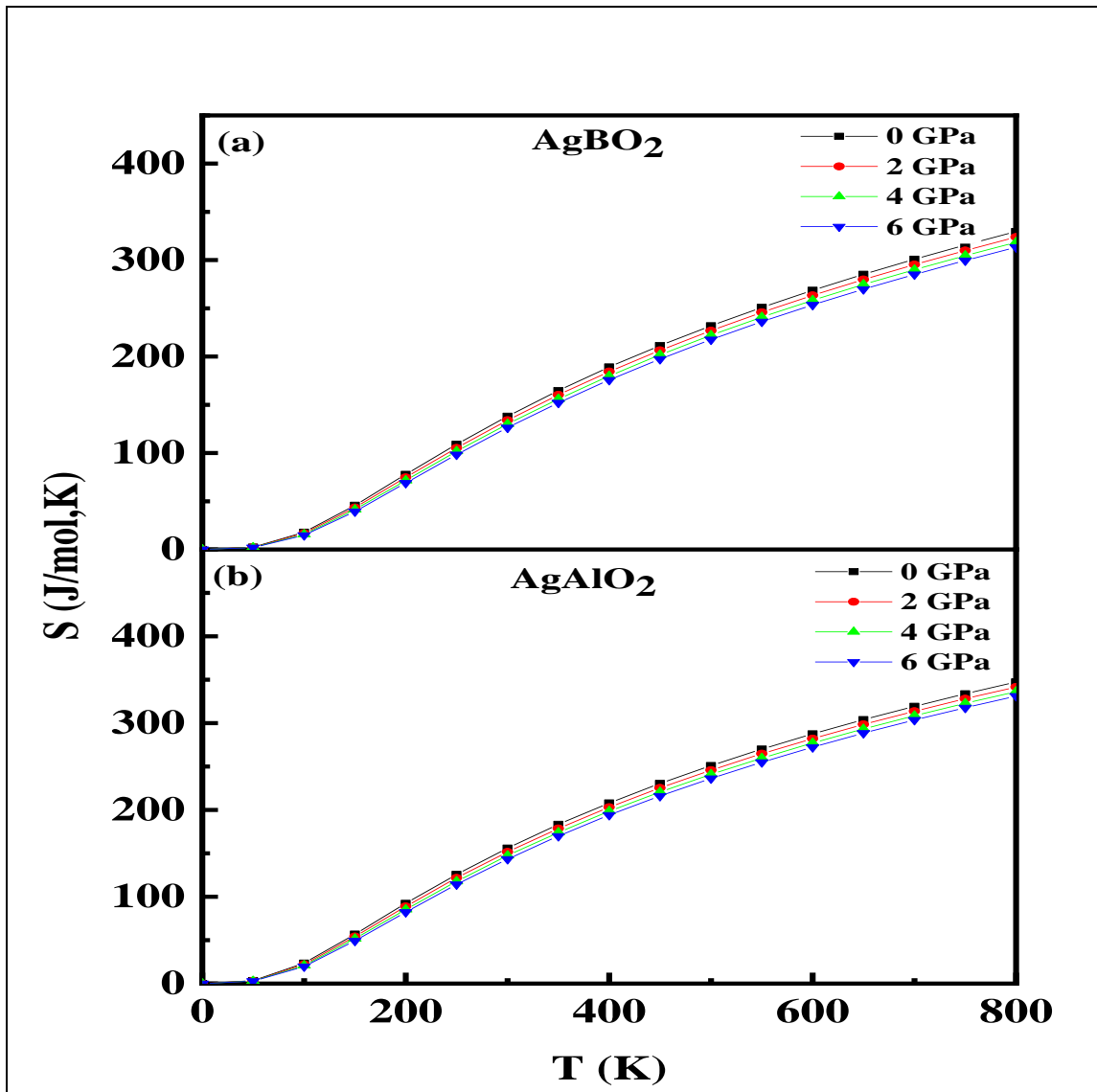
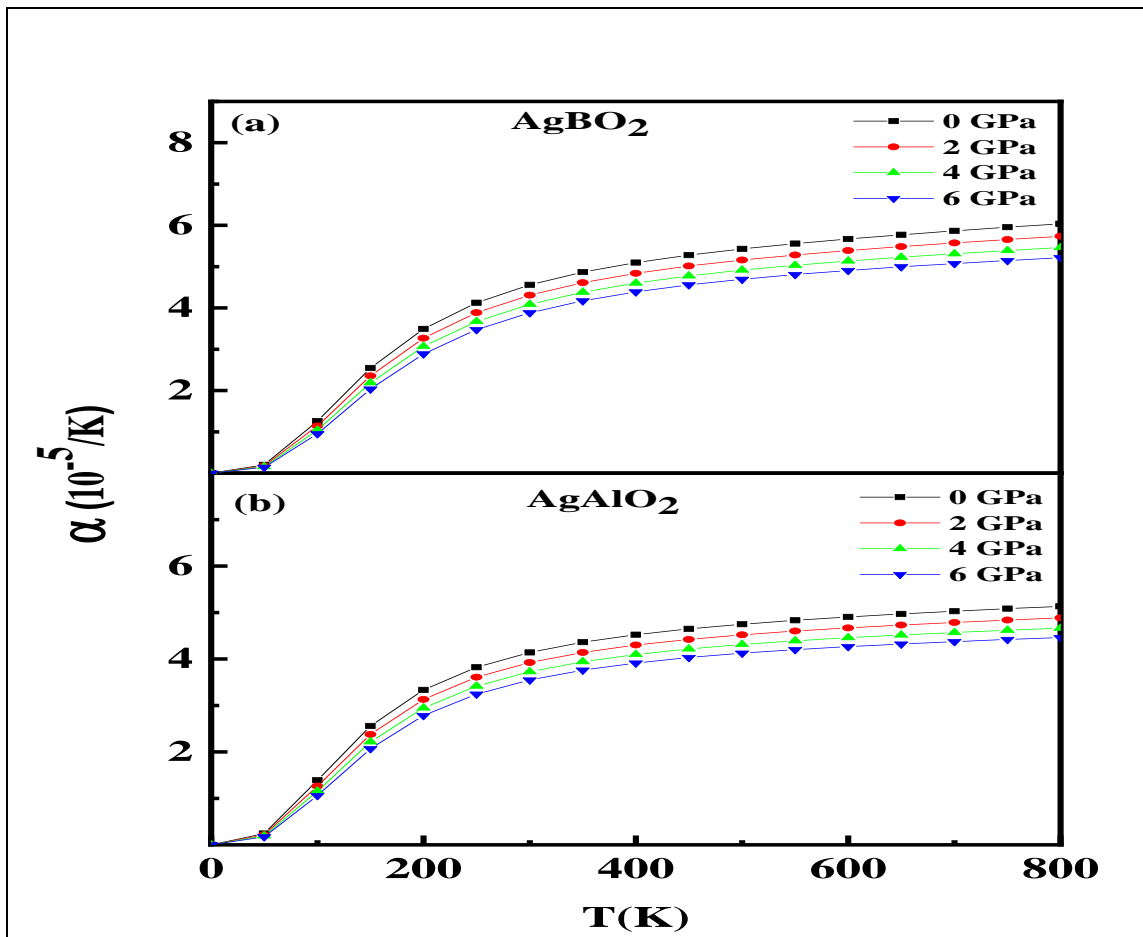


Figure 22: Evolution de l'entropie  $S$  en fonction de la température et de la pression des composés AgBO<sub>2</sub> et AgAlO<sub>2</sub>.

Comme le montre clairement la [figure 23](#), en dessous de 300 K, le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  augmente progressivement avec la température d'une manière linéaire. À des valeurs élevées de températures, ce coefficient augmente légèrement avec la température tout en diminuant avec l'augmentation de pression. Le coefficient de dilatation thermique de AgAlO<sub>2</sub> est inférieur à celui de AgBO<sub>2</sub> dans la plage de température et de pression étudiée.

À pression nulle et température ambiante, les valeurs du coefficient de dilatation thermique pour AgBO<sub>2</sub> et AgAlO<sub>2</sub> sont respectivement  $4,56 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  et  $4,14 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Cette dernière valeur est en accord avec la valeur obtenue par Hoat *et al.* [43]. Cependant, jusqu'à présent aucune étude thermodynamique sur le composé AgBO<sub>2</sub> n'a été trouvée dans la littérature.



**Figure 23:** Evolution du coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  en fonction de la température des composés AgBO<sub>2</sub> et AgAlO<sub>2</sub>.

### III.1.4 Conclusion:

Dans le cadre de développer cette première partie du travail, nous avons étudié la structure de bande, les densités d'états totales (TDOS) et les densités d'états partielles, les propriétés optiques, thermoélectriques et thermodynamiques des delafossites AgBO<sub>2</sub> et AgAlO<sub>2</sub> en utilisant la l'approximation TB-mBJ (Tran-Blaha modifiée Beck Jhonson) basées sur la DFT mise en œuvre dans le code *Wien2k*. Les calculs de structure électronique ont montré que les deux matériaux étudiés sont des semi-conducteurs avec des gaps indirects. Les propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction ont été rapportés et discutés. Il a été démontré que ces composés sont transparents dans le domaine visible avec une application potentielle dans l'électronique transparente. Les propriétés thermoélectriques ont été déterminées à l'aide du code Boltztrap interfacé avec le code *Wien2k*. Le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique et la figure de Mérite ont été calculées à des températures élevées allant de 300 à 800 K. Les deux oxydes ont également montré une conductivité de type p avec de bonnes valeurs. Les calculs actuels ont montré que AgBO<sub>2</sub> et AgAlO<sub>2</sub> deviennent des matériaux thermoélectriques à haute performance avec des valeurs ZT élevées respectives de 0,75 et 0,89 à 800 K. De plus, nous avons étudié les propriétés thermodynamiques à l'aide du modèle Debye quasi-harmonique à des pressions de 0 à 6 GPa et à des températures de 0 à 800 K pour vérifier l'application de ces composés.

**Références:**

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. *Wien2k. Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71–76.
- [2] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [3] F. Tran, P. Blaha. *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.
- [4] T. J. Scheidemantel, C. Ambrosch-Draxl, T. Thonhauser, J. V. Badding and J. O. Sofo. *Phys. Rev. B* 68 (2003) 125210.
- [5] G. K. H. Madsen, D. J. Singh, *BoltzTra. ComputPhysCommun.* 175(1) (2006) 67–71.
- [6] H. Reshak, S.Auluck. *Comput. Mater. Sci.* 96 (PA) (2015) 90–95.
- [7] A.H. Reshak, S.A. Khan, S. Auluck. *J. Mater. Chem. C* 2 (13) (2014) 2346–2352.
- [8] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188–5192.
- [9] F. Peng, H.Z. Fu, X.D. Yang, *Physica B* 403 (2008) 2851–2855.
- [10] G. Brachtel, M. Jansen. *Cryst. Struct. Commun.* 10 (1981) 173
- [11] F. Birch 1947. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. *Physical Review*, 71(11): 809–824.
- [12] M. Kumar, Clas. Persson. *Physica B* 422 (2013) 20–27.
- [13] H.C. Kandpal, R. Seshadri. *Solid State Sciences* 4 (2002) 1045–1052.
- [14] K.C. Bhamu, K.R. Priolkar. *Materials Chemistry and Physics* 190 (2017) 114–
- [15] B. U. Köhler and M. Jansen. *Journal of Solid State Chemistry* 57, (1985) 227–233.
- [16] S. Ouyang, J. Ye. *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 7757–7763.
- [17] S. Ouyang, N. Kikugawa, D. Chen, Z. Zou, J. Ye. *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 1560–1566.
- [18] W.C. Sheets, E.S. Stampler, M.I. Bertoni, M. Sasaki, T.J. Marks, T.O. Mason, K.R. Poeppelmeier. *Inorg. Chem.* 47 (2008) 2696–2705.
- [19] X. Nie, S.-H. Wei and S. B. Zhang. *Phys. Rev. Lett.*, (2002), 88, 066405.
- [20] I. Inbar, R. E. Cohen. *Phys. Rev. B* 53 (1996) 1193.
- [21] W. Y. Ching, Zong-QuanGu, and Yong-NianXu. *Phys. Rev. B* 50 (1994) 1992.
- [22] M. Veithen and P. Ghosez. *Phys. Rev. B* 65 (2002) 214302.
- [23] H. A. Rahnamaye Aliabad, A. Iftikhar. *Physica B*, 407 (2012) 368.

- [24] Li Qingkun, Biao Wang, C.H. Woo, Hai Wang and Rui Wang. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 (2007) 1336–1340.
- [25] H. H. Nahm and C. H. Park . *Phys. Rev. B*,78 (2008) 184108.
- [26] D. R. Hamann . *Phys. Bev. Lett.* 42 (1979) 662.
- [27] M. T.Yin and M. L.Cohen . *Phys. Bev. B*26 (1982) 5668.
- [28] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria and R. L. Martin. *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 174101.
- [29] H. Dixit, R. Saniz, S. Cottenier, D. Lamoen, B. Partoens, *J. Phys. Condens. Matter* 24 (2012), 205503–1–9.
- [30] F. Trani, J. Vidal, S. Botti, and M. A. L. Marques. *Phys. RevB*, vol. 82, p. 085115, 2010.
- [31] B.G. Lewis, D.C. Paine, *Mater. Res. Soc. Bull.*, 25 (2000) 22.
- [32] H. Luo, R. G. Greene and A. L. Ruoff . *Phys. Rev. B* 49 (1994) 15341.
- [33] C. Jain, J. R. Willis and R. Bulloch. *Adv. Phys.* 39 (1990) 127.
- [34] F. Marinelli, H. Dupin and A. Lichanot. *J. Phys. Chem. Solids* 61 (2000) 1707.
- [35] M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. G. Yang, H. Lee, D. Z. Wang , Z. F. Ren, J.-P. Fleurial, P. Gogna. *Adv Mater*, 19 (2007)1043–53.
- [36] O. J. Durá, R. Boada,A. Rivera-Calzada,C. León,E. Bauer, M. A. López de la Torre, J. Chaboy. *Phys. Rev. B* 83, (2011) 045202.
- [37] F. Sauvage, D. Muñoz-Rojas, K.R. Poeppelmeier, N.Casañ-Pastor. *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (2009) 374–380.
- [38] A. Wichainchai, P. Dordor, J. P. Doumerc, E. Marquestaut, M. Pouchard, and P. Hagenmuller. *Journal of Solid State Chemistry* 74, (1988) 126-131.
- [39] B. U. Kohler and M. Jansen, *Journal ofSolid State Chemistry* 57, (1985) 227-233.
- [40] F. Saib, F. Özel, A. Sarılmaz, O. Mahroua, B. Bellal, M. Trari. *Materials Science in Semiconductor Processing* 91 (2019) 174–180.
- [41] K. A. Vanaja, R. S. Ajimsha, A. S. Asha, and M. K. Jayaraj. *Applied Physics Letters* 88, 212103 (2006).
- [42] M. Yasukawa, K. Ikeuchi, T. Kono, K. Ueda. *Journal of Applied Physics* 98, 013706 (2005).
- [43] D. M. Hoat. *Physica B: Physics of Condensed Matter*558 (2019) 109–115.

- [44] Meagen A. Marquardt, Nathan A. Ashmore, David P. Cann. *Thin Solid Films* 496 (2006) 146–156.
- [45] D. D. Allred, *Short Course on Thermoelectric: An overview of thermoelectrics*, International Thermoelectric Society, 1993.
- [46] H. J. Goldsmid. *Introduction to Thermoelectricity*, 2<sup>nd</sup> edition, Springer Series in Materials Science, Volume 121, Springer (2016).
- [47] M.A. Blanco, PhD Thesis, Universidad de Oviedo, 1997, URL <http://web.uniovi.es/qcg/mab/tesis.html>.

***Chapitre IV***  
***Etude ab-initio des propriétés***  
***de l'alliage***  
 ***$Cu_xAg_{1-x}BO_2$***

## IV: Etude *ab-initio* des propriétés de l'alliage $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$

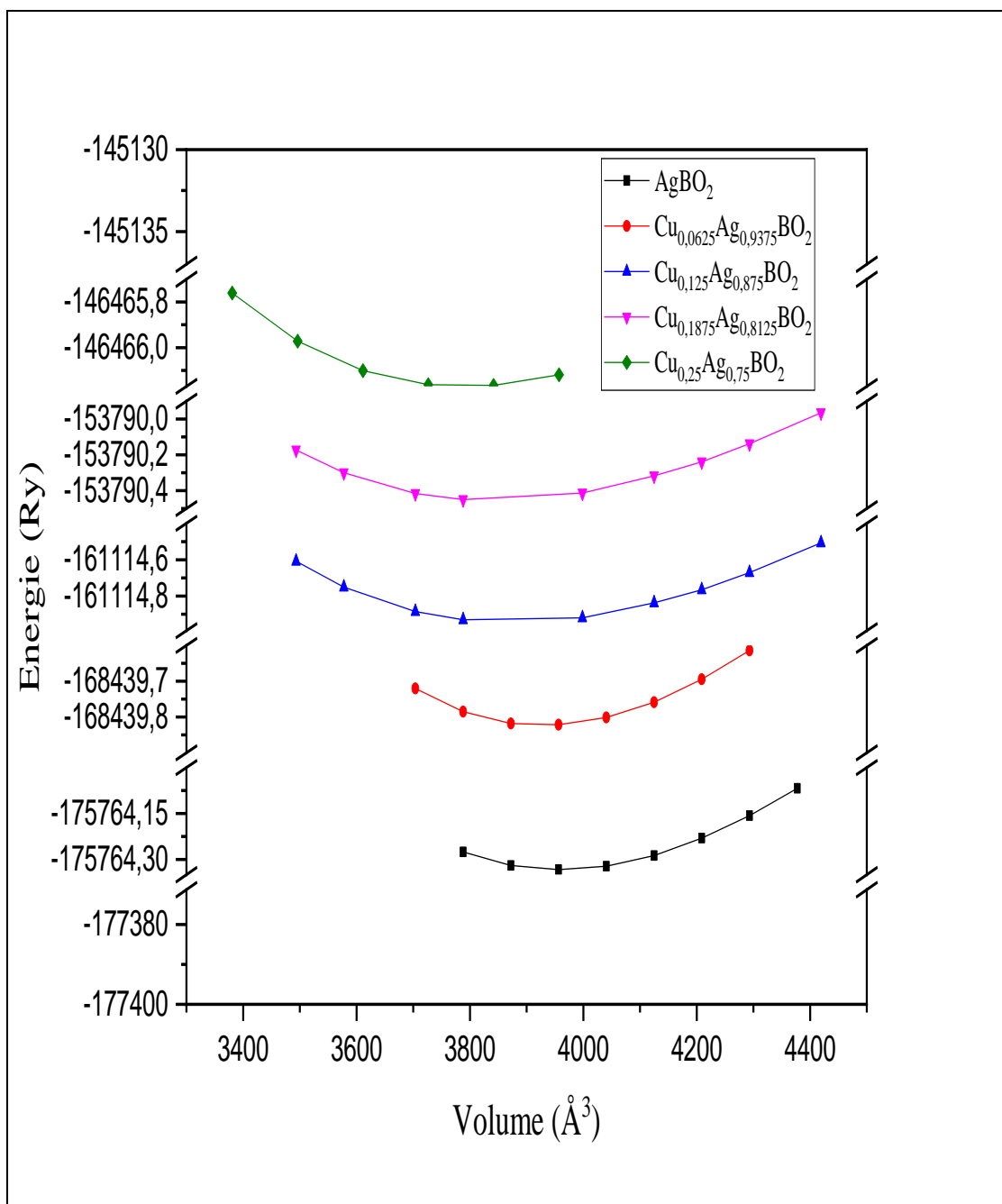
### IV.1 Optimisation de volume

L'étude des composés  $\text{AgBO}_2$  dopé par différentes concentration d'atomes de cuivre Cu (1/16, 1/8, 3/16, 1/4) a été réalisée dans le polytype 2H de symétrie hexagonale [1]. La structure cristalline utilisée est décrite par les paramètres de maille  $a$  et  $c$ .

Dans un premier temps, nous avons optimisé les paramètres du réseau en appliquant l'équation d'état de Birch Murnaghan [2] à la constante de réseau d'équilibre obtenue: la constante de réseau  $a$  (Å),  $c$  (Å), le module de compressibilité  $B$  (GPa) et son dérivé de pression  $B'$ . Le volume optimisé correspondant à l'énergie minimale Figures 24 a été pris en considération pour les calculs. Le tableau 6 montre les paramètres de maille  $a$  et  $c$  calculées, la pression dérivée du module de masse  $B'$  et le volume optimisé de la supercellule (Å<sup>3</sup>).

Matériaux $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$	Paramètres de maille		$V$ (Å <sup>3</sup> )	$B'$
	$a$ (Å)	$c$ (Å)		
$\text{AgBO}_2$	10,23772	46,369604	4860,0803	4,5288
$\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$	10,05675	46,131730	3927,8403	4,5593
$\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$	09,92783	45,384980	3873,9294	4,8577
$\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$	09,90364	45,229170	3841,8376	4,8461
$\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$	09,87352	46,888050	3789,7070	4,1771

**Tableau 6:** Paramètres de maille  $a$  et  $c$ , première dérivée de pression du module de masse ( $B'$ ), volume de la supercellule ( $V$ ).



**Figure 24:** Optimisation du volume des composés  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$

## IV.2 Densité d'état

Afin d'étudier la composition et la nature des structures de bandes électroniques du matériau  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ , on a calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles en utilisant l'approximation TB-mBJ [3]. Les figures 25 illustrent la densité de l'état montrant les différentes contributions des atomes de  $\text{AgBO}_2$ . On peut noter que les contributions se diffèrent avant et après l'ajout de chaque concentration de cuivre.

### IV.2.1 Densité d'état partielle du composé $\text{AgBO}_2$

Les états  $\text{Ag-}3d$  avec  $\text{O-}2p$  du haut de la bande de valence montrent leurs importantes contributions dans le composé. La région inférieure de la bande de conduction montre contribution des états  $\text{Ag-}3d$  et  $\text{O-}2p$ . La valeur du gap estimée à (1,433eV) par le calcul de la structure de la bande est confirmée par la densité d'état (Figure 25.a).

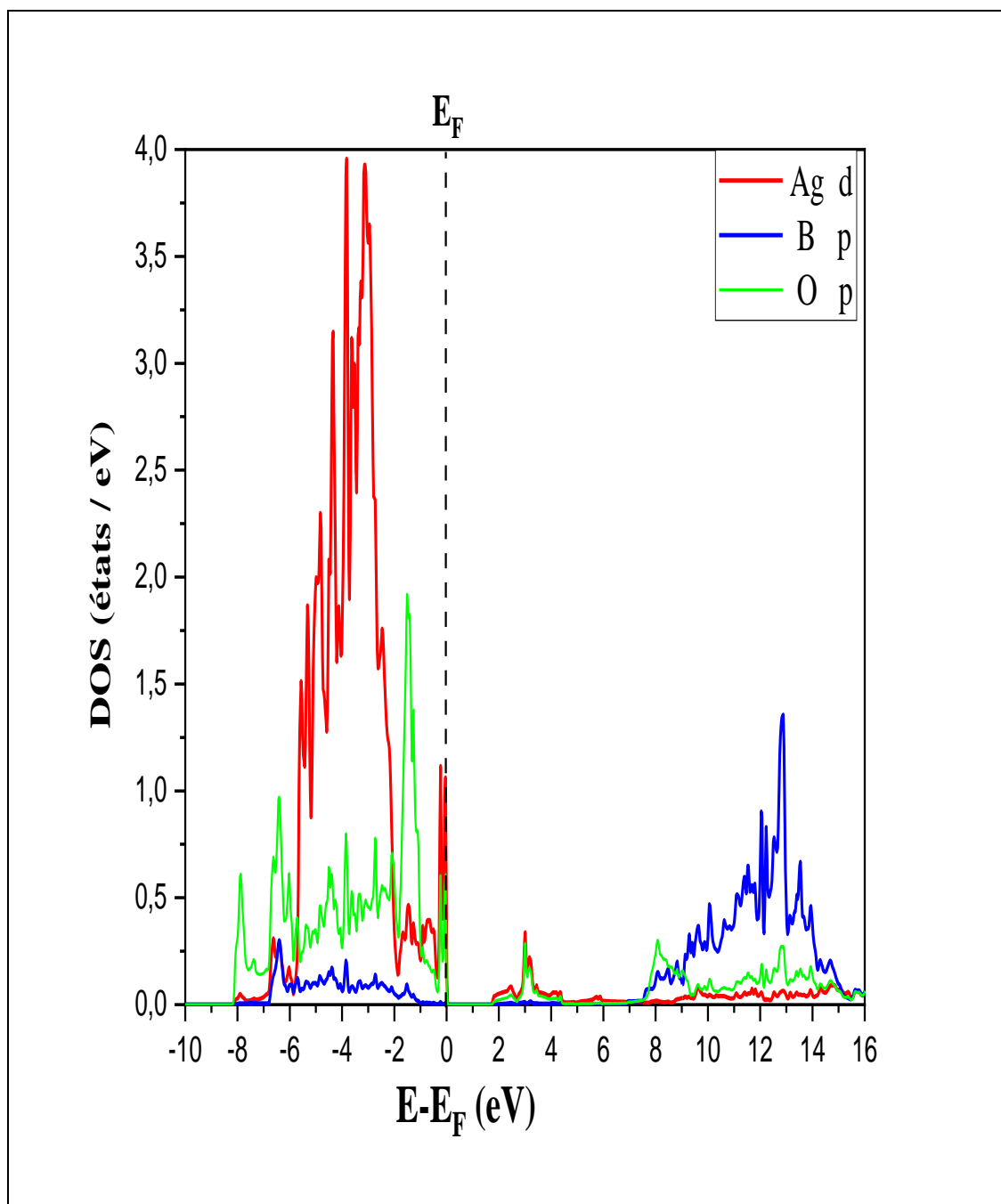


Figure 25.a: Densité d'état partielle de  $\text{AgBO}_2$

### IV.2.2 Densité d'état partielle du $\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$

La haute partie de la bande de valence montre l'importante contribution des états Cu-3d, Ag-3d avec O-2p du composé, alors que la région inférieure de la bande de conduction c'est l'état Cu-3d qui contribue (Figure 25.b). La valeur du gap constaté (1,030 eV) par la structure de la bande est confirmée par la densité d'état.

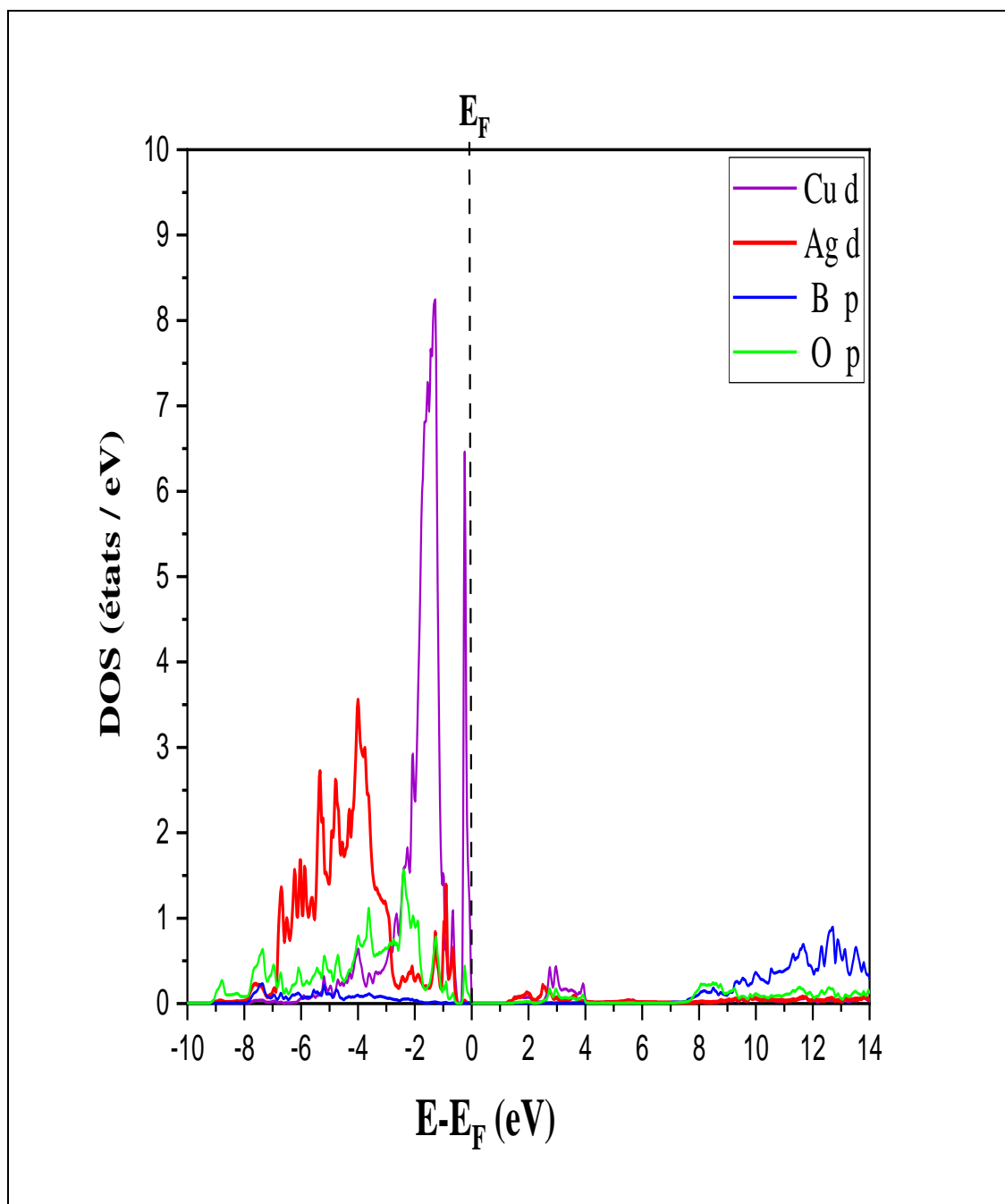


Figure 25.b : Densité d'état partielle du  $\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$ .

### IV.2.3 Densité d'état partielle du $\text{Cu}_{0.125}\text{Ag}_{0.875}\text{BO}_2$

Les états  $\text{Cu-3d}$ ,  $\text{Ag-3d}$  du haut de la bande de valence montre leurs fortes contributions dans le composé avec une augmentation remarquable de la contribution de l'état  $\text{O-2p}$ , notant que la contribution de l'état  $\text{Cu-3d}$ , avec  $\text{Ag-3d}$  est importante le bas de la bande de conduction. La valeur du gap est estimée à (1,133 eV) donc la densité d'état confirme les résultats de la structure de la bande (Figure 25.c).

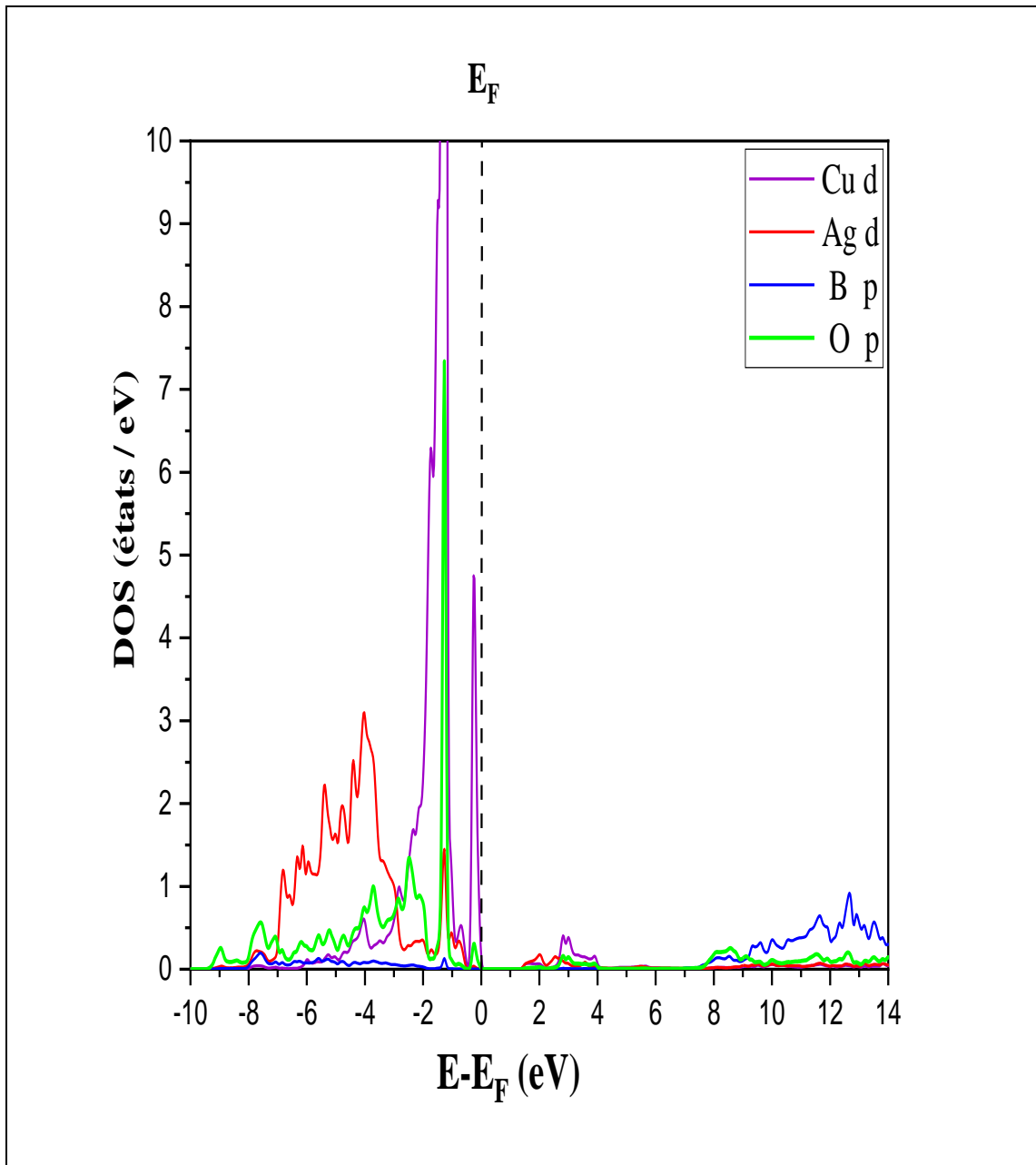


Figure 25.c : Densité d'état partielle du  $\text{Cu}_{0.125}\text{Ag}_{0.875}\text{BO}_2$ .

#### IV.2.4 Densité d'état partielle du $\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$

Le haut de la bande de valence montre la contribution des états  $\text{Cu-}3d$ ,  $\text{Ag-}3d$  avec  $\text{O-}2p$  dans le composé, tandis que le bas de la bande de conduction révèle la contribution de  $\text{Ag-}3d$  et  $\text{Cu-}3d$ . La valeur du gap constaté (1,211 eV) par le calcul de la structure de la bande est confirmée par la densité d'état. (Figure 25.d)

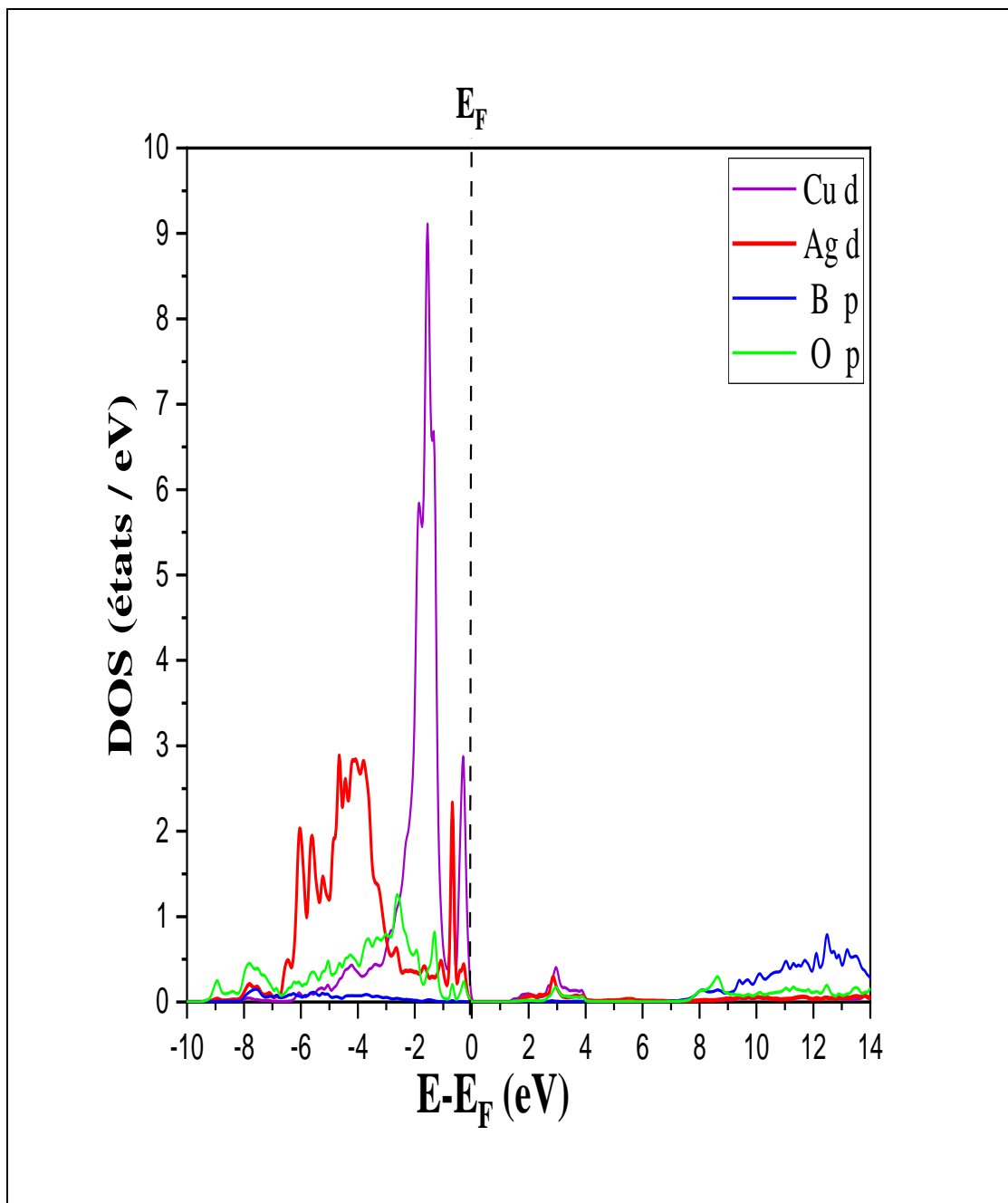
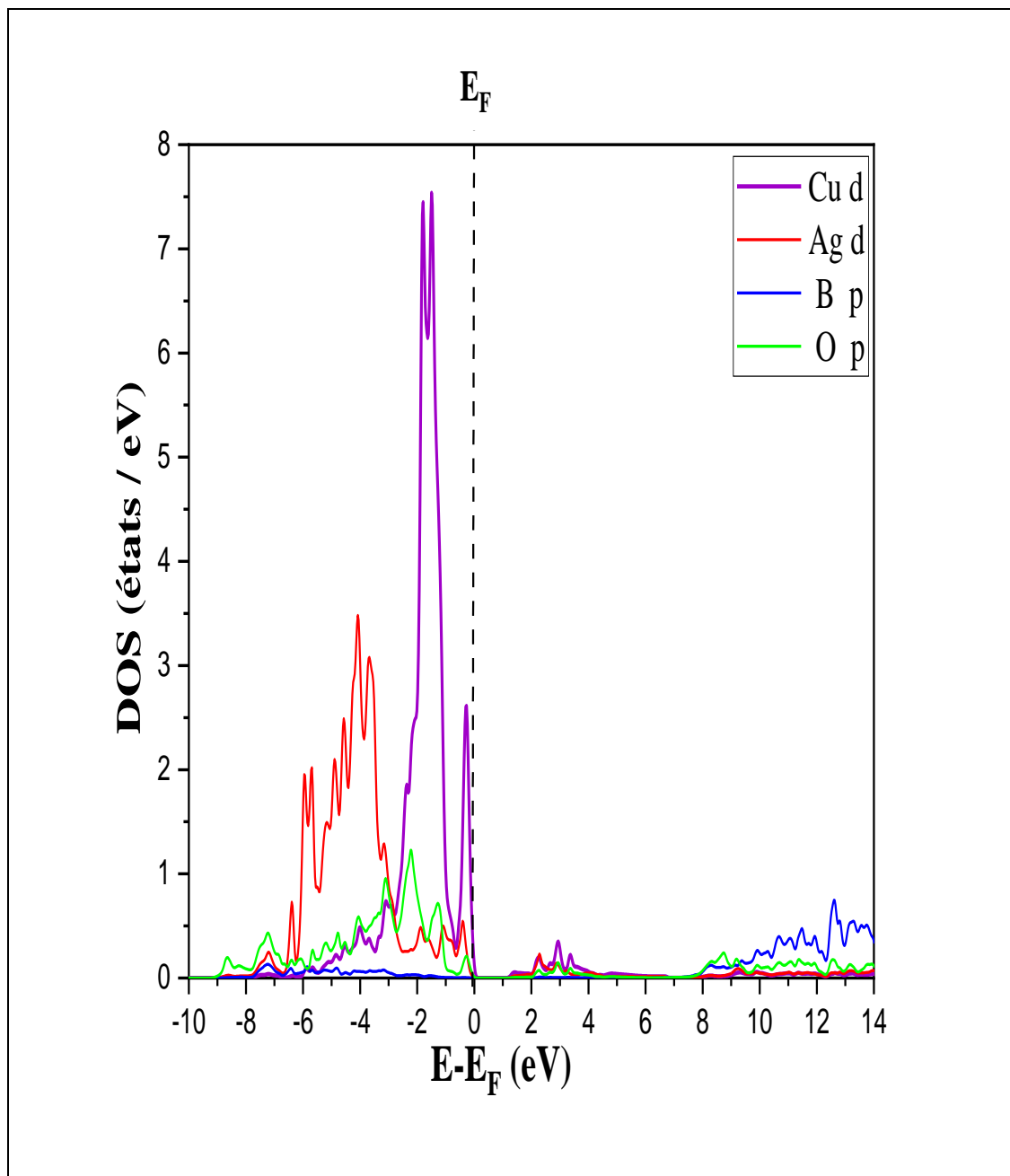


Figure 25.d : Densité d'état partielle du  $\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$  .

### IV.2.5 Densité d'état du $\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.75}\text{BO}_2$

Les états  $\text{Cu-3d}$ ,  $\text{Ag-3d}$  avec  $\text{O-2p}$  du haut de la bande de valence montre leurs contributions dans le composé. (Figure 25.e) alors que pour la bande de conduction montre la contribution de  $\text{Ag-3d}$  et  $\text{Cu-3d}$ . La valeur du gap constaté (1,219 eV) par le calcul de la structure de la bande est confirmée par la densité d'état.



**Figure 25.e :** Densité d'état partielle du  $\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.75}\text{BO}_2$

### IV.3 Structure de bande

L'approximation mBJ (Becke-Johnson modifié) [3] a été utilisée pour calculer la structure de bande pour la super cellule  $AgBO_2$  dopé par des concentrations différentes de cuivre Cu (1/16; 1/8; 3/16; 1/4).

La figure 26.a montre que le composé  $AgBO_2$  non dopé a un gap indirect égal à 1,433 eV et pour les composés  $Cu_xAg_{1-x}BO_2$  leurs valeurs d'écart de bande chute vers 1,03eV pour un dopage par un atome de cuivre puis il commence à évoluer (figures 26.f) après chaque dopage avec un atome de cuivre jusqu'à une valeur de gap de 1,219 eV (Figures 26), les résultats sont présentées dans le tableau 07. On peut voir que la valeur de l'écart de bande ou énergie du gap pour  $AgBO_2$  est plus grand que celui de  $AgBO_2$  dopé par le cuivre  $Cu_xAg_{1-x}BO_2$ , probablement en raison du rayon atomique du cuivre qui est plus petit par rapport à celui de l'atome d'argent (Ag) remplacé (Tableau 07).

Matériaux $Cu_xAg_{1-x}BO_2$	gap (eV)	
	Indirect	Direct
$AgBO_2$	1,460	2,390
$Cu_{0,0625}Ag_{0,9375}BO_2$	1,030	1,220
$Cu_{0,125}Ag_{0,875}BO_2$	1,113	1,367
$Cu_{0,1875}Ag_{0,8125}BO_2$	1,211	1,348
$Cu_{0,25}Ag_{0,75}BO_2$	1,219	1,433

**Tableau 07:** Écart de bande (Gap) des composés  $Cu_xAg_{1-x}BO_2$ .

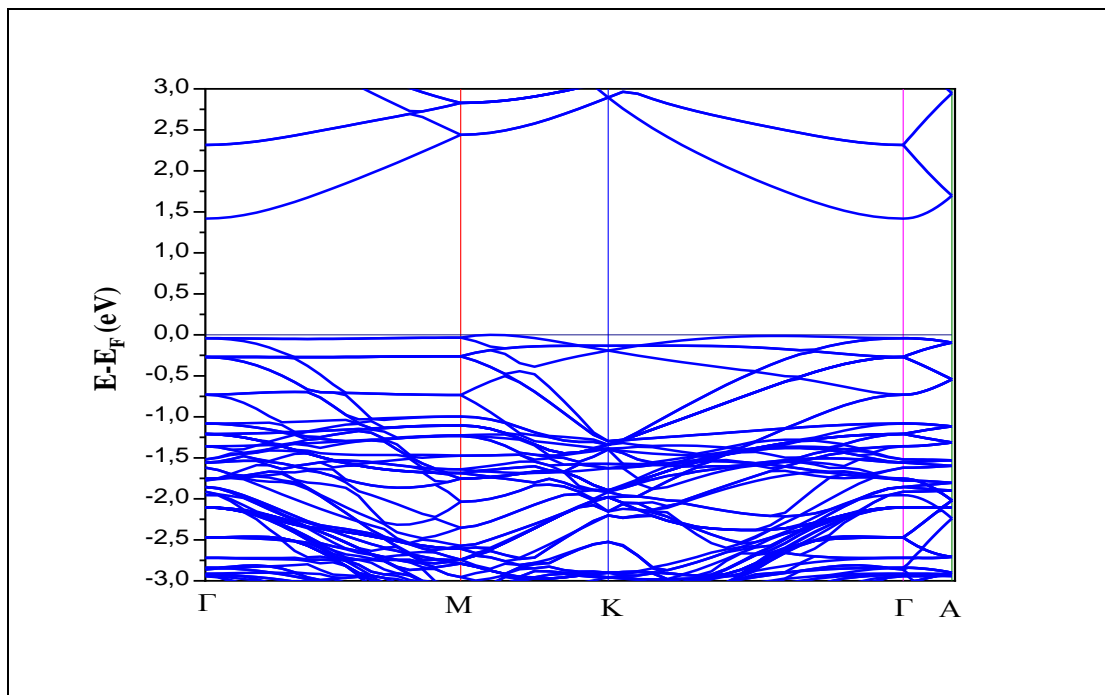


Figure 26.a: Structure de bande du composé  $\text{AgBO}_2$

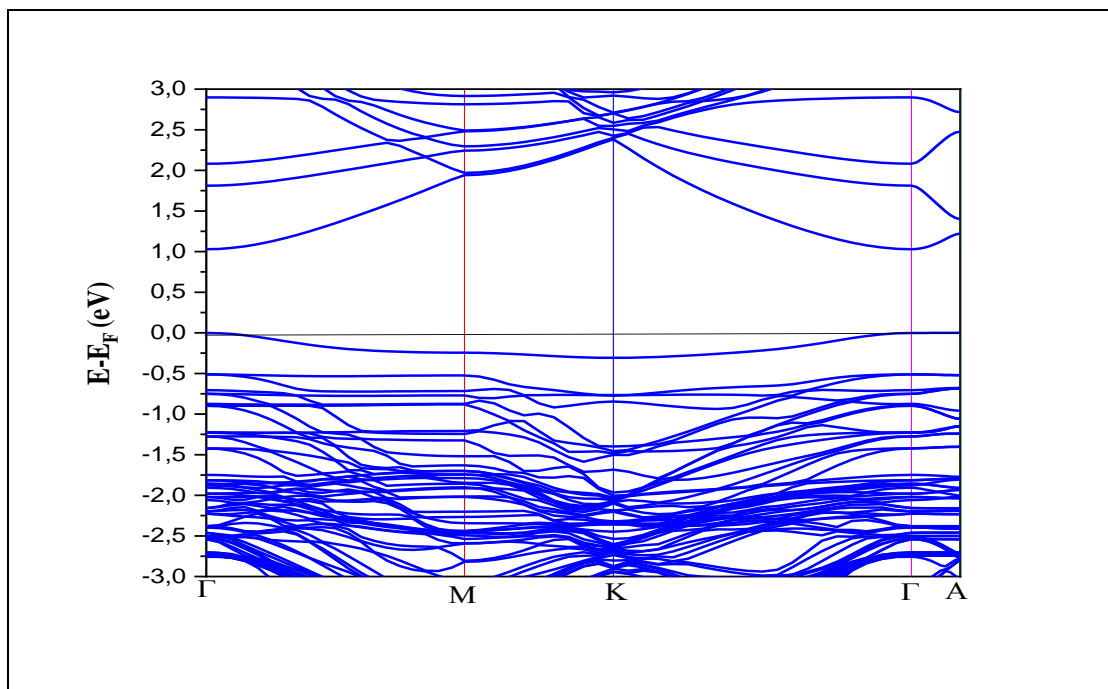


Figure 26.b: Structure de bande du  $\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$ .

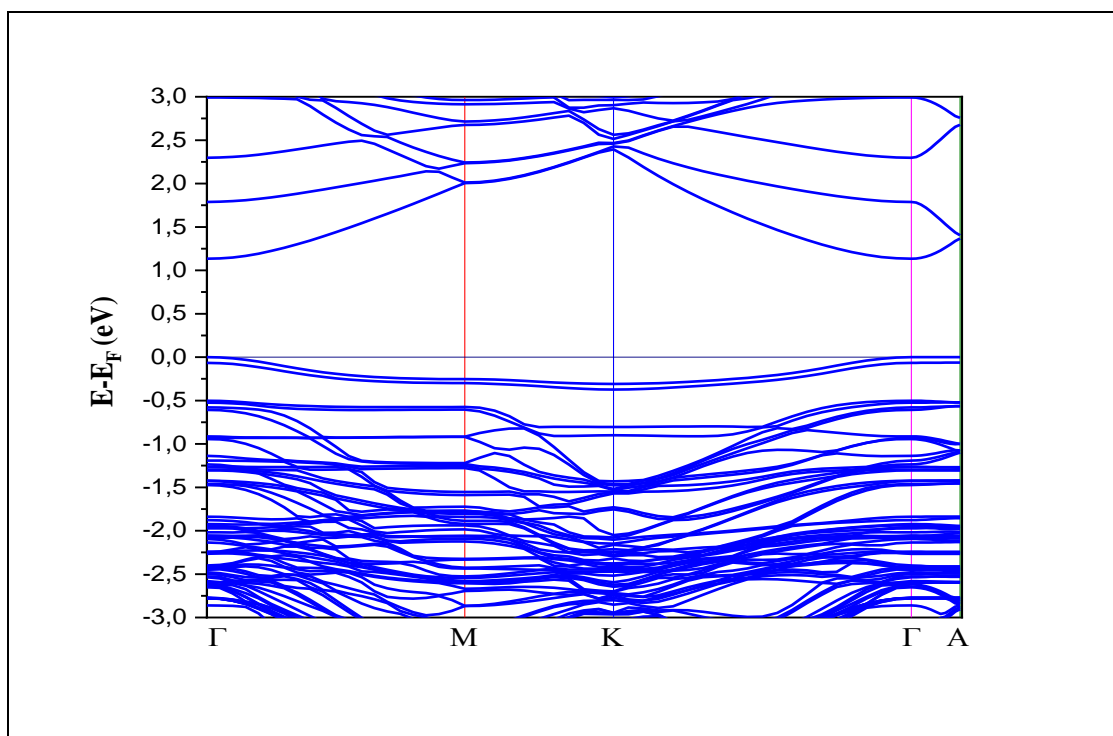


Figure 26.c: Structure de bande du  $\text{Cu}_{0.125}\text{Ag}_{0.875}\text{BO}_2$ .

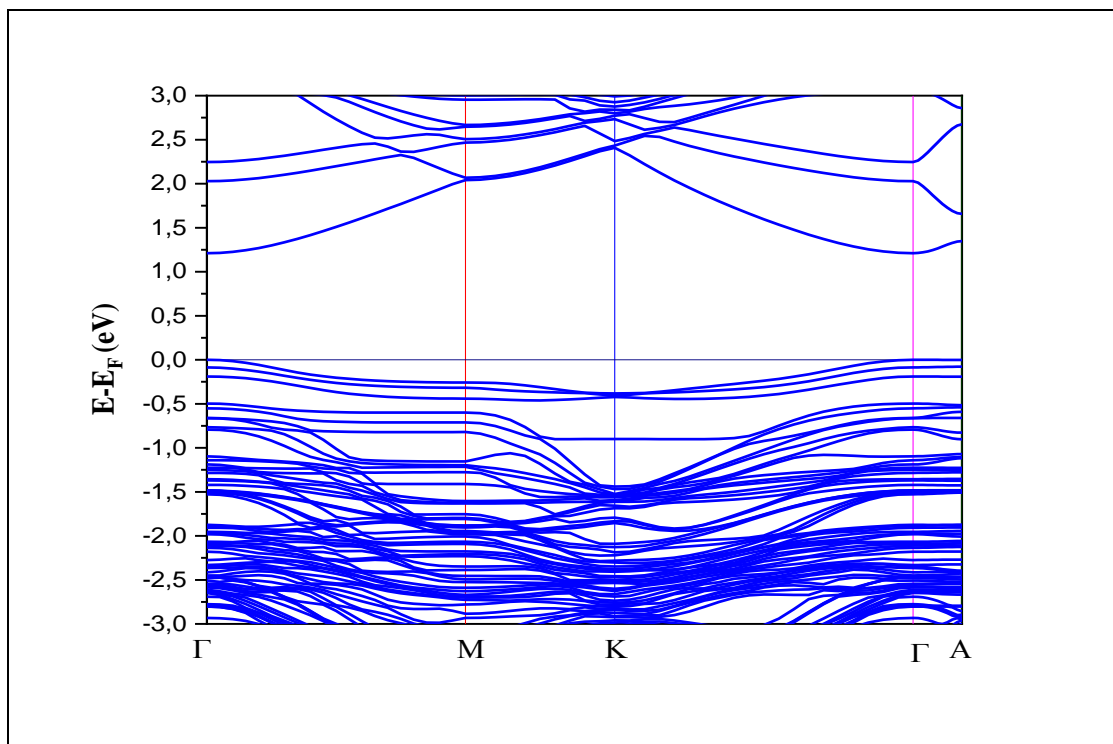


Figure 26.d: Structure de bande du  $\text{Cu}_{0.1875}\text{Ag}_{0.8125}\text{BO}_2$ .

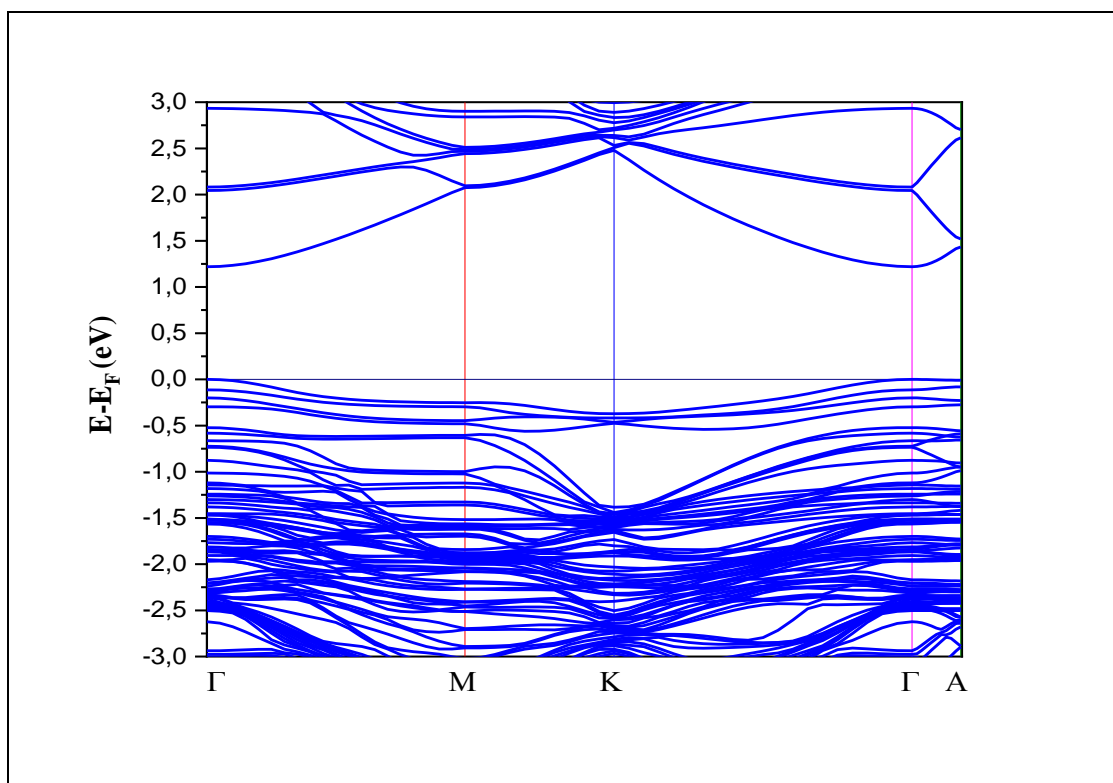


Figure 26.e: Structure de bande du  $\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.75}\text{BO}_2$ .

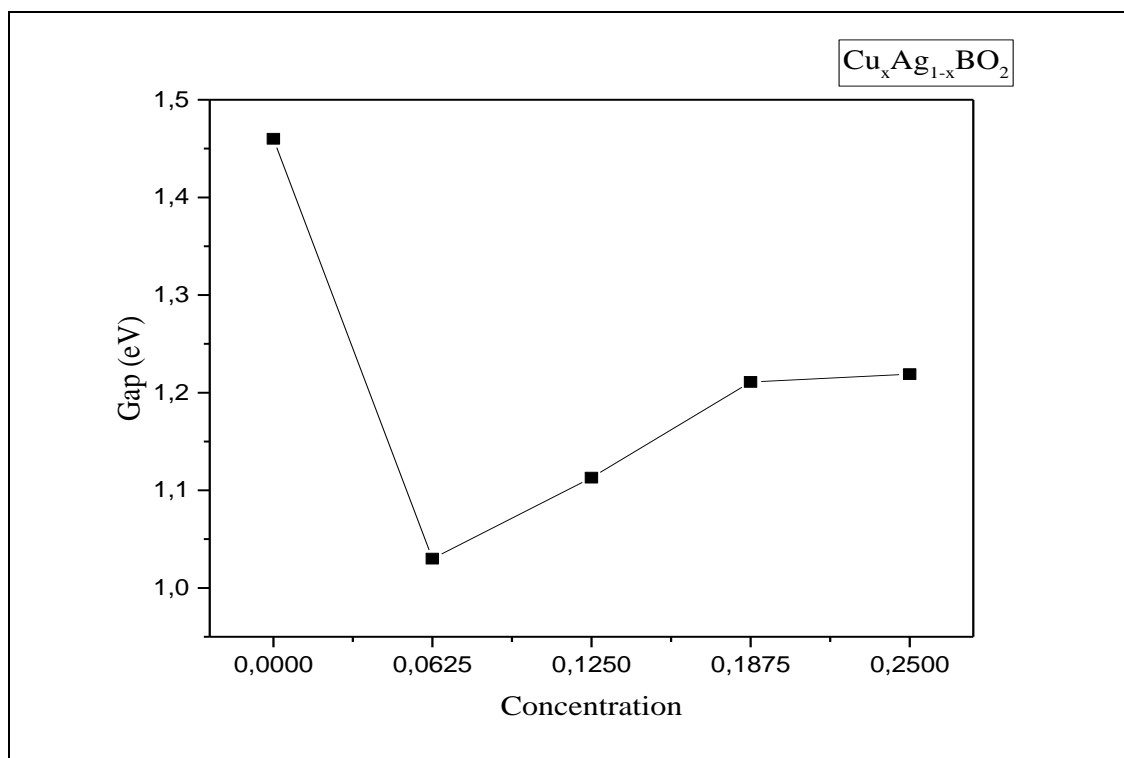


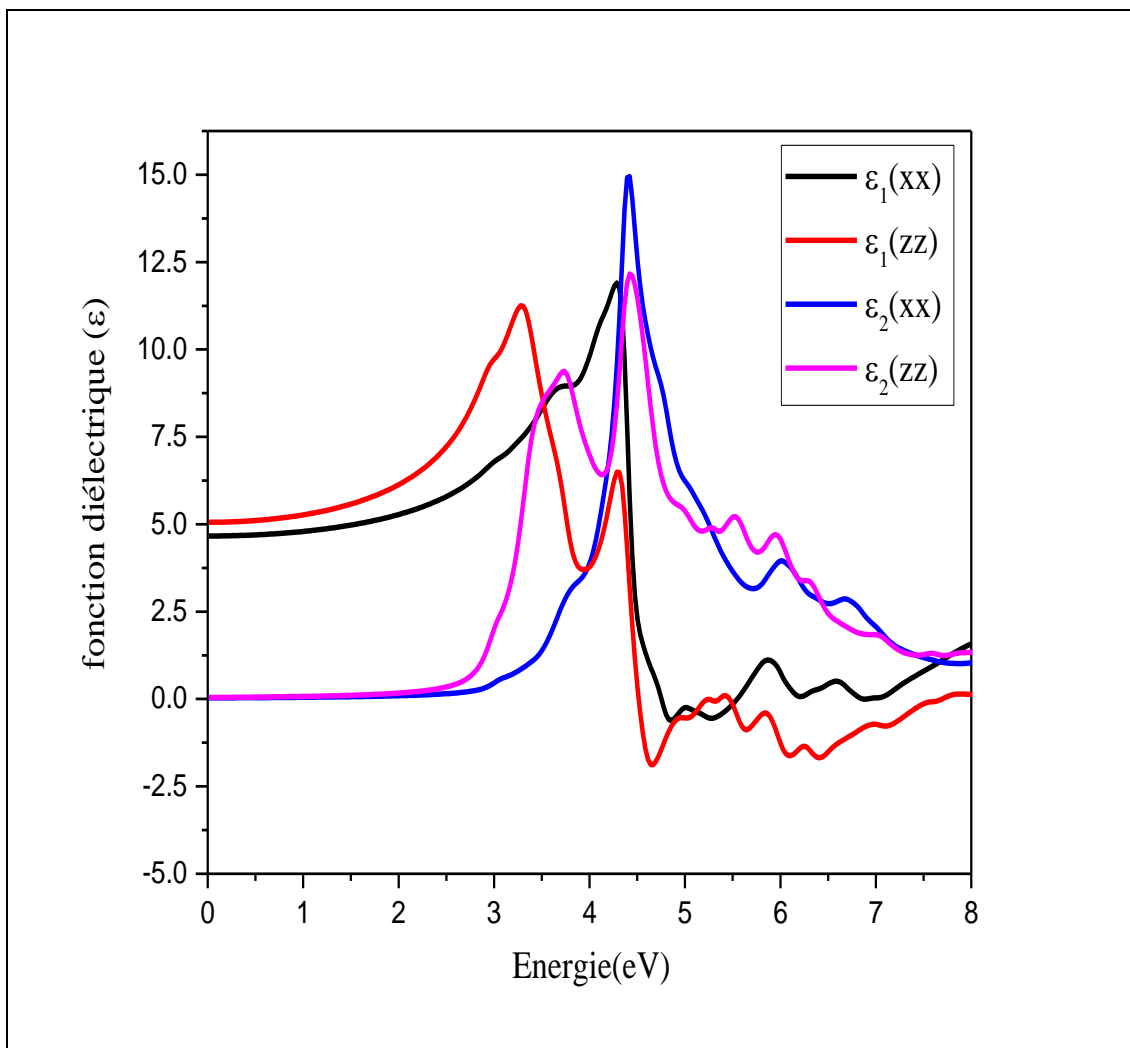
Figure 26.f: Evolution du Gap des composés  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ .

#### IV.4 Propriétés optiques

Afin de mesurer quantitativement les performances des matériaux  $\text{AgBO}_2$  dopés par différentes concentrations de cuivre  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ , l'étude a été réalisée sur divers paramètres optiques tels que la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, la réflectivité et l'indice de réfraction.

##### IV.4.1 Fonction diélectrique

###### IV.4.1.1 Fonction diélectrique de $\text{AgBO}_2$



**Figure 27.a:** Fonction diélectrique de  $\text{AgBO}_2$ .

L'énergie seuil de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique (Figure 27.a) est de 1,43 eV, ce qui est égal à l'écart de structure de la bande calculé par l'approche mBJ. Cette partie imaginaire de  $\text{AgBO}_2$  montre également les valeurs maximales du pic

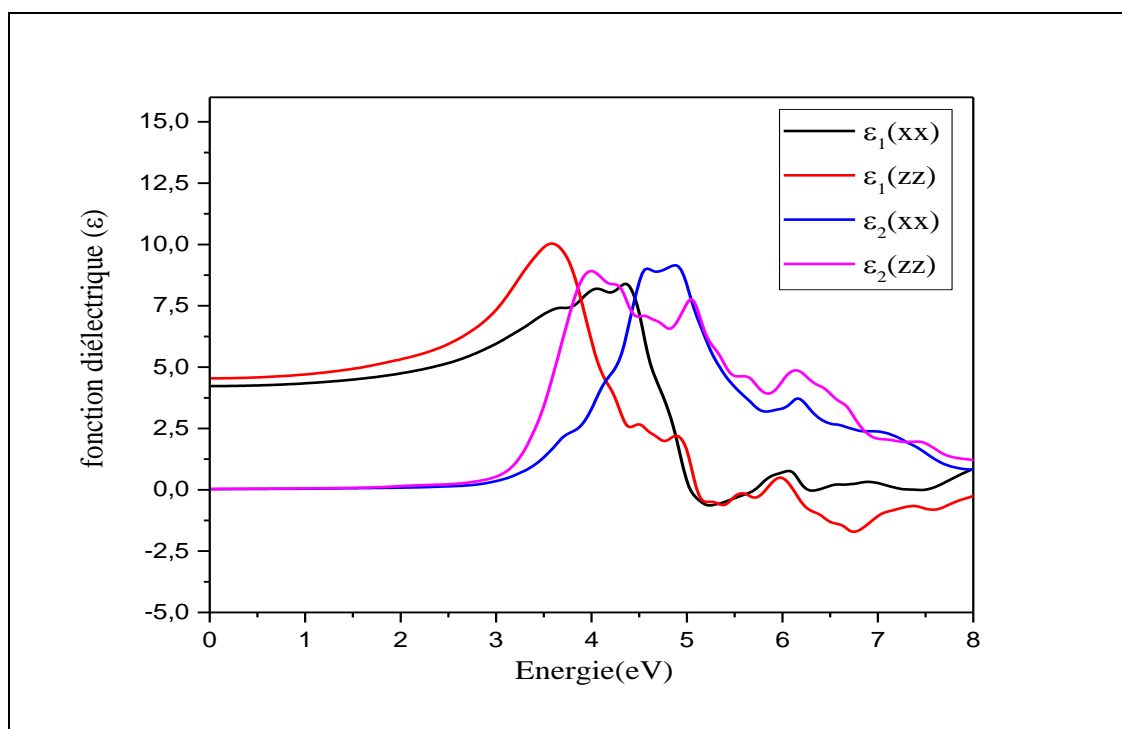
d'absorption 4,43 eV pour les deux directions [100] et [001], tandis que pour la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  les valeurs correspondantes sont 4,29 eV et 3,28 eV selon les directions [100] et [001], respectivement (Figure 27.a), notant que la transparence de  $\text{AgBO}_2$  se situe dans les plages (0 – 2,2) eV.

Pour la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique, une région négative existe dans la gamme d'énergie (2,2 – 10 eV), caractéristique de la propagation d'une onde électromagnétique sur la surface du composé. L'autre côté de la plage d'énergie (0 à 2,2 eV) signifie que la propagation de l'onde électromagnétique est à l'intérieur du composé avec une forte atténuation qui explique la forte absorption. Ce matériau a une fonction diélectrique similaire dans la gamme d'énergie indiquée à la figure 27.a.

La limite de fréquence zéro  $\epsilon_1(0)$ , la partie réelle de la fonction diélectrique  $\epsilon_1(\omega)$  est appelée constante diélectrique statique. La valeur  $\epsilon_1(0)$  calculée pour  $\text{AgBO}_2$  est 4,663 dans le sens [100].

#### IV.4.1.2 Fonction diélectrique du $\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$ :

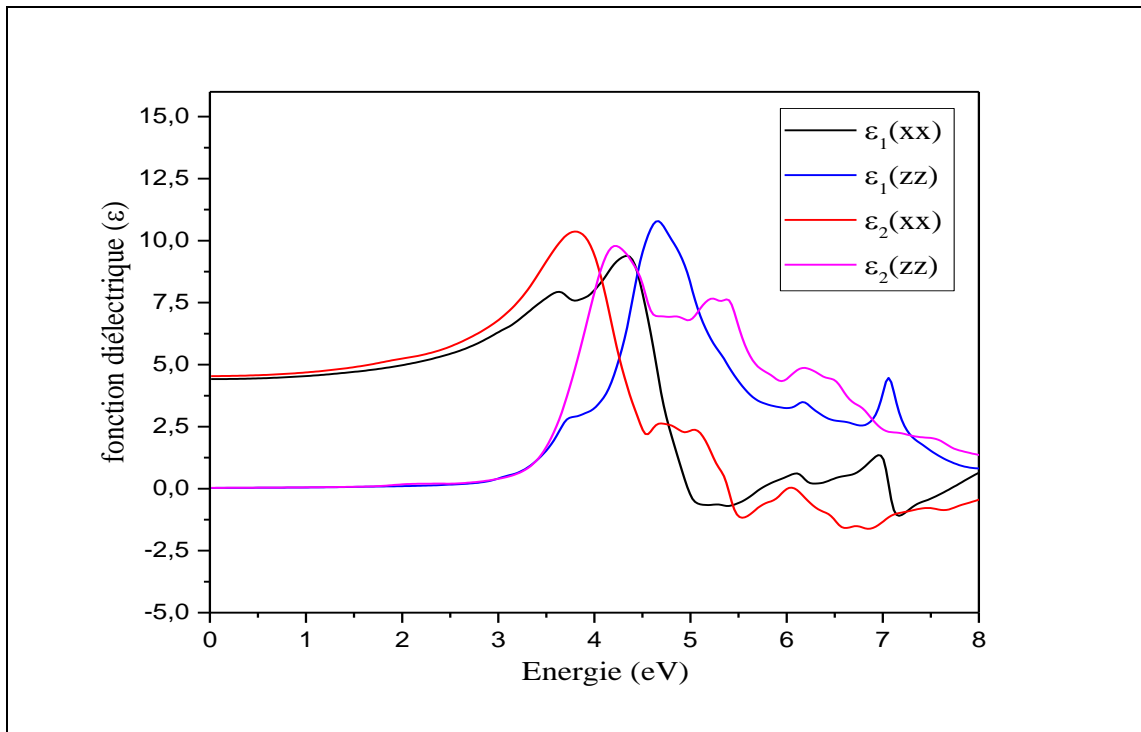
L'énergie seuil de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique (Figure 27.b) est de 1,03 eV, ce qui est égal à l'écart de structure de la bande calculé par l'approche mBJ. Cette partie imaginaire du  $\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$  montre également les valeurs maximales du pic d'absorption 4,88 eV et 3,99 eV pour les directions [100] et [001] respectivement, tandis que pour la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  les valeurs correspondantes sont 4,37 eV et 3,58 eV selon les directions [100] et [001], respectivement (Figure 27.b), notant que la transparence du  $\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$  se situe dans les plages (0 – 2,8 eV). Pour la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique, une région négative existe dans la gamme d'énergie (2,8 – 10 eV), caractéristique de la propagation d'une onde électromagnétique sur la surface du composé. L'autre côté de la plage d'énergie (0 à 2,8 eV) signifie que la propagation de l'onde électromagnétique est à l'intérieur du composé avec une forte atténuation qui explique la forte absorption. Ce matériau a une fonction diélectrique similaire dans la gamme d'énergie indiquée à la figure 27.b. La limite de fréquence zéro  $\varepsilon_1(0)$ , la partie réelle de la fonction diélectrique  $\varepsilon_1(\omega)$  est appelée constante diélectrique statique. La valeur  $\varepsilon_1(0)$  calculée pour  $\text{AgBO}_2$  est 4,227 dans le sens [100].



**Figure 27.b:** Fonction diélectrique du  $\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$ .

#### IV.4.1.3 Fonction diélectrique du $\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$ :

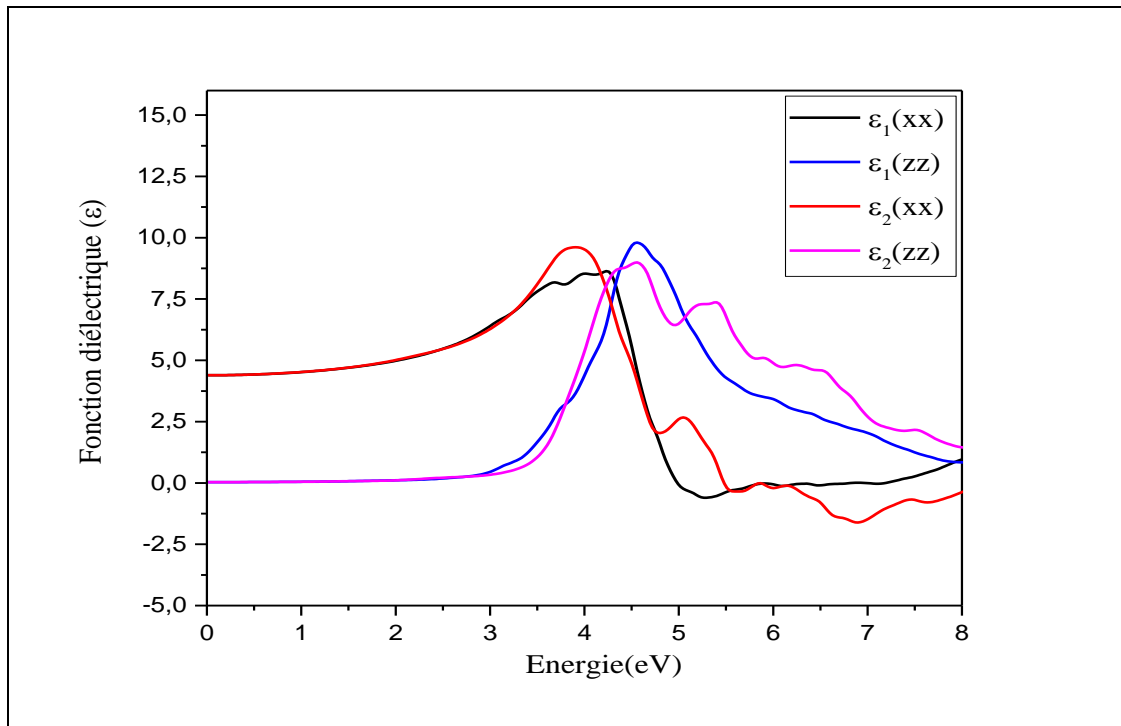
L'énergie seuil de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique (Figure 27.c) est de 1,133 eV, ce qui est égal à l'écart de structure de la bande calculé par l'approche mBJ. Cette partie imaginaire du  $\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$  montre également les valeurs maximales du pic d'absorption 4,67 eV et 4,2 eV pour les directions [100] et [001] respectivement, tandis que pour la partie réelle les valeurs correspondantes sont 4,34 eV et 3,8 eV selon les directions [100] et [001], respectivement (Figure 27.c), notant que la transparence du  $\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$  se situe dans les plages (0 – 3,2) eV. Pour la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique, une région négative existe dans la gamme d'énergie (3,2 – 10 eV), caractéristique de la propagation d'une onde électromagnétique sur la surface du composé. L'autre côté de la plage d'énergie (0 à 3,2 eV) signifie que la propagation de l'onde électromagnétique est à l'intérieur du composé avec une forte atténuation qui explique la forte absorption. Ce matériau a une fonction diélectrique similaire dans la gamme d'énergie indiquée à la figure 27.c. La limite de fréquence zéro  $\varepsilon_1(0)$ , la partie réelle de la fonction diélectrique  $\varepsilon_1(\omega)$  est appelée constante diélectrique statique. La valeur  $\varepsilon_1(0)$  calculée pour  $\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$  est 4,416 dans le sens [100].



**Figure 27.c:** La fonction diélectrique du  $\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$ .

#### IV.4.1.4 Fonction diélectrique du $\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$ :

L'énergie seuil de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique (Figure 27.d) est de 1,211 eV, ce qui est égal à l'écart de structure de la bande calculé par l'approche mBJ. Cette partie imaginaire du  $\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$  montre également les valeurs maximales du pic d'absorption 4,55 eV pour les deux directions [100] et [001], tandis que pour la partie réelle les valeurs correspondantes sont 4,23 eV et 3,91 eV selon les directions [100] et [001], respectivement (Figure 27.d), notant que la transparence du  $\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$  se situe dans les plages (0 – 2,9) eV. Pour la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique, une région négative existe dans la gamme d'énergie (2,9 – 10 eV), caractéristique de la propagation d'une onde électromagnétique sur la surface du composé. L'autre côté de la plage d'énergie (0 à 2,9 eV) signifie que la propagation de l'onde électromagnétique est à l'intérieur du composé avec une forte atténuation qui explique la forte absorption. Ce matériau a une fonction diélectrique similaire dans la gamme d'énergie indiquée à la figure 27.d. La limite de fréquence zéro  $\varepsilon_1(0)$ , la partie réelle de la fonction diélectrique  $\varepsilon_1(\omega)$  est appelée constante diélectrique statique. La valeur  $\varepsilon_1(0)$  calculée pour  $\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$  est 4,392 dans le sens [100].



**Figure 27.d:** La fonction diélectrique du  $\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$ .

#### IV.4.1.5. Fonction diélectrique du $\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$ :

L'énergie seuil de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique (Figure 27.e) est de 1,22 eV, ce qui est égal à l'écart de structure de la bande calculé par l'approche mBJ. Cette partie imaginaire du  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$  montre également les valeurs maximales du pic d'absorption 4,34 eV pour les deux directions [100] et [001] respectivement, tandis que pour la partie réelle les valeurs correspondantes sont 4,07 eV et 3,52 eV selon les directions [100] et [001], respectivement (Figure 26.e), notant que la transparence du  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$  se situe dans les plages (0 – 2,8) eV. Pour la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique, une région négative existe dans la gamme d'énergie (3,2 – 10 eV), caractéristique de la propagation d'une onde électromagnétique sur la surface du composé. L'autre côté de la plage d'énergie (0 à 3,2 eV) signifie que la propagation de l'onde électromagnétique est à l'intérieur du composé avec une forte atténuation qui explique la forte absorption. Ce matériau a une fonction diélectrique similaire dans la gamme d'énergie indiquée à la figure 26.e. La limite de fréquence zéro  $\varepsilon_1(0)$ , la partie réelle de la fonction diélectrique  $\varepsilon_1(\omega)$  est appelée constante diélectrique statique. La valeur  $\varepsilon_1(0)$  calculée pour  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$  est 4,416 eV dans le sens [100].

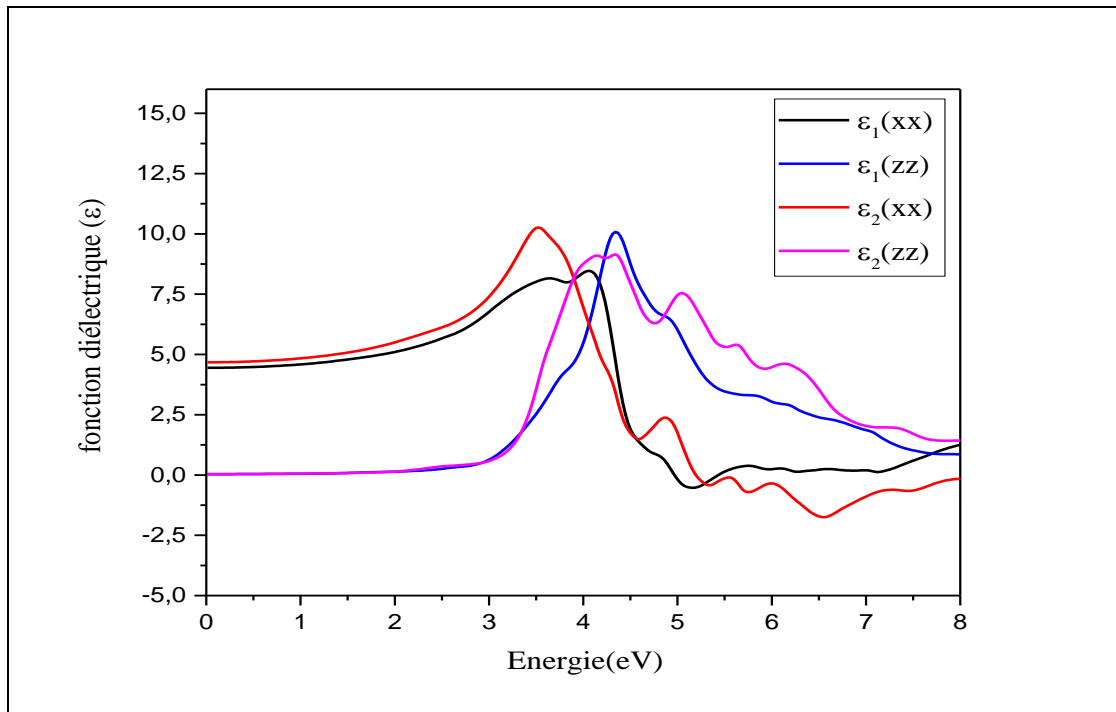
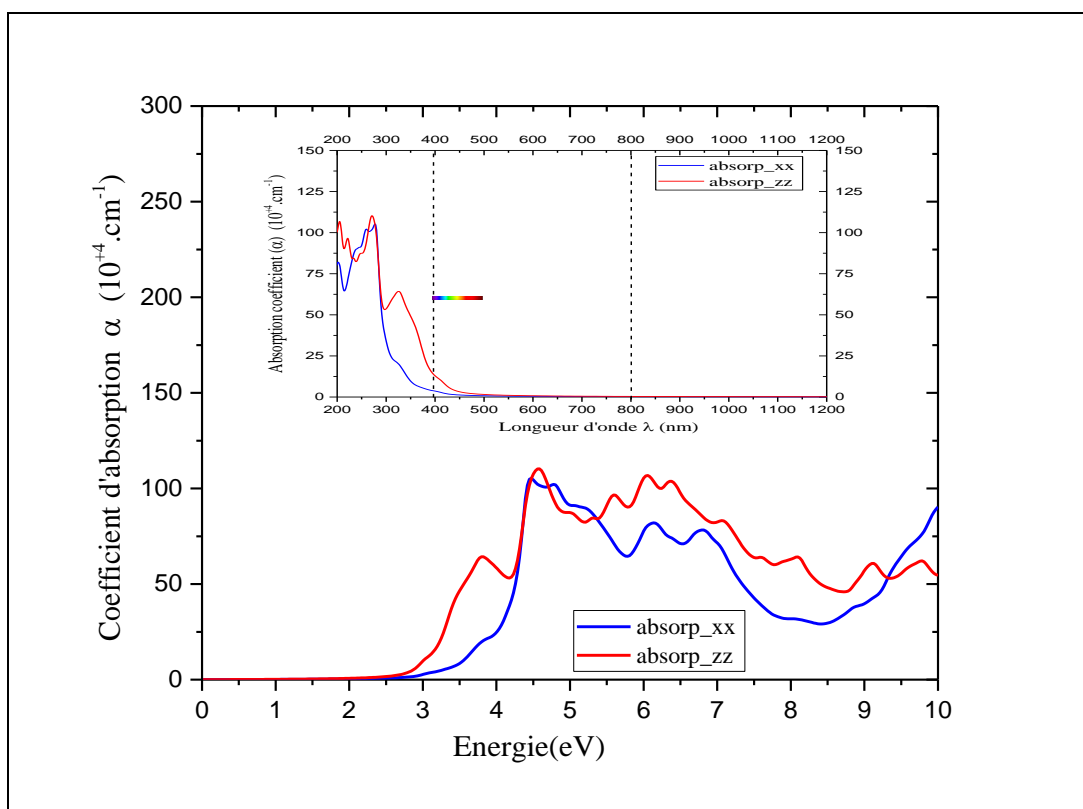


Figure 27.e: La fonction diélectrique du  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$

## IV.4.2 Coefficient d'absorption $\alpha$

### IV.4.2.1 Coefficient d'absorption $\alpha$ de $AgBO_2$

Le spectre d'absorption  $\alpha$  représenté à la [figure 28.a](#) montre que l'absorption du matériau commence à partir de 2,65 eV, au-delà de laquelle le coefficient d'absorption selon la direction [100] commence à augmenter jusqu'à un maximum de  $4,48 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Par conséquent, les deux composés sont transparents dans le domaine visible.

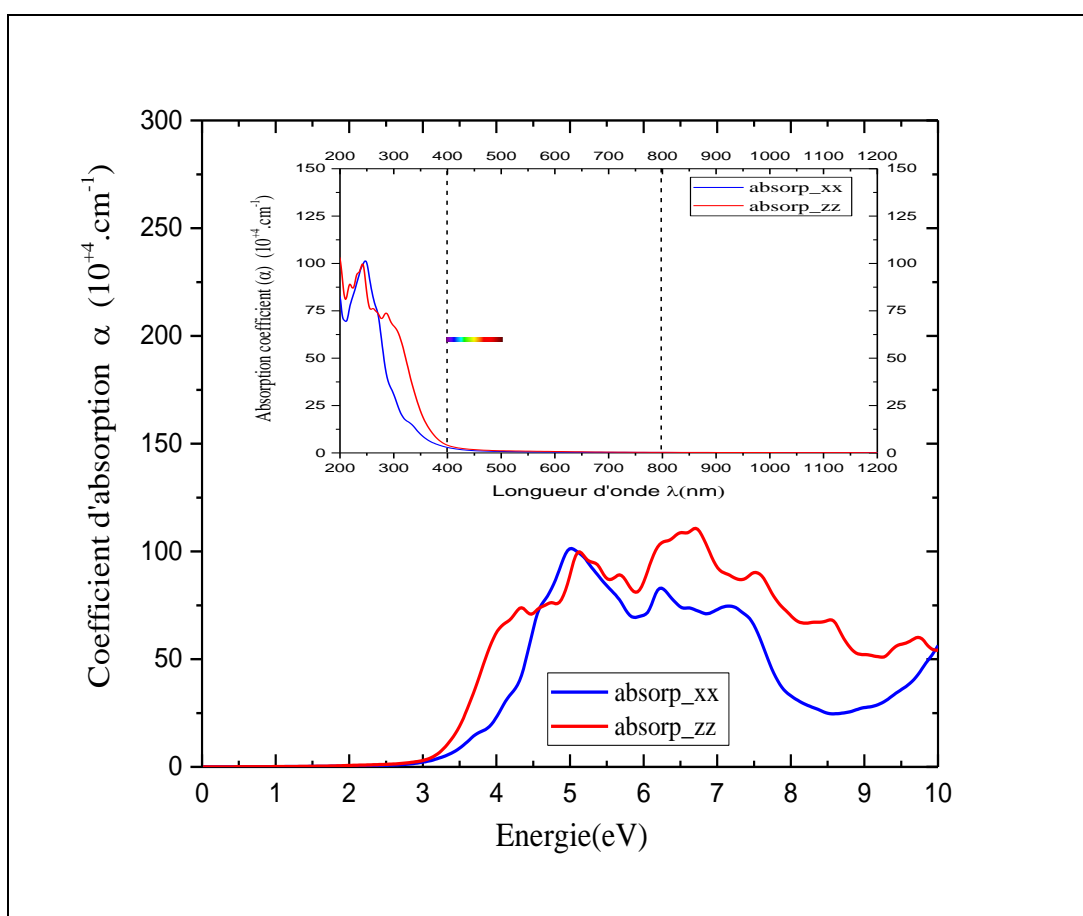


**Figure 28.a:** Coefficient d'absorption du composé  $AgBO_2$ .

On remarque comme il a été indiqué dans la discussion de fonction diélectrique une forte absorption dans la région UV et une transparence dans le domaine visible suite à l'absence des transitions électroniques dans cette gamme d'énergie pour toutes les concentrations étudiées. Les résultats obtenus pour les autres concentrations sont illustrés dans le [tableau 08](#).

Matériaux $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$	Energie d'absorption $\alpha$ (eV)	coefficient d'absorption maximale ( $10^{+4}.\text{cm}^{-1}$ )
$\text{AgBO}_2$	2,65	105,3
$\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$	2,68	101,4
$\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$	2,59	112,34
$\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$	2,52	97,81
$\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$	2,36	89,29

**Tableau 8:** Coefficient d'absorption des composés  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ .



**Figure 28.b:** Coefficient d'absorption du  $\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$ .

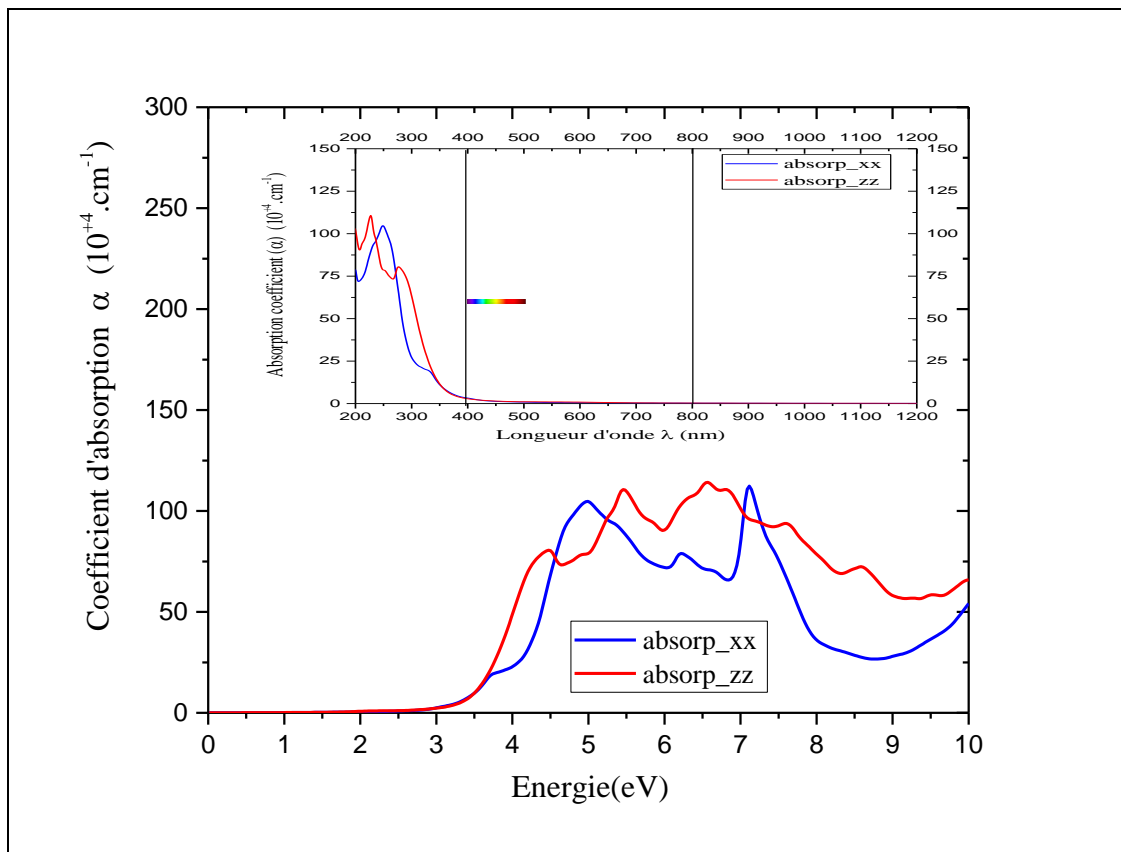


Figure 28.c: Coefficient d'absorption du  $\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$ .

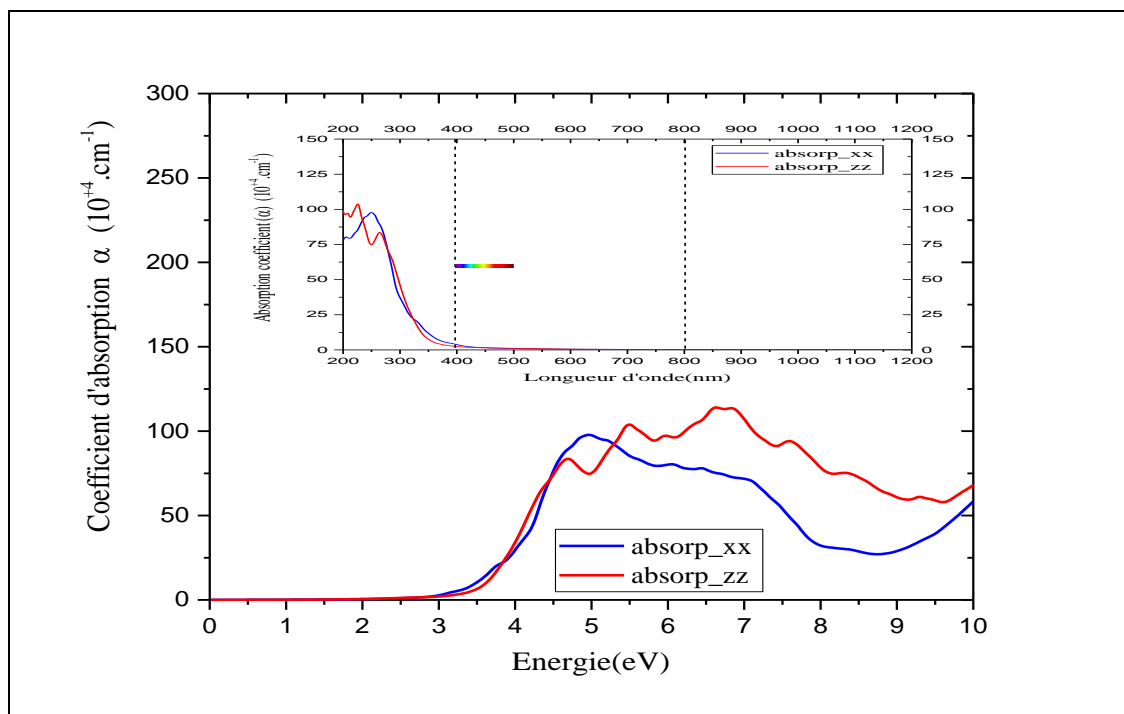
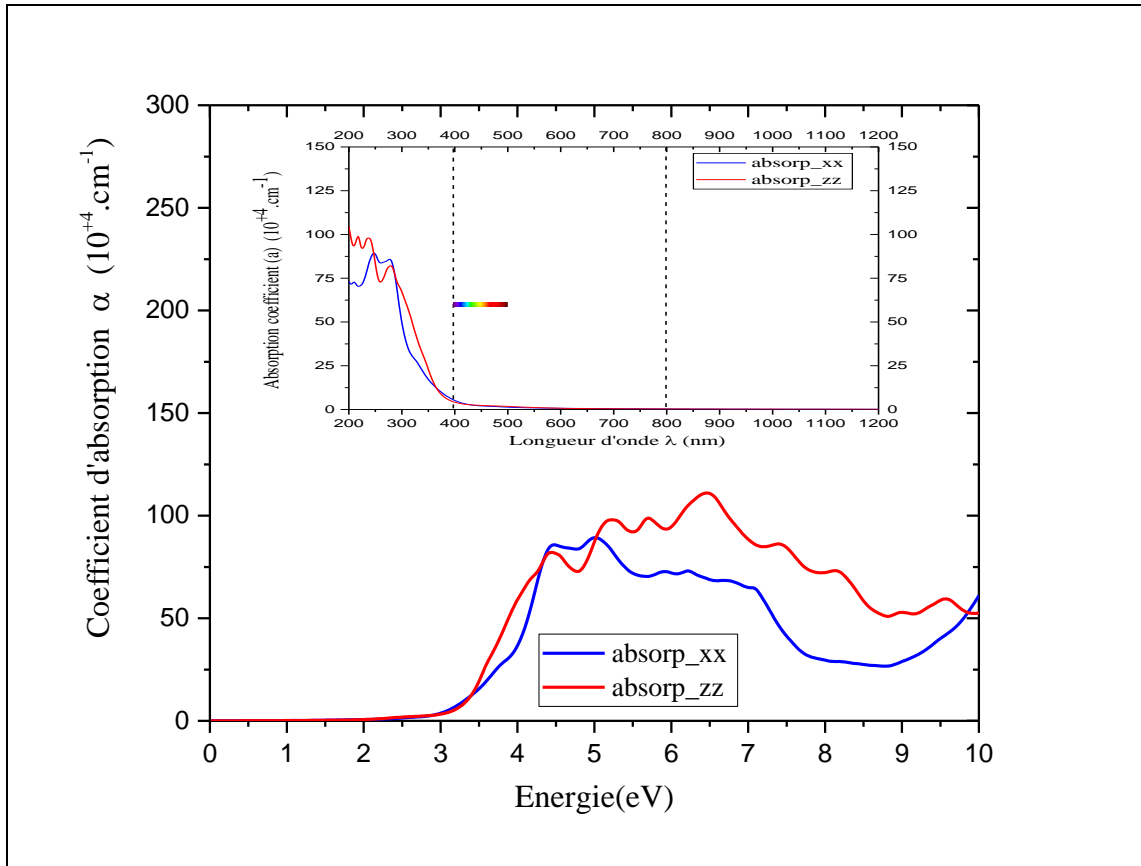


Figure 28.d: Coefficient d'absorption du  $\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$ .



**Figure 28.e:** Coefficient d'absorption du  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$ .

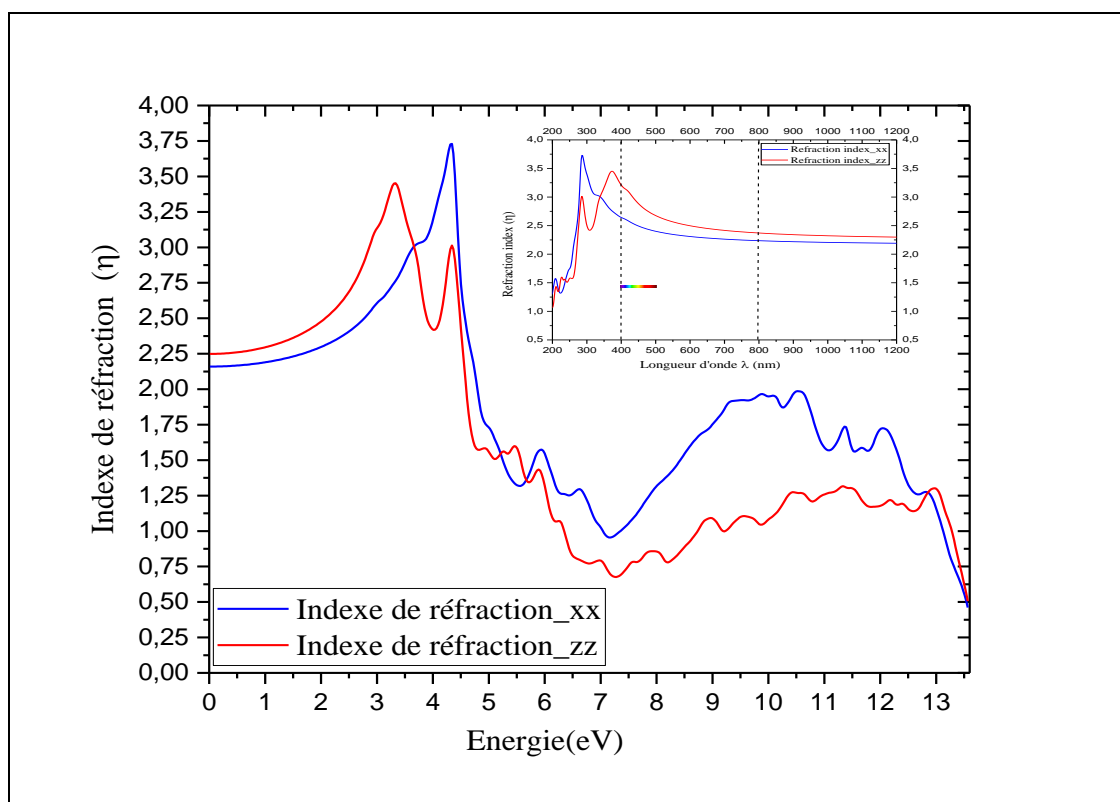
#### IV.4.3 Indice de réfraction ( $\eta$ ):

L'indice de réfraction  $\eta$  est un paramètre optique important caractérisant la propagation de la lumière à travers un matériau. La valeur statique de l'indice de réfraction  $\eta(0)$  de  $\text{AgBO}_2$  est de 2,15 selon l'axe [100] et 2,24 selon l'axe [001] ce qui indique que le matériau  $\text{AgBO}_2$  est anisotrope (Figure 29.a). D'autre part, un grand pic est observé dans l'intervalle d'énergie entre 3 et 5 (eV) (Figure 29.a) en raison de la transition des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Les résultats obtenus pour les autres concentrations  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$  sont illustrés dans le [tableau 09](#).

Matériaux $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$	$\eta(0)$		Type du matériau
	selon l'axe [100]	selon l'axe [001]	
$\text{AgBO}_2$	2,150	2,24	Anisotrope
$\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$	2,056	2,131	Anisotrope
$\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$	2,100	2,101	Anisotrope
$\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$	2,096	2,096	Isotrope
$\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$	2,108	2,160	Anisotrope

**Tableau 9:** L'indice de réfraction  $\eta$  des composés  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ .

On remarque que Les indices de réfractions sont égaux pour le composé  $\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$  dans les deux directions [100] et [001], donc on peut dire qu'il est optiquement isotrope ce qui donne la présence de la même réfraction dans ce matériau selon les deux directions [100] et [001].



**Figure 29.a:** Indice de réfraction du composé  $\text{AgBO}_2$ .

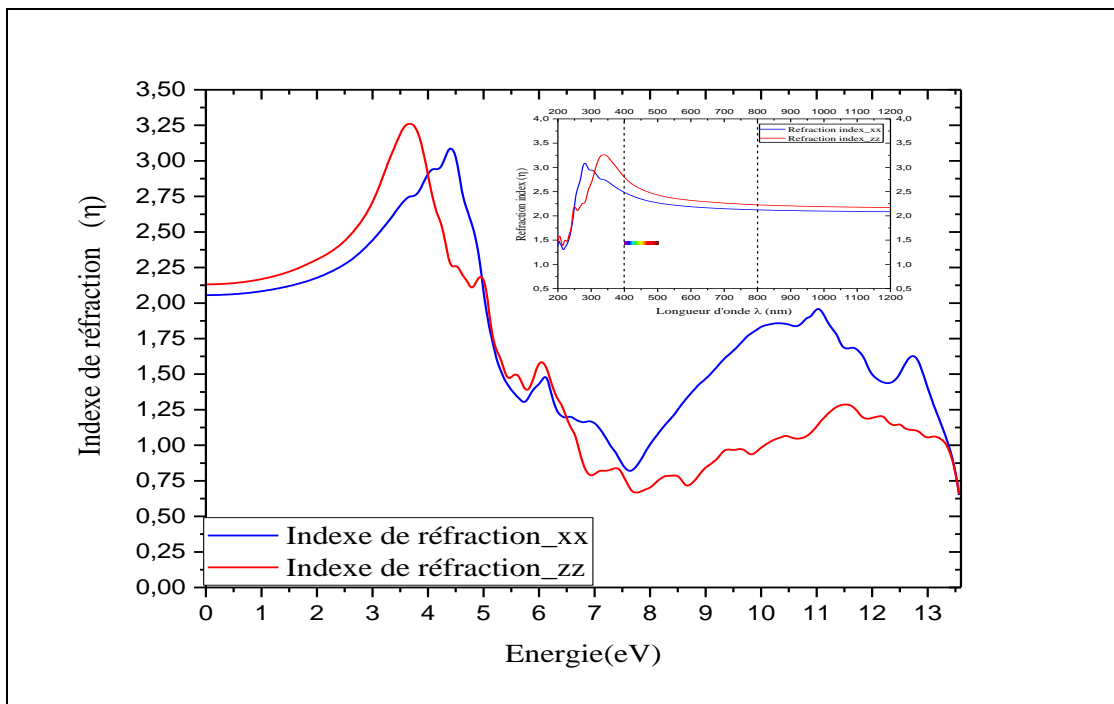


Figure 29.b: Indice de réfraction du composé  $\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$ .

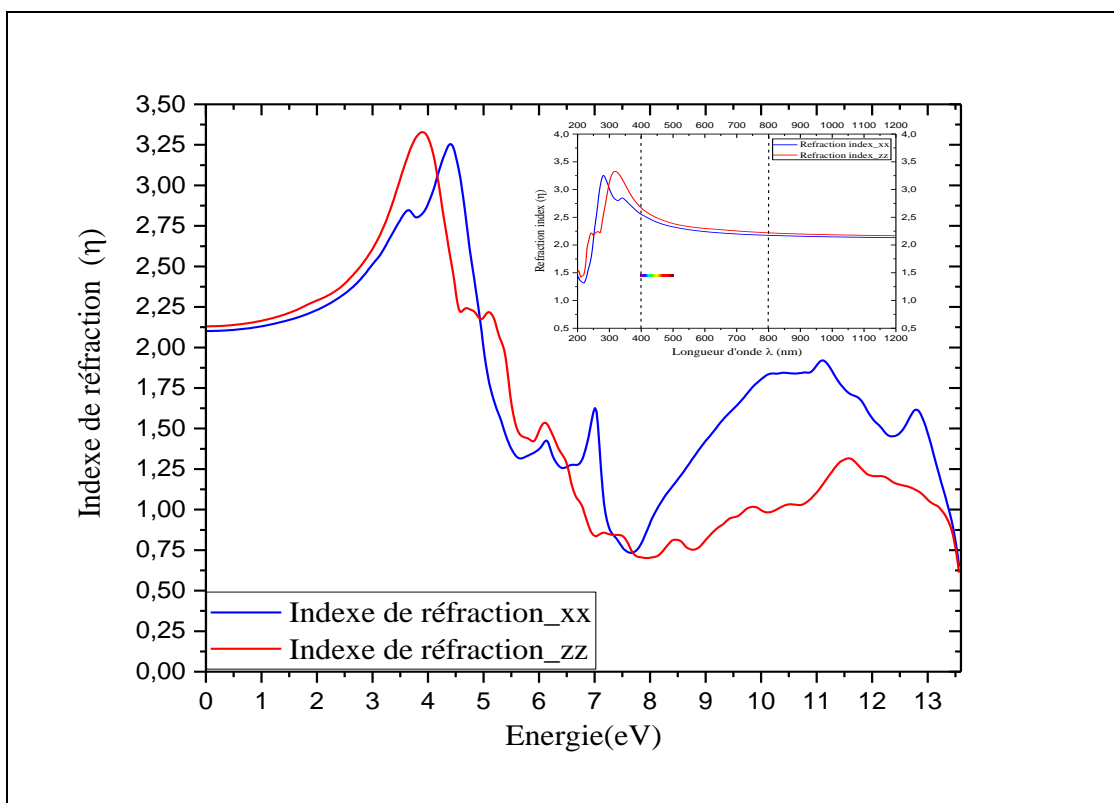


Figure 29.c: Indice de réfraction du composé  $\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$ .

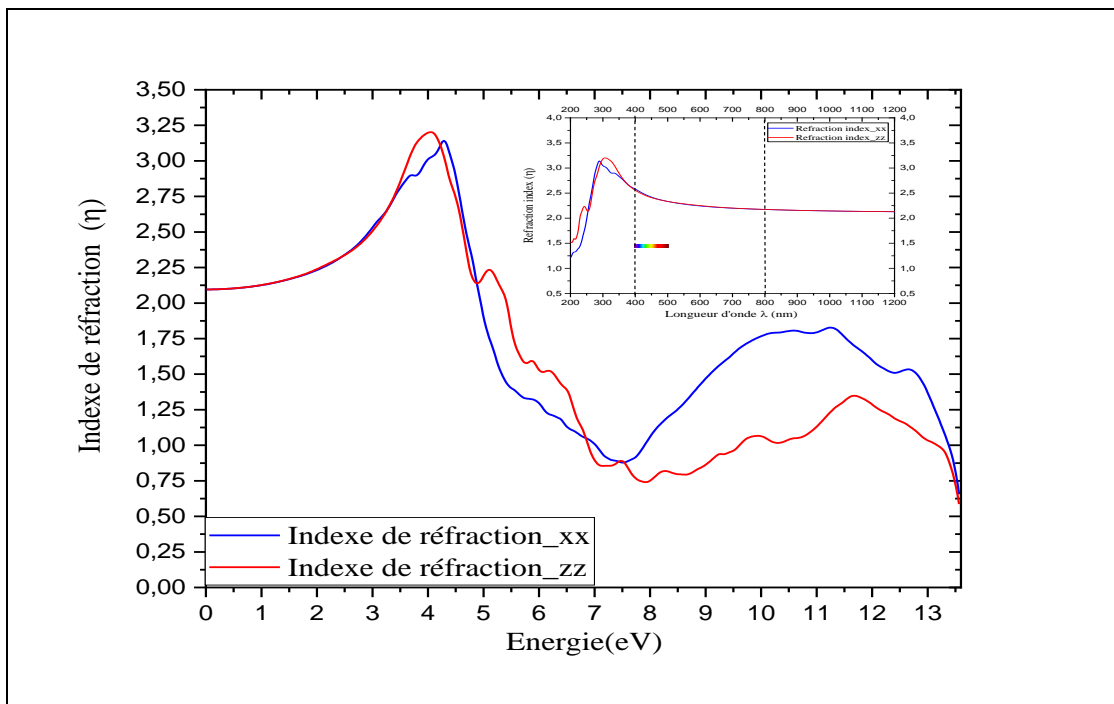


Figure 29.d: Indice de réfraction du composé  $\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$

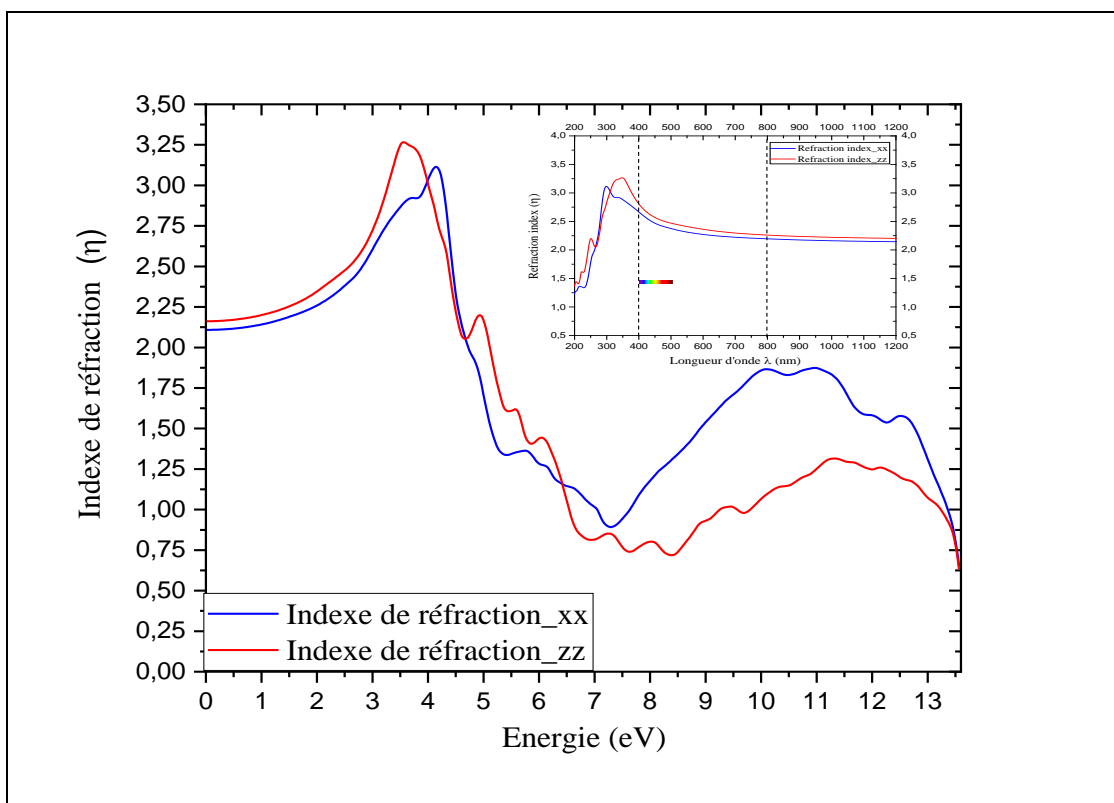


Figure 29.e: Indice de réfraction du composé  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$ .

#### IV.4.4 Réflectivité

On remarque que le dopage de ce matériau par le cuivre influe beaucoup plus sur la réflexion selon la direction [001], alors qu'elle est plus stable selon la direction [100] dans le domaine IR et qui présentent une valeur moyenne de 12,5% les résultats sont portés dans le [tableau10](#)

Matériaux $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$	La réflectivité (%)	
	selon l'axe [100]	selon l'axe [001]
$\text{AgBO}_2$	13,47	14,78
$\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$	11,94	13,06
$\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$	12,61	13,04
$\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$	12,53	12,53
$\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$	12,71	13,5

**Tableau 10:** La réflectivité des différentes concentrations  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ .

On remarque que la réflectivité prend sa valeur maximale dans le domaine UV sur les deux directions pour le matériau  $\text{AgBO}_2$  (Figure 30.a) non dopé puis elle chute à partir de la première concentration de cuivre. [Tableau 11](#)

Matériaux $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$	$\lambda$ (nm)	Valeur maximale de la réflectivité (%) selon l'axe [100]	$\lambda$ (nm)	Valeur maximale de la réflectivité (%) selon l'axe [001]
$\text{AgBO}_2$	278	44	269	45
$\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$	248	38	240	37
$\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$	250	39	226	39
$\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$	253	37	224	36
$\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$	282	37	240	36

**Tableau 11:** Valeur maximale de la réflectivité des  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ .

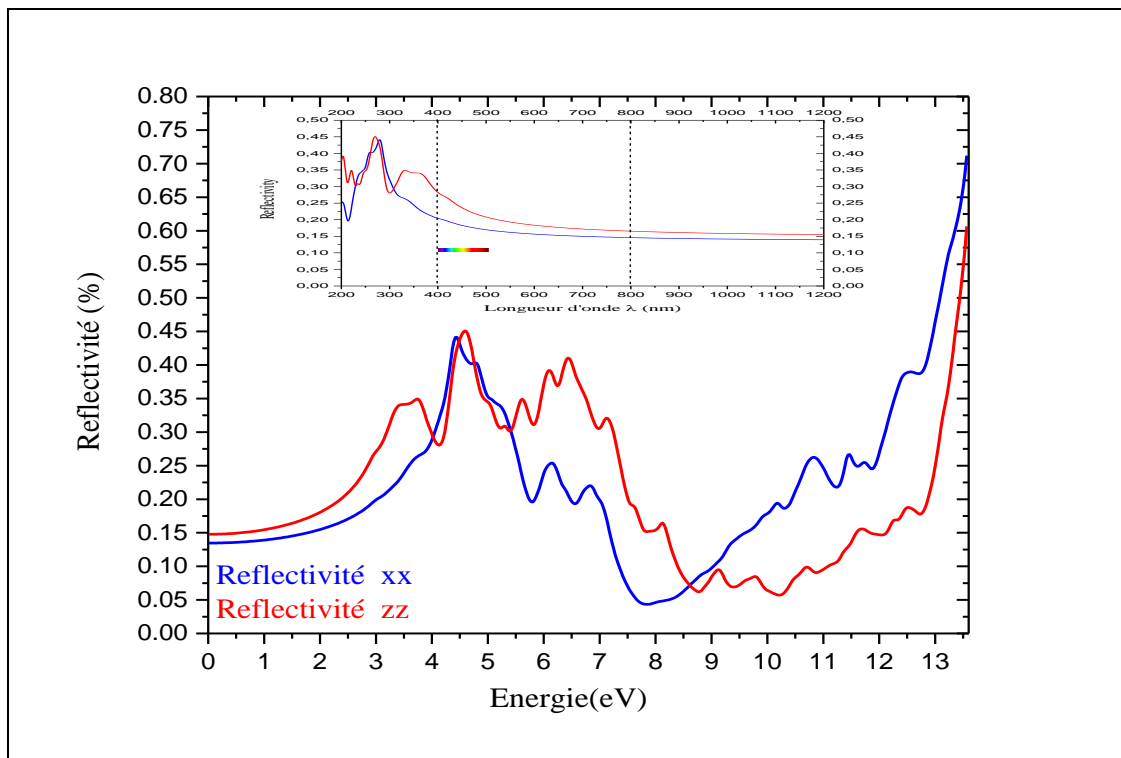


Figure 30.a: Spectre de la réflectivité du composé  $AgBO_2$ .

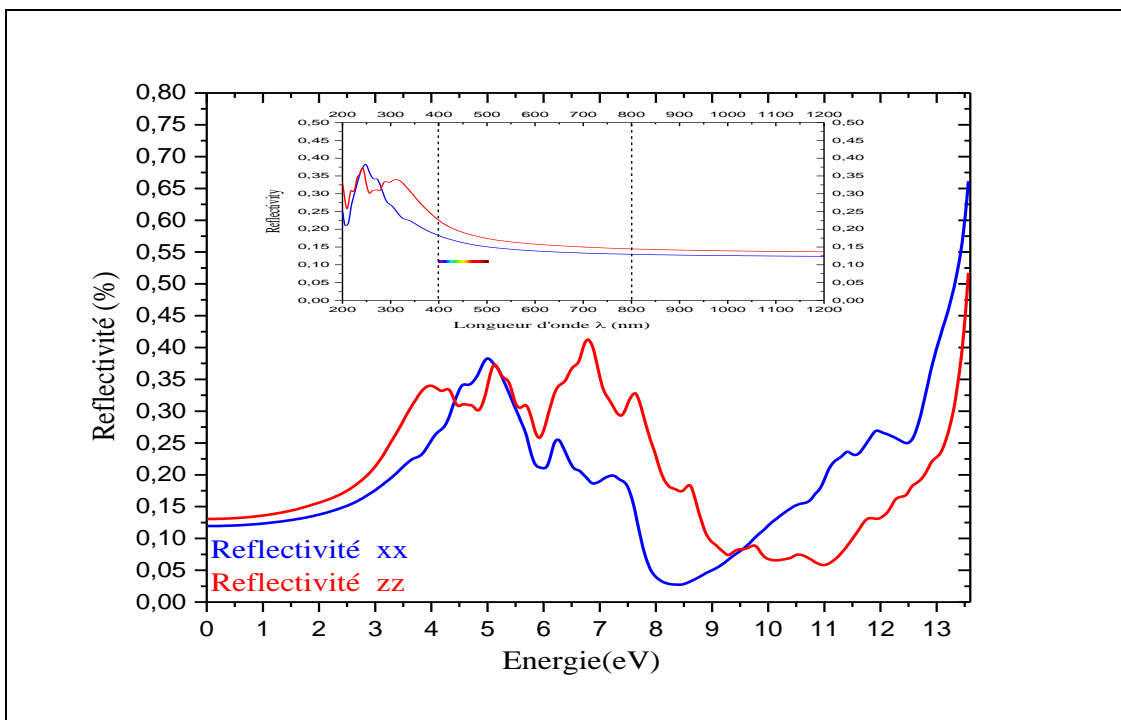


Figure 30.b: Spectre de la réflectivité du composé  $Cu_{0,0625}Ag_{0,9375}BO_2$ .

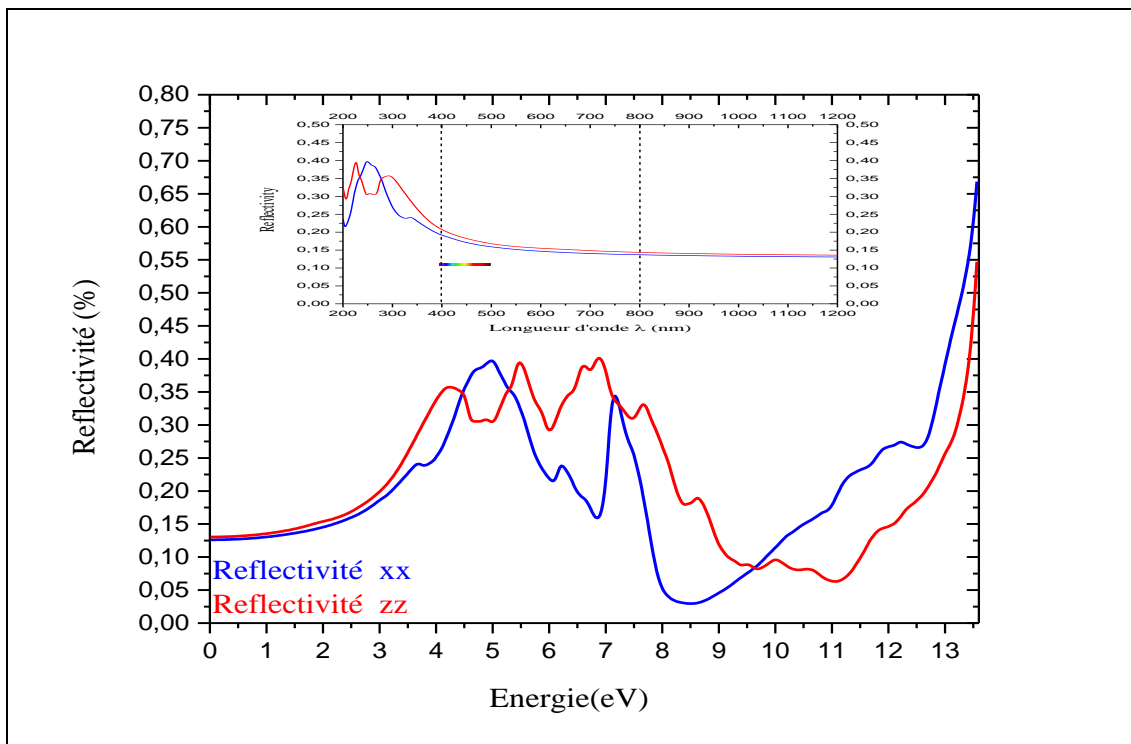


Figure 30.c: Spectre de la réflectivité du  $\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$ .

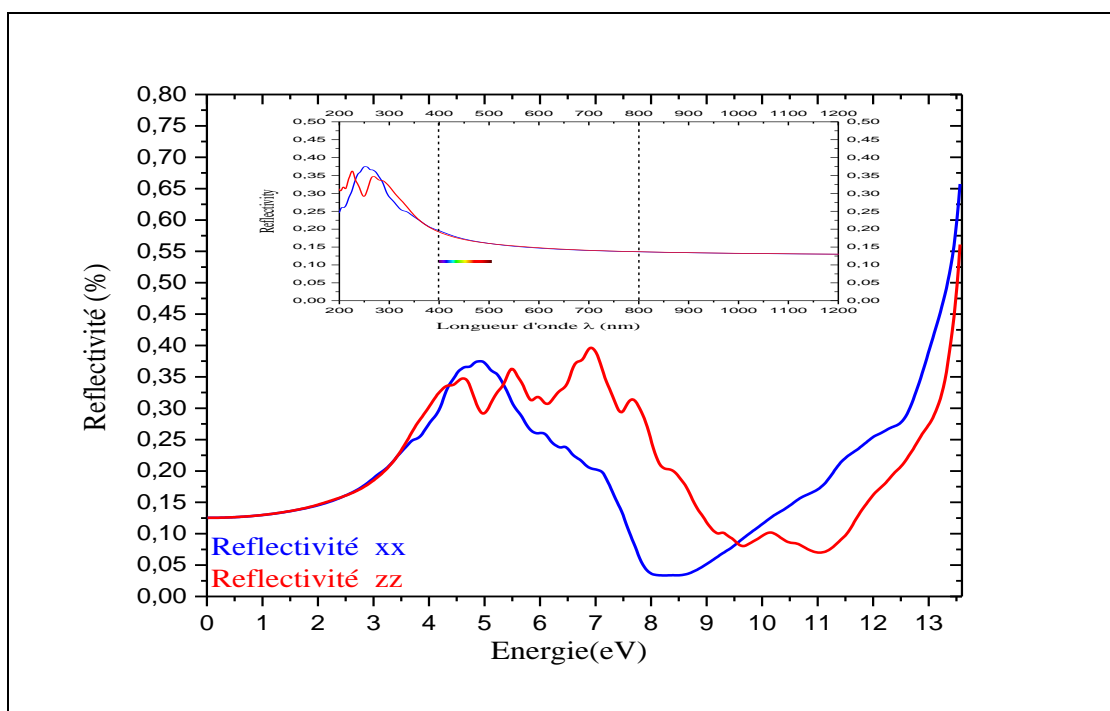


Figure 30.d: Spectre de la réflectivité du  $\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$ .

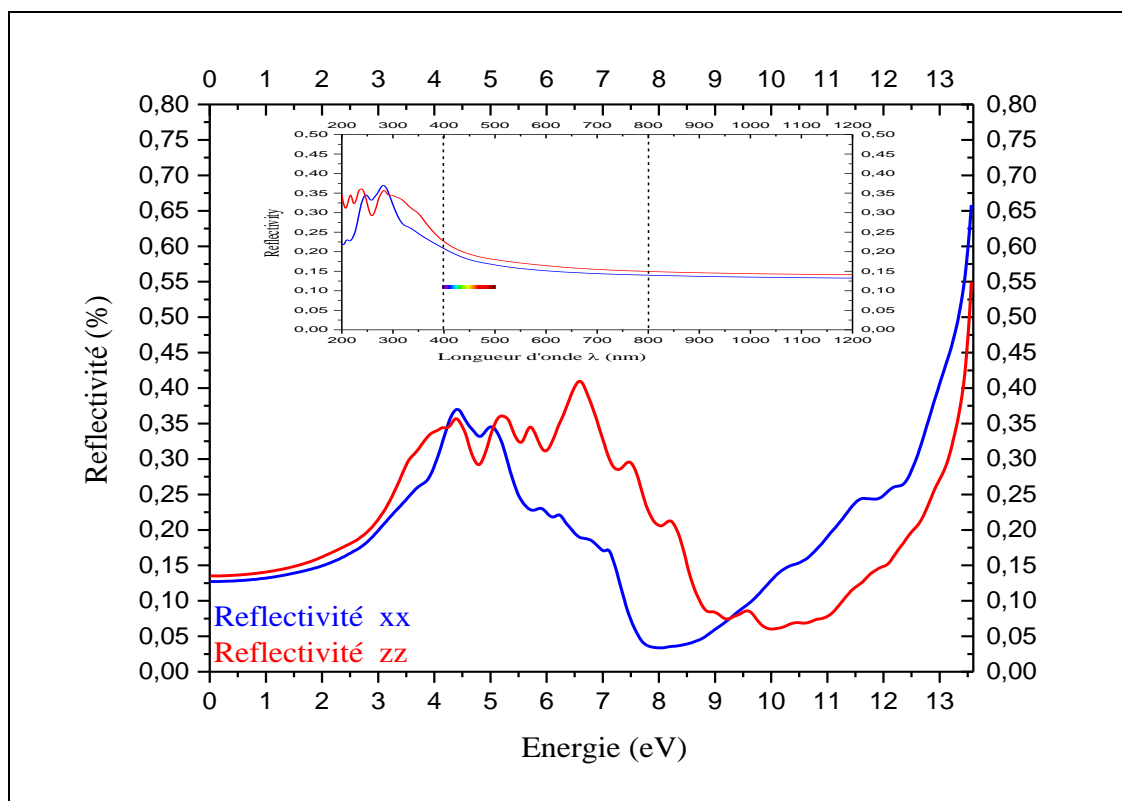


Figure 30.e: Spectre de la réflectivité du  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$ .

## IV.5. Propriétés Thermodynamique

### IV.5.1. Module de compressibilité $B_0$

Dans cette partie on va discuter les propriétés thermodynamiques du composé  $\text{AgBO}_2$  sans et avec dopage par différentes concentrations de cuivre  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ . Ces propriétés ont été étudiées après l'optimisation de volume pour un intervalle de température entre 0 et 1800 K et un intervalle de pression entre 0 et 35 GPa.

On a étudié la variation du module de compressibilité  $B_0$  autant que fonction de température sous différentes pressions. Le module de compressibilité  $B_0$  est une mesure de la force de couplage moyenne entre les atomes voisins. Les résultats sont représentés dans les [Figures 31](#).

À partir de ces figures, on voit que le module de compressibilité  $B_0$  prend une allure linéaire pour une température inférieure à 100 K ce qui le rend constant, puis il diminue avec l'augmentation de la température à une pression donnée pour toutes les concentrations étudiées.

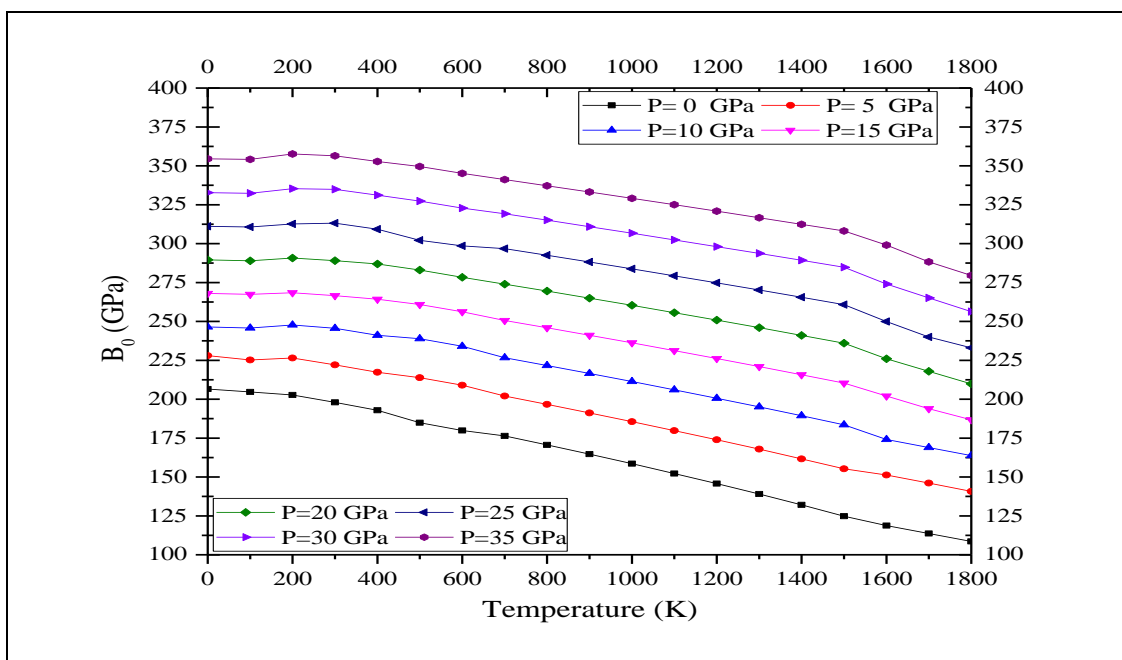


Figure 31.a: Variation du module de compressibilité  $B_0$  de  $\text{AgBO}_2$ .

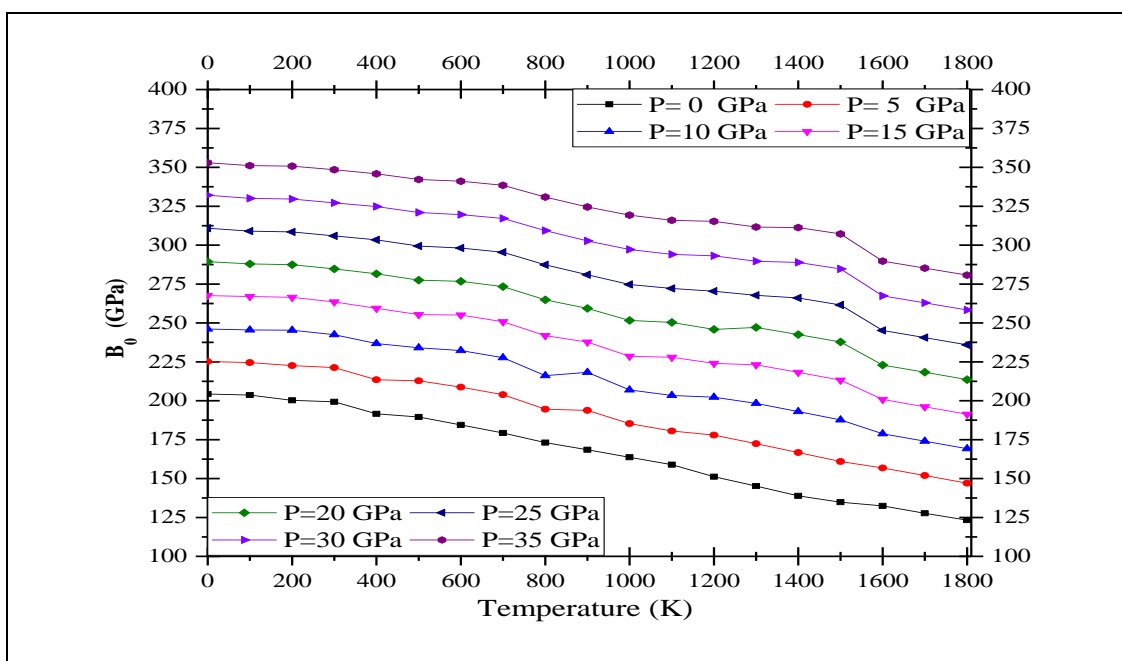


Figure 31.b: Variation du module de compressibilité  $B_0$  du  $\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$ .

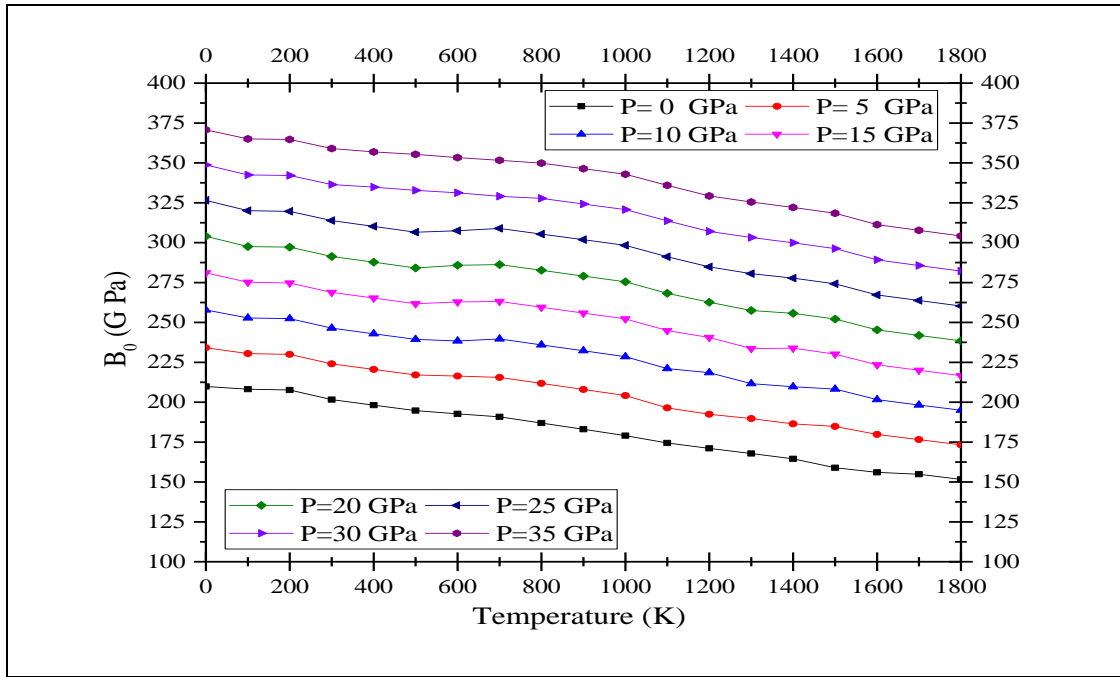


Figure 31.c: Variation du module de compressibilité  $B_0$  du  $\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$ .

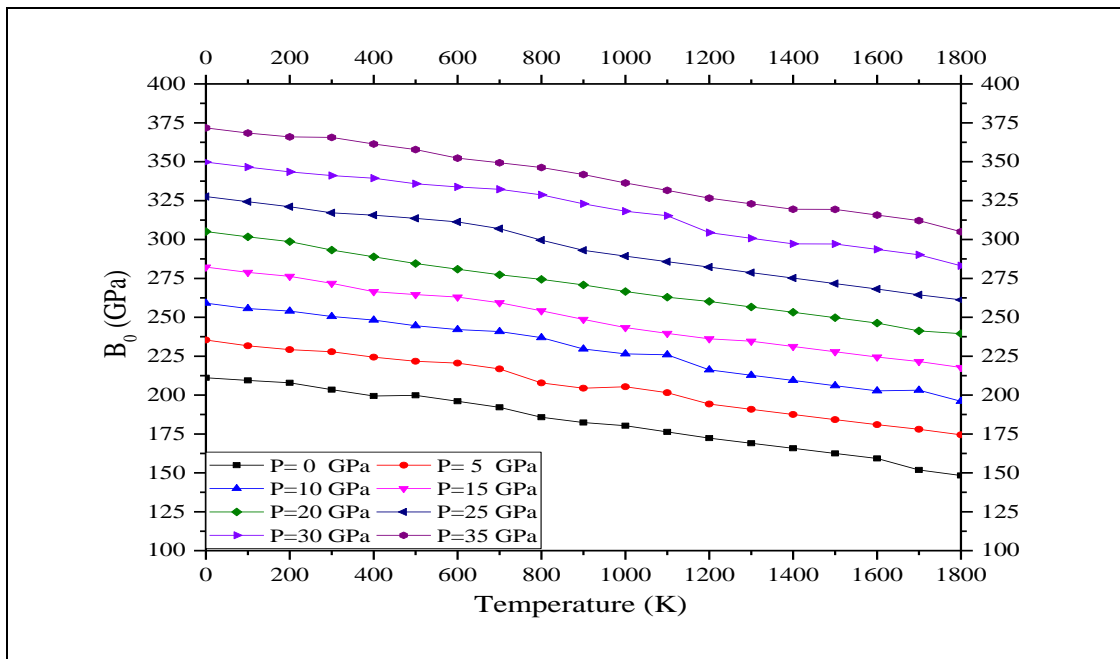
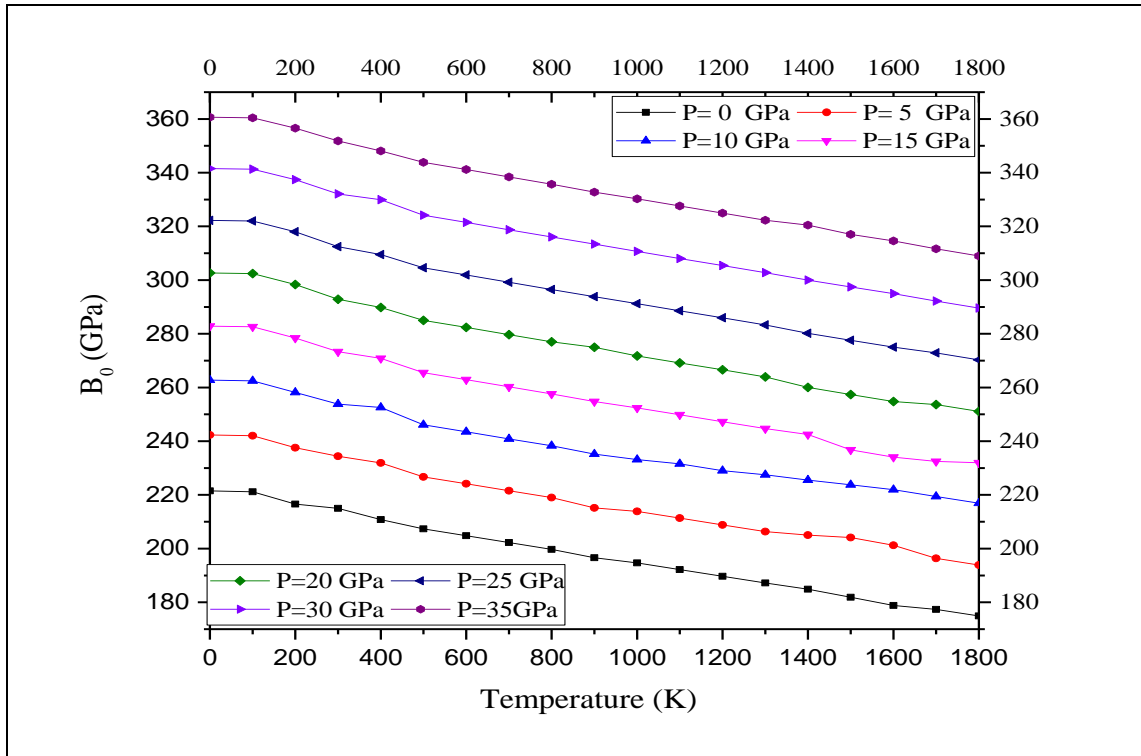


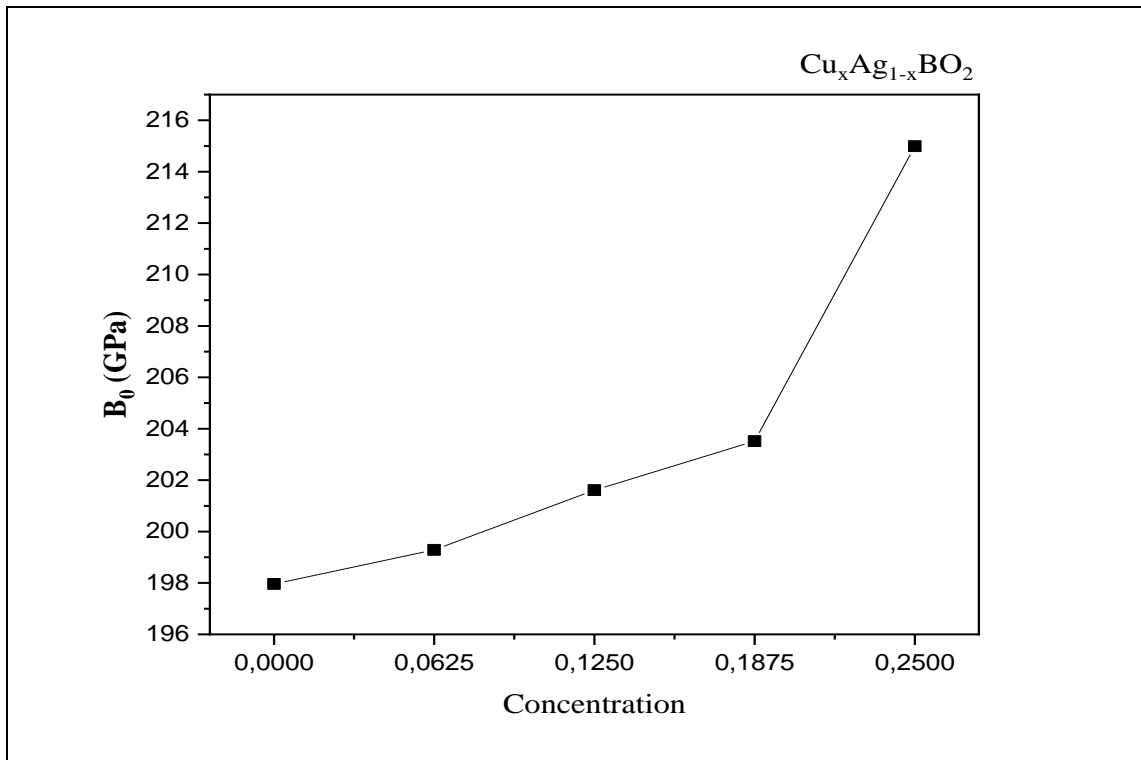
Figure 31.d: Variation du module de compressibilité  $B_0$  du  $\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$ .



**Figure 31.e:** Variation du Module de compressibilité  $B_0$  du  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$ .

Pour bien comprendre l'effet du dopage sur le module de compressibilité  $B_0$  on a tracé sa variation pour une température de 300 K et une pression de 0 GPa pour les différentes concentrations  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$  dans la [figure 32](#).

Une augmentation est clairement observée du module de compressibilité  $B_0$ , ce qui indique l'augmentation de la compressibilité après chaque dopage.



**Figure 32:** Evolution du module de compressibilité  $B_0$  pour les différentes concentrations  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$  à ( $T=300\text{K}$  et  $P=0\text{GPa}$ ).

#### IV.5.2. Capacité calorifique $C_p$ :

L'étude des variations de la chaleur spécifique à pression constante  $C_p$  ( $\text{J/mol.K}$ ) des composés  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$  (Figures 33) permet de voir une augmentation exponentielle entre 0 K et 400 K. Cette valeur est toujours plus grande pour les basses pressions par rapport aux pressions élevées.

Il est même remarquables que ces valeurs de la chaleur spécifique  $C_p$  diminuent après chaque dopage par un atome de cuivre pour les basses pressions mais elle reste aux environs de ( $1750 \text{ J / mol.K}$ ) pour les hautes pressions (Figures 33).

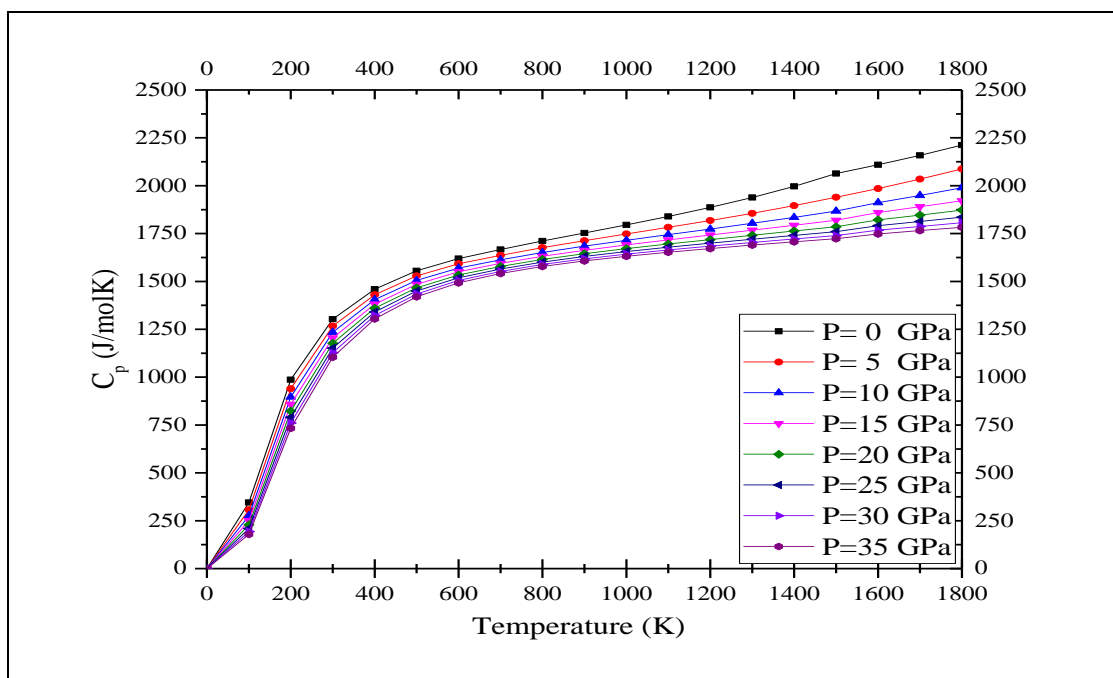


Figure 33.a: Variation de la capacité calorifique  $C_p$  de  $\text{AgBO}_2$ .

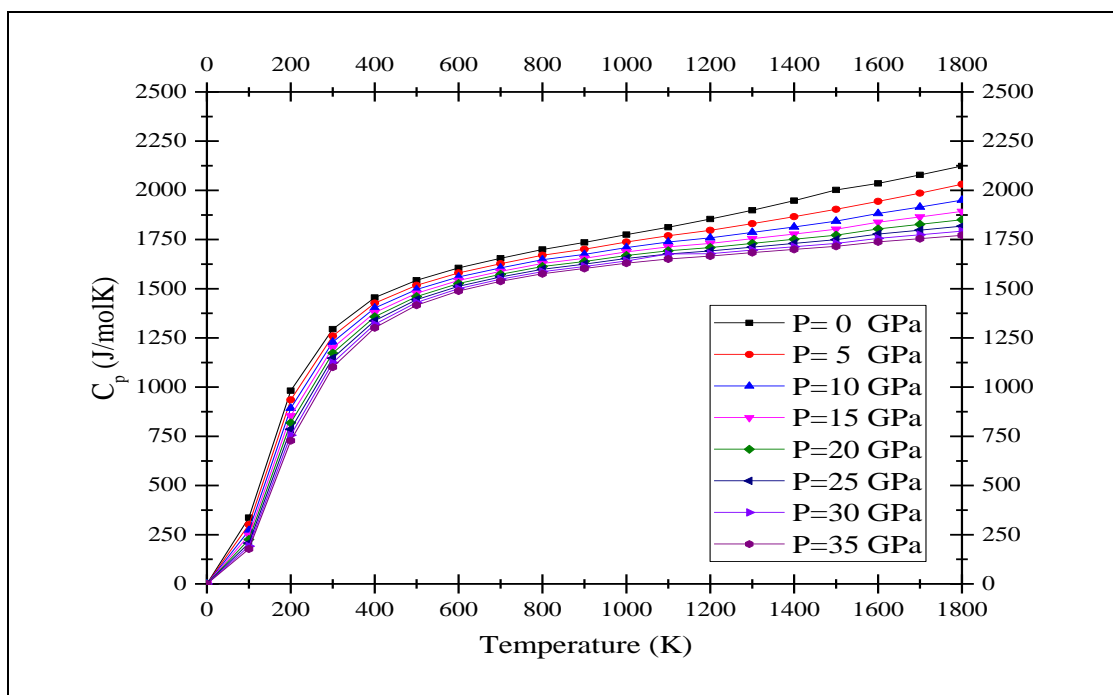


Figure 33.b: Variation de la capacité calorifique  $C_p$  du  $\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$ .

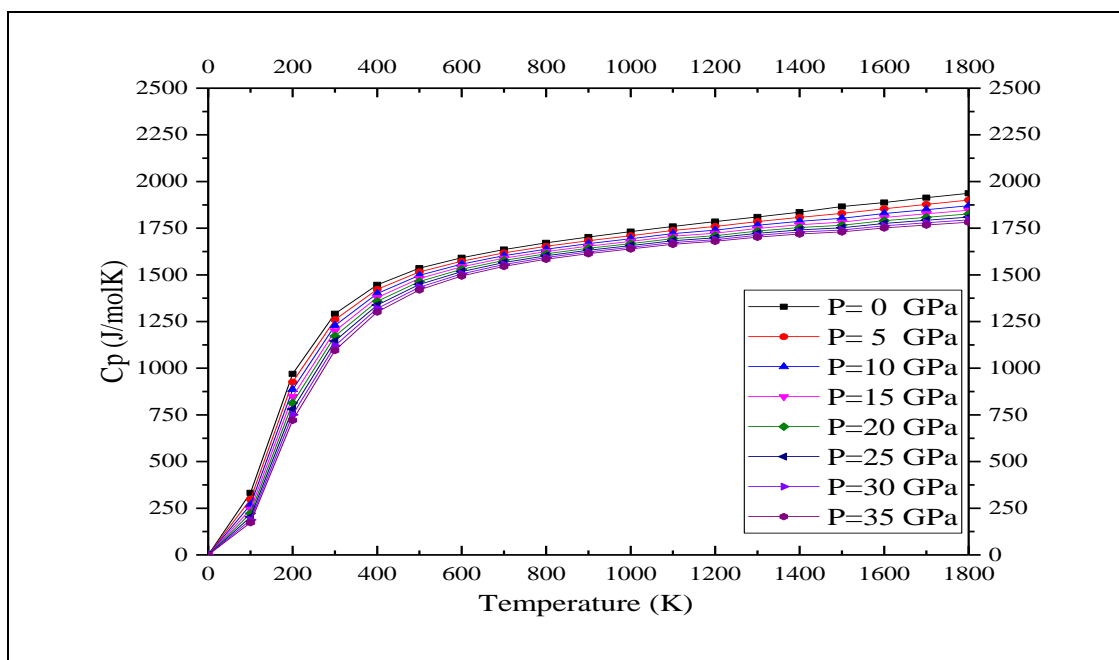


Figure 33.c: Variation de la capacité calorifique  $C_p$  du  $\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$ .

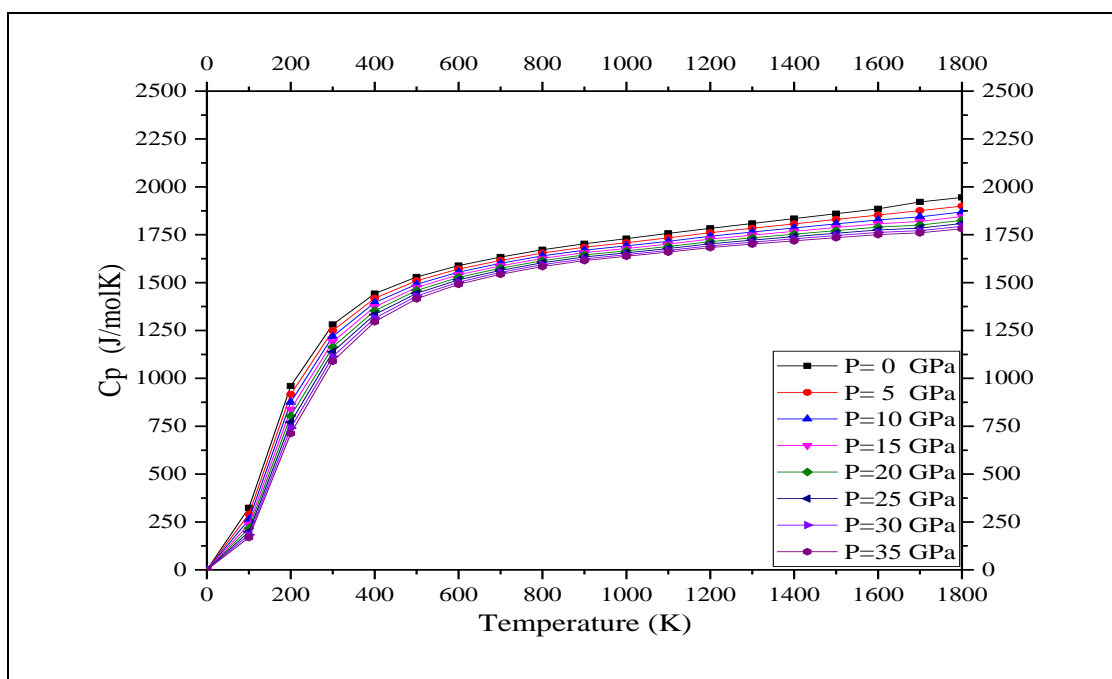
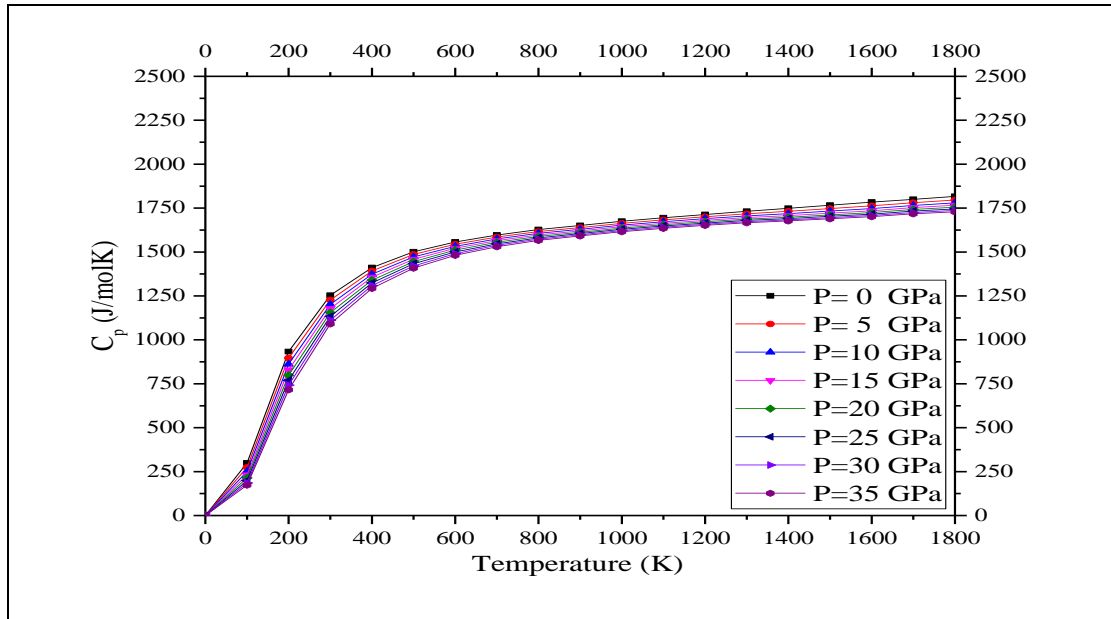
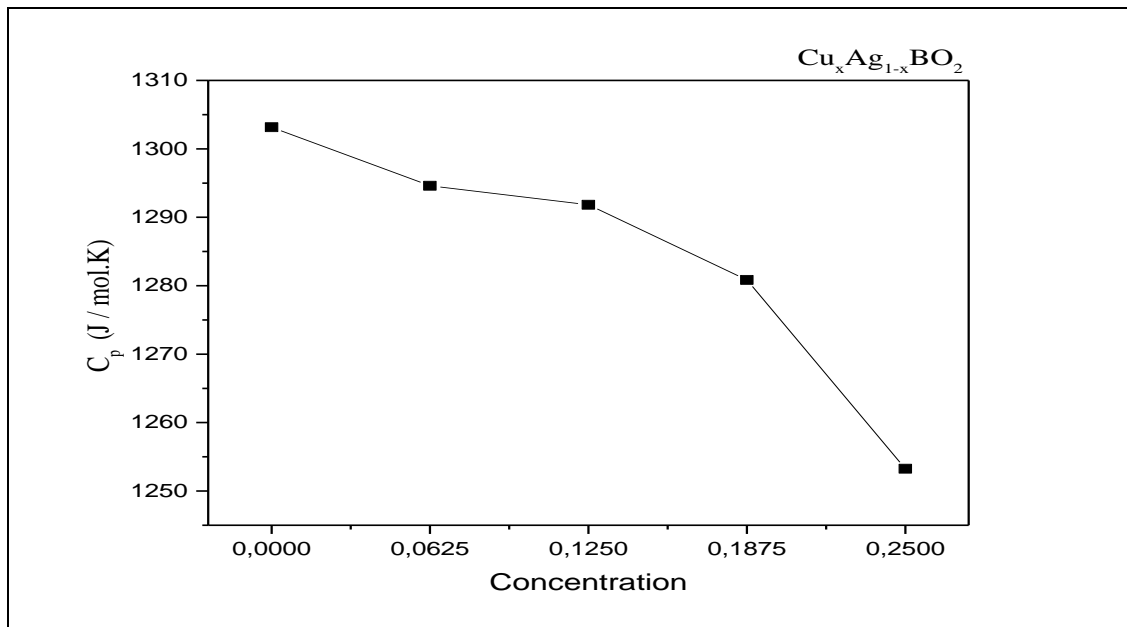


Figure 33.d: Variation de la capacité calorifique  $C_p$  du  $\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$ .



**Figure 33.e:** Variation de la capacité calorifique  $C_p$  du  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$ .

Pour bien comprendre l'effet du dopage sur la variations de la chaleur spécifique à pression constante  $C_p$  (J/mol.K) pour une température de 300 K et une pression de 0 GPa dans la [figure 34](#), une diminution clairement observée de la chaleur spécifique après chaque dopage.



**Figure 34:** Evolution de la chaleur spécifique  $C_p$  pour les différentes concentrations  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$  à ( $T=300\text{K}$  et  $P=0\text{GPa}$ ).

### IV.5.3. Chaleur spécifique $C_v$ pour les différentes concentrations.

L'étude de la capacité calorifique à volume constant  $C_v$  montre deux cas limites bien connus et qui sont correctement prédits par la théorie du continuum élastique standard [4]. À des températures élevées, la capacité calorifique volumique constante  $C_v$  tend à atteindre la limite Petit et Dulong [5]. Pour les températures suffisamment basses, le  $C_v$  est proportionnel au  $T^3$  [5]. Nous présentons dans les figures 35 la variation de la capacité calorifique  $C_v$  des différentes concentrations.

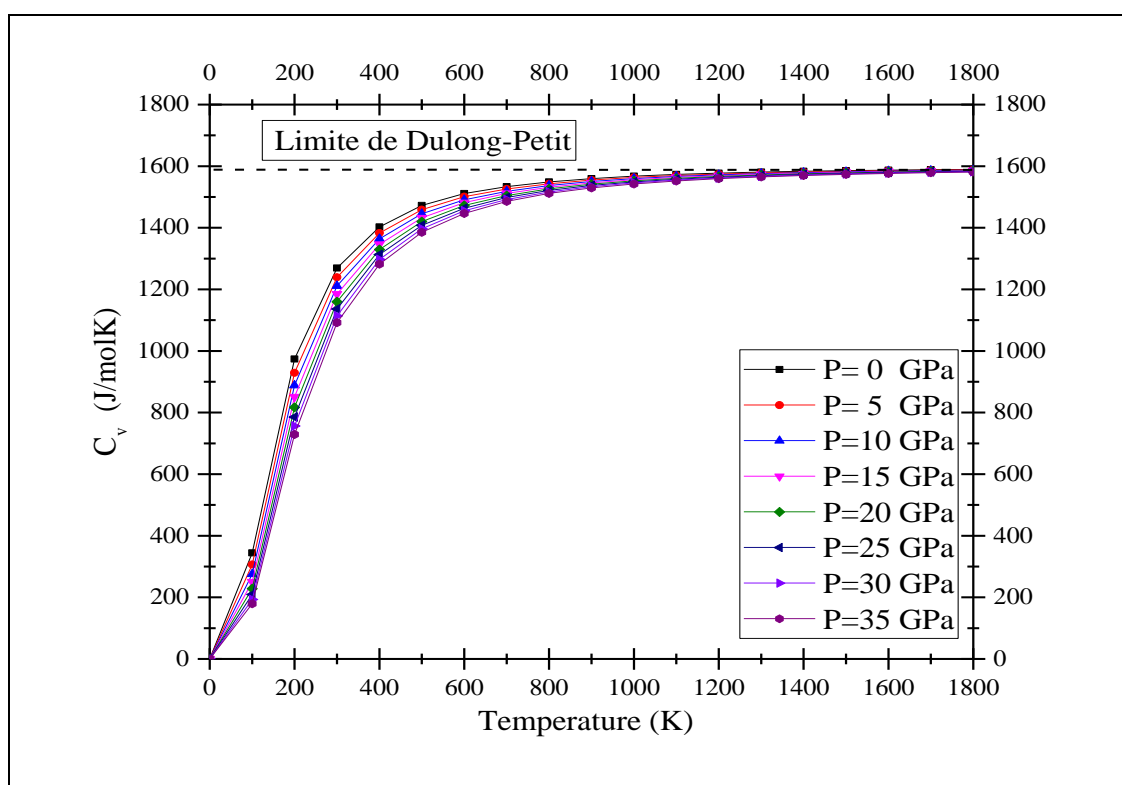


Figure 35.a: Variation de la capacité calorifique  $C_v$  du  $\text{AgBO}_2$ .

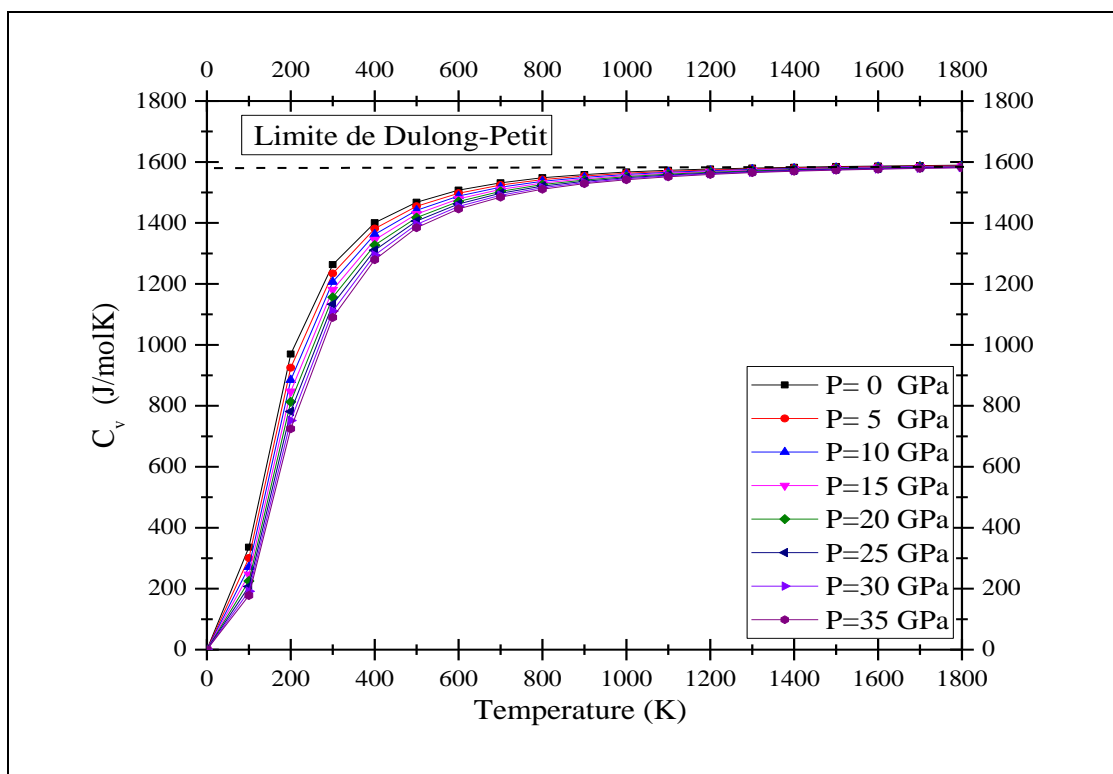


Figure 35.b: Variation de la capacité calorifique  $C_v$  du  $\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$ .

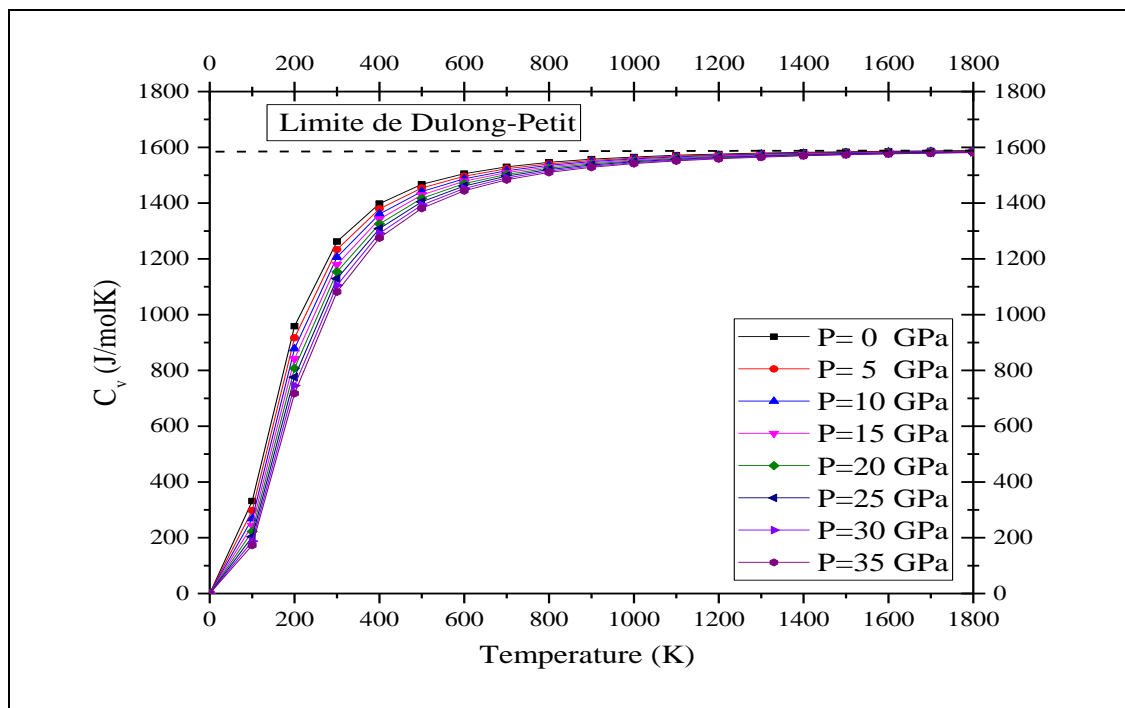
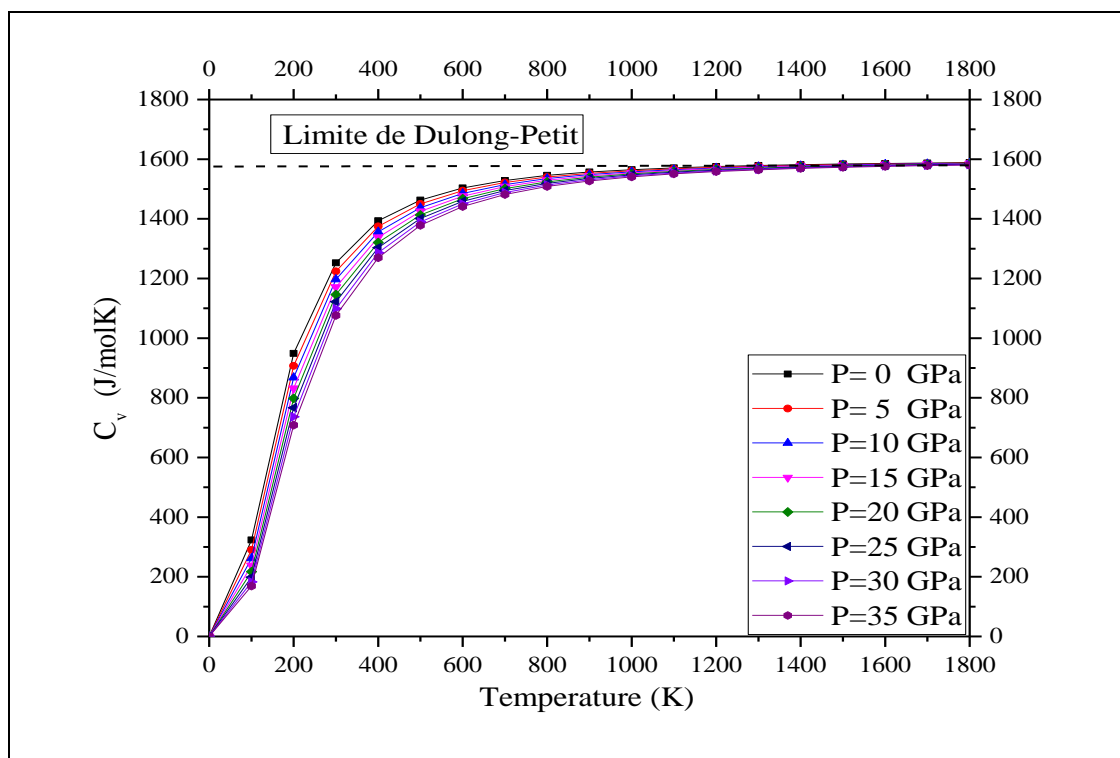
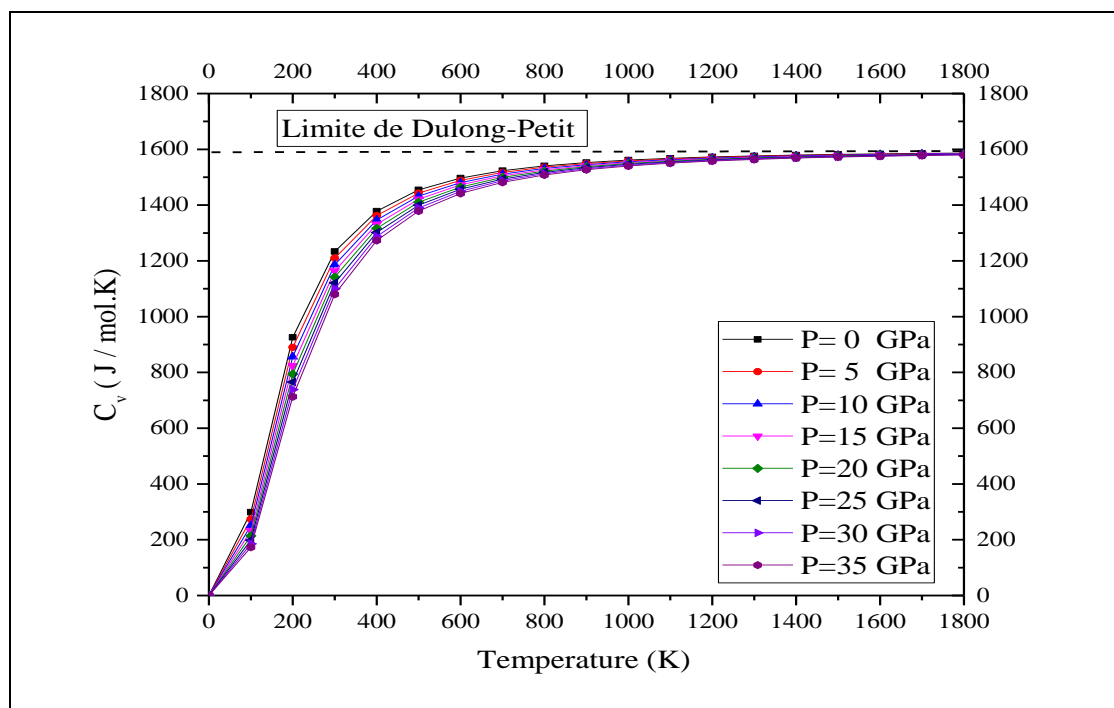


Figure 35.c: Variation de la capacité calorifique  $C_v$  du  $\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$ .



**Figure 35.d:** Variation de la capacité calorifique  $C_v$  du  $\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$ .

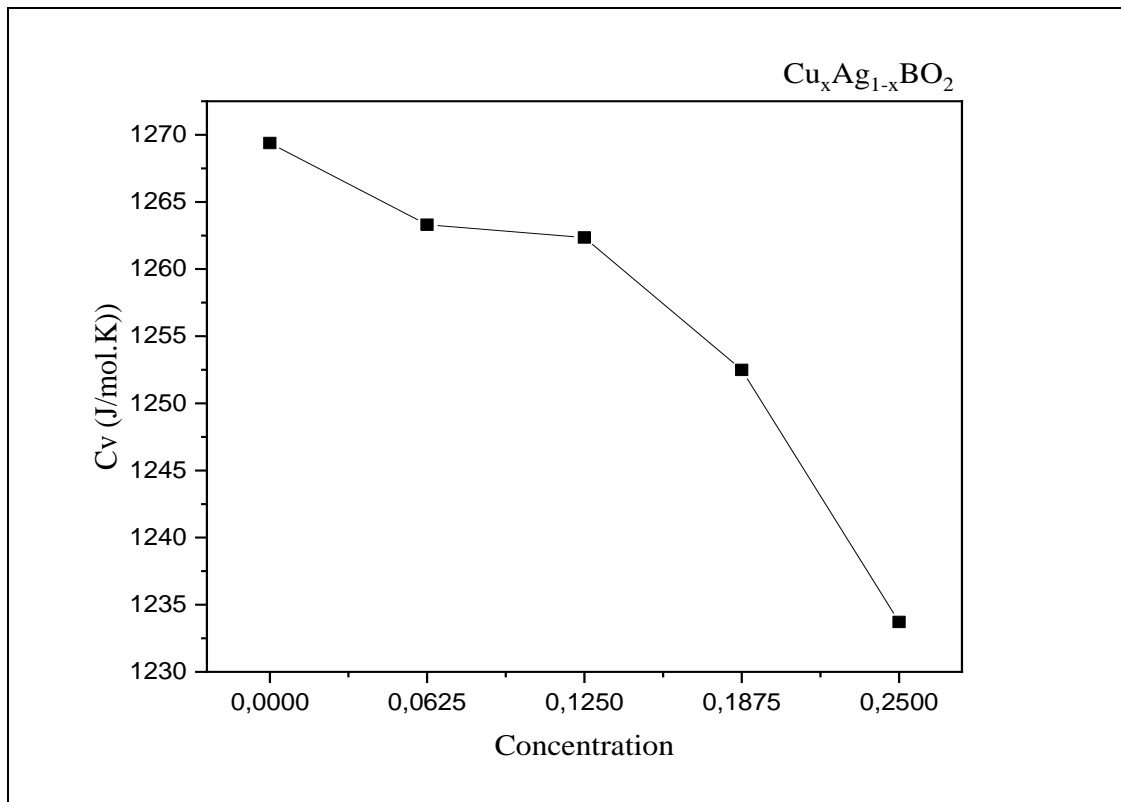


**Figure 35.e:** Variation de la capacité calorifique  $C_v$  du  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$ .

La dépendance de la température de la capacité calorifique isochore  $C_v$  pour les différentes concentrations.  $C_v$  indique une forte augmentation jusqu'à 1800 K, qui est attribuée à l'approximation anharmonique du modèle Debye utilisé ici. Cependant, à

haute température, la capacité calorifique volumique constante  $C_v$  tend à la limite de Dulong-Petit, qui est commune à tous les solides. À température ambiante, on constate que le  $C_v$  est d'environ 1269,382 (J/mol.K) pour  $AgBO_2$  sans dopage et la limite de Dulong-Petit qui se rapproche de la valeur de 1589,068 (J/mol.K). Les résultats d'autres concentrations sont montrés dans le [tableau 11](#). Ces résultats montrent la diminution de  $C_v$  et la limite de Dulong-Petit après chaque dopage par le cuivre.

Pour bien comprendre l'effet du dopage sur la variation de la chaleur spécifique à volume constant  $C_v$  (J/mol.K) on prend les résultats des différentes concentrations pour une température de 300 K et une pression de 0 GPa dans la [figure 36](#), une diminution clairement observée de la chaleur spécifique.



**Figure 36** : Evolution de la chaleur spécifique  $C_v$  pour les composés  $Cu_xAg_{1-x}BO_2$  à ( $T=300K$  et  $P=0GPa$ ).

Matériaux $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$	$C_v$ à (300 K, 0GPa)	la limite de Dulong-Petit (1800 K)
$\text{AgBO}_2$	1269,382	1589,068
$\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$	1263,3	1589,666
$\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$	1262,347	1588,603
$\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$	1252,487	1588,442
$\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$	1233,713	1586,793

**Tableau12:** Evolution de la chaleur spécifique  $C_v$  des composés  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ .

#### IV.5.4. Entropie S

L'autre paramètre pertinent étudié est l'entropie  $S$  qui est lié aux notions d'ordre et de désordre, il fournit également des informations utiles qui sont nécessaires pour spécifier l'état physique exact d'un système, compte tenu de sa spécification thermodynamique. Les figures 37 montrent l'entropie en fonction de la température à différentes valeurs de pression. L'entropie augmente exponentiellement avec la température. Cependant, il est plus élevé à basse pression qu'à haute pression pour la plage de température choisie. À 300 K et à pression nulle, les valeurs de l'entropie obtenues pour toutes les concentrations  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$  sont montrées dans le tableau 13, Il est donc confirmé que l'entropie augmente de façon exponentielle avec l'augmentation de la température. En même temps, il diminue lorsque la pression augmente.

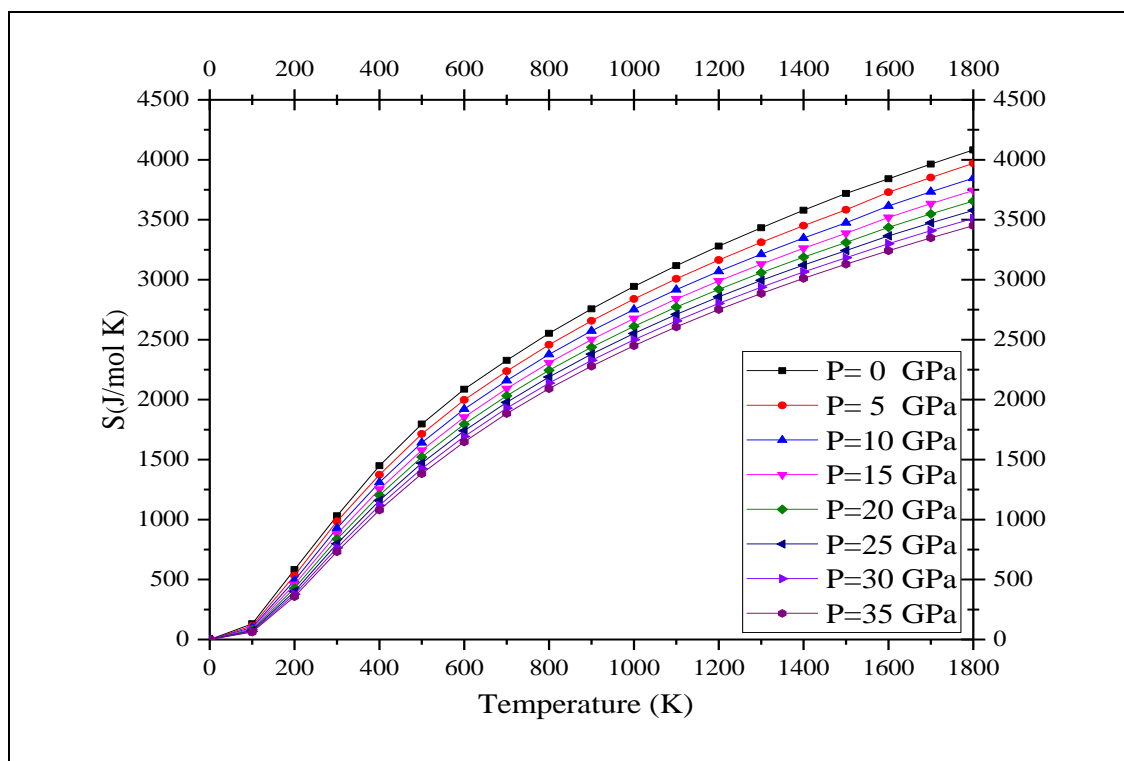


Figure 37.a: Variation de l'entropie  $S$  de  $\text{AgBO}_2$

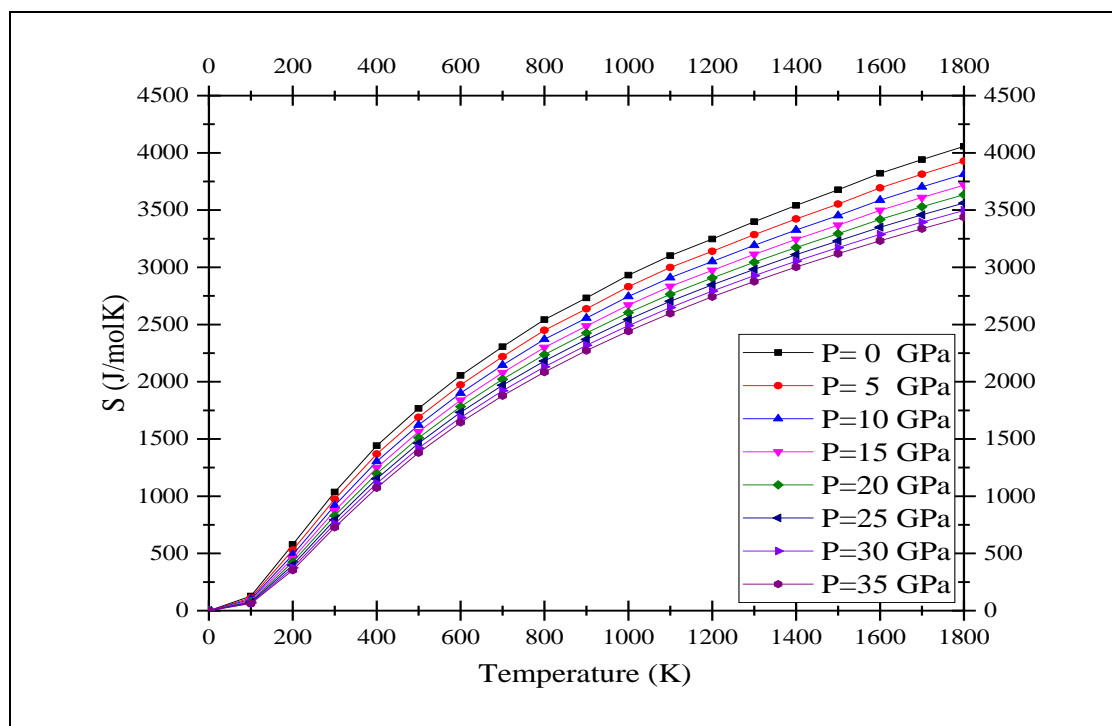


Figure 37.b: Variation de l'entropie  $S$  du  $\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$ .

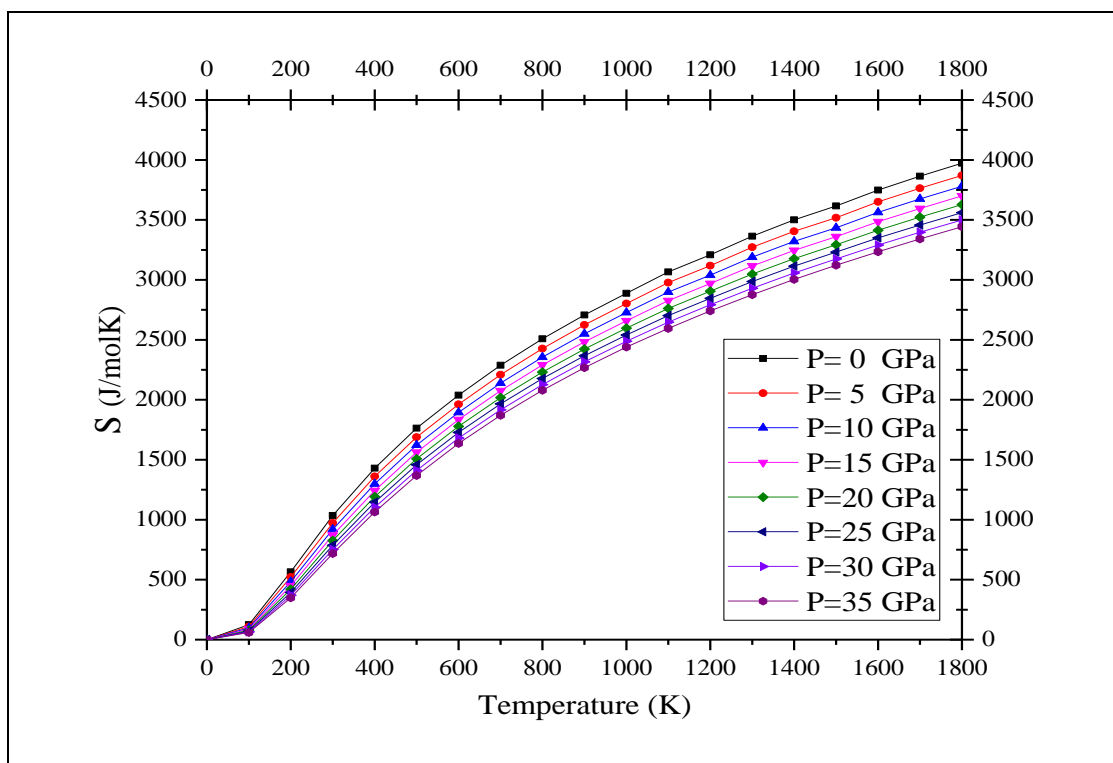


Figure 37.c: Variation de l'entropie  $S$  du  $\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$ .

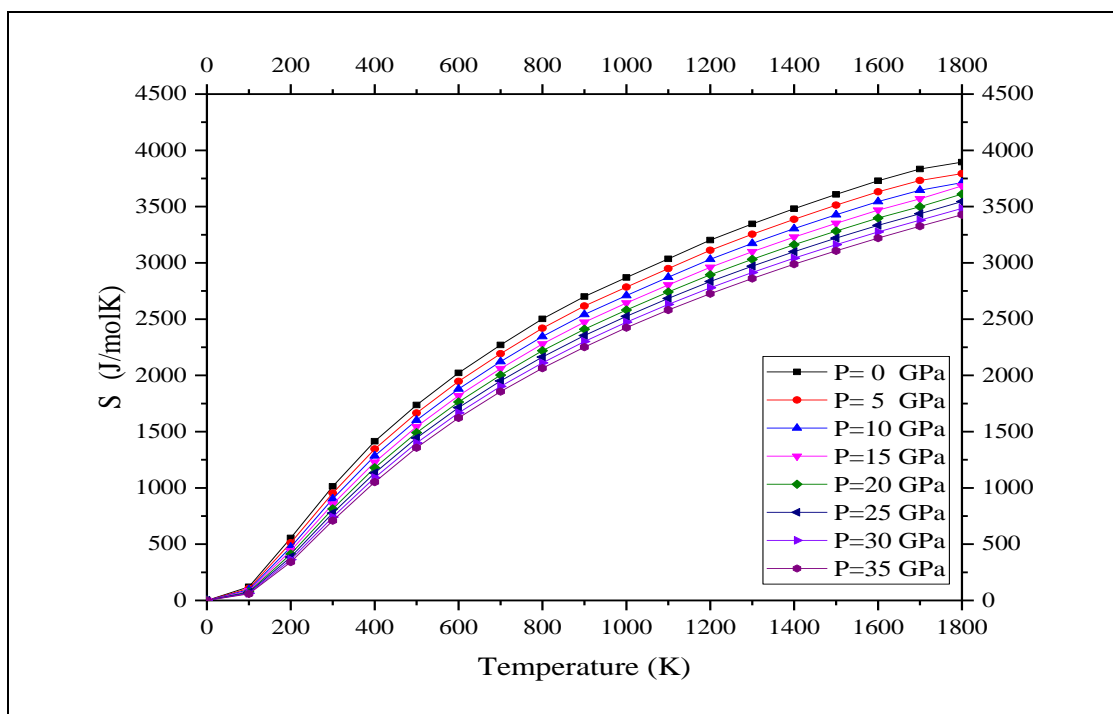
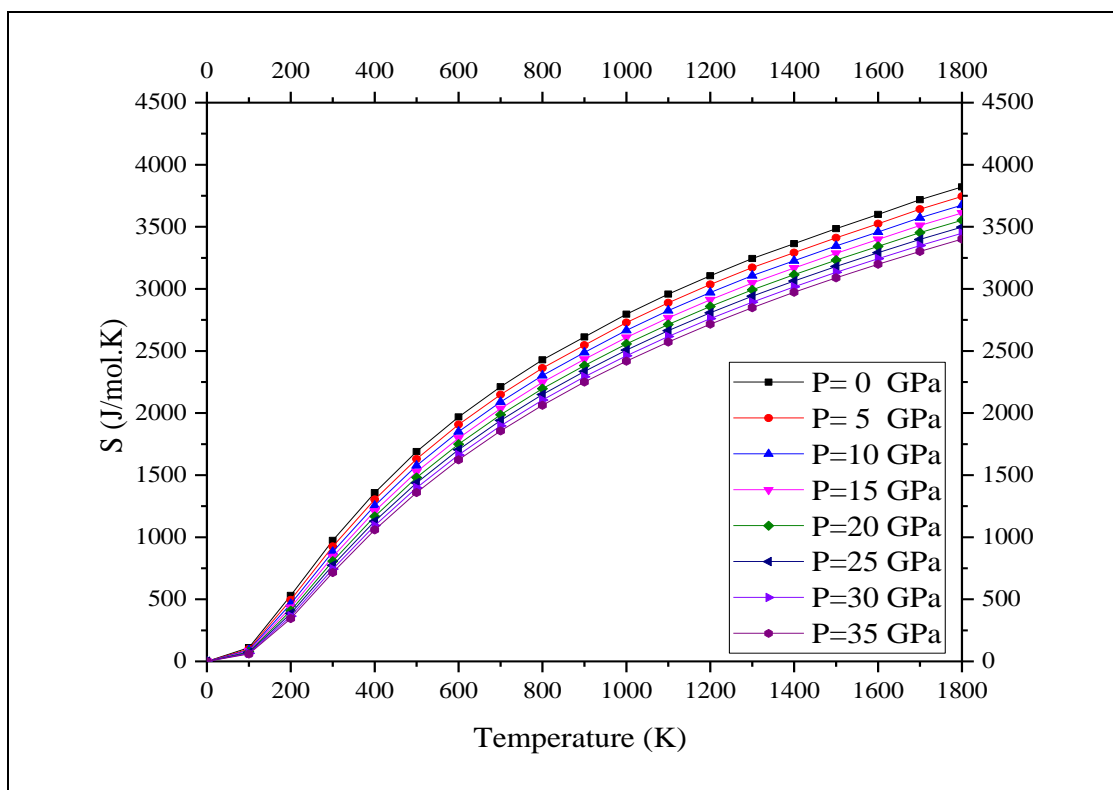


Figure 37.d: Variation de l'entropie  $S$  du  $\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$ .

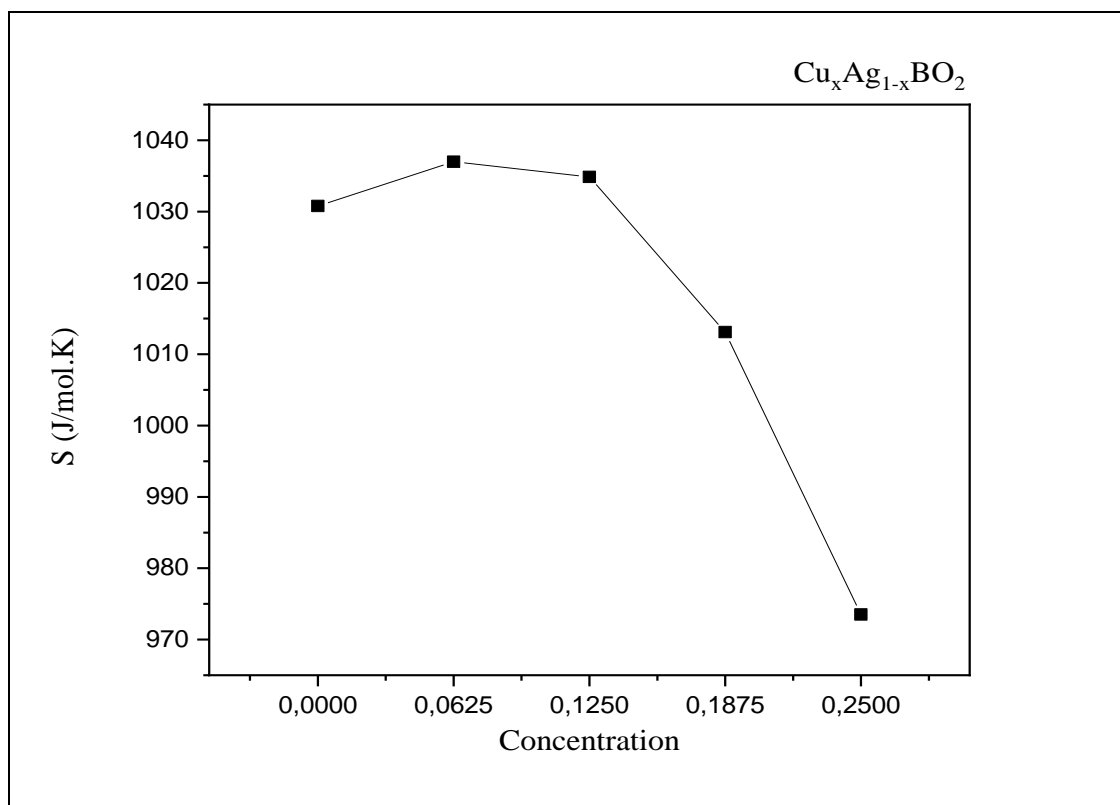


**Figure 37.e:** Variation de l'entropie  $S$  du  $Cu_{0,25}Ag_{0,75}BO_2$ .

Matériaux $Cu_xAg_{1-x}BO_2$	$S$ (J/mol.K) à (300 K, 0GPa)
$AgBO_2$	1030,784
$Cu_{0,0625}Ag_{0,9375}BO_2$	1036,987
$Cu_{0,125}Ag_{0,875}BO_2$	1034,849
$Cu_{0,1875}Ag_{0,8125}BO_2$	1013,114
$Cu_{0,25}Ag_{0,75}BO_2$	973,5165

**Tableau 13:** Evolution de l'entropie  $S$  des composés  $Cu_xAg_{1-x}BO_2$ .

Pour bien comprendre l'effet du dopage sur la variation de l'entropie  $S$  (J/mol.K) on prend les résultats des différentes concentrations pour une température de 300 K et une pression de 0 GPa dans la [figure 38](#), une légère augmentation pour les deux premières concentrations puis une diminution clairement observée des autres concentrations.



**Figure 38** : Evolution de l'entropie  $S$  pour les composés  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$  à ( $T=300\text{K}$  et  $P=0\text{GPa}$ ).

#### IV.5.5 Température de Debye $\theta_D$

La température de Debye  $\theta_D$  est un paramètre important qui distingue le comportement des phonons entre les méthodes quantiques et celles classiques, la chaleur spécifique et la température de fusion. Les figures 39 montrent que la température de Debye est fortement liée à l'énergie phononique maximale dans le modèle Debye. Elle est presque constant dans la gamme 0 - 100 K, puis diminue linéairement avec la température pour  $T > 200$  K à une pression donnée, on peut observer que cette température de Debye augmente avec la pression. Par exemple, la température Debye calculée à la pression zéro et à la température ambiante pour  $\text{AgBO}_2$  est égale à 658,45 K (Figure 39.a), les valeurs de la température de Debye  $\theta_D$  obtenues pour toutes les concentrations  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$  à température ambiante sont montrées dans le tableau 14.

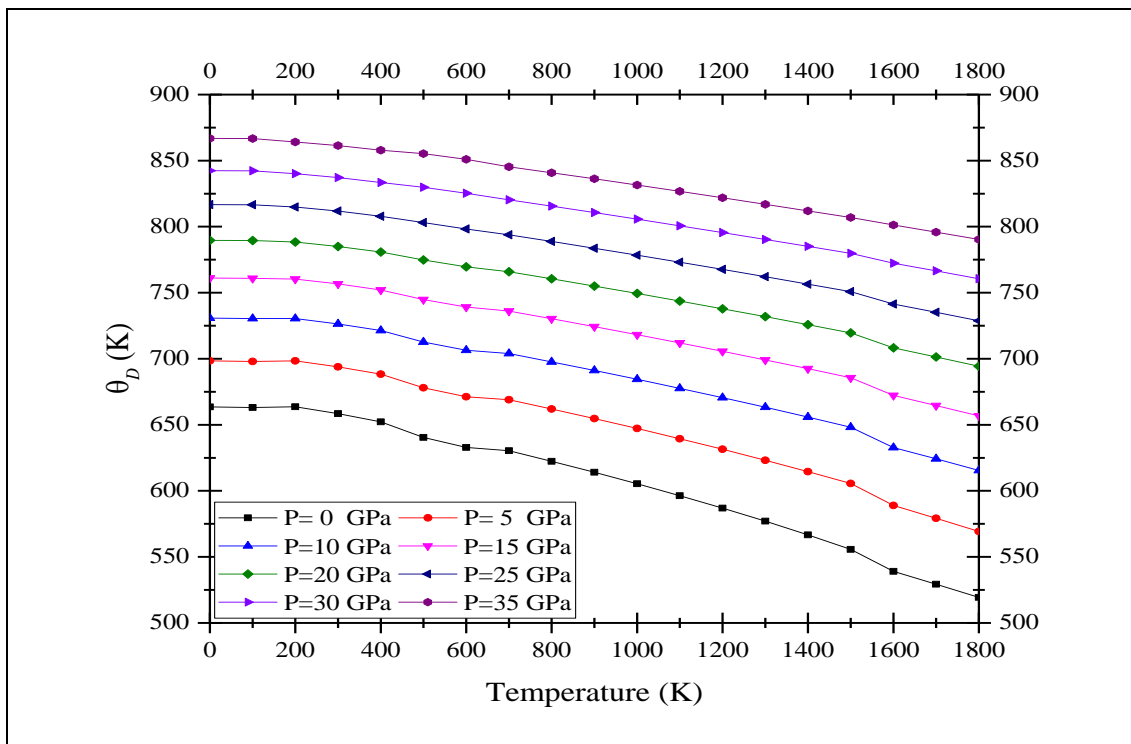


Figure 39.a: Variation de la température de Debye  $\theta_D$  de  $\text{AgBO}_2$ .

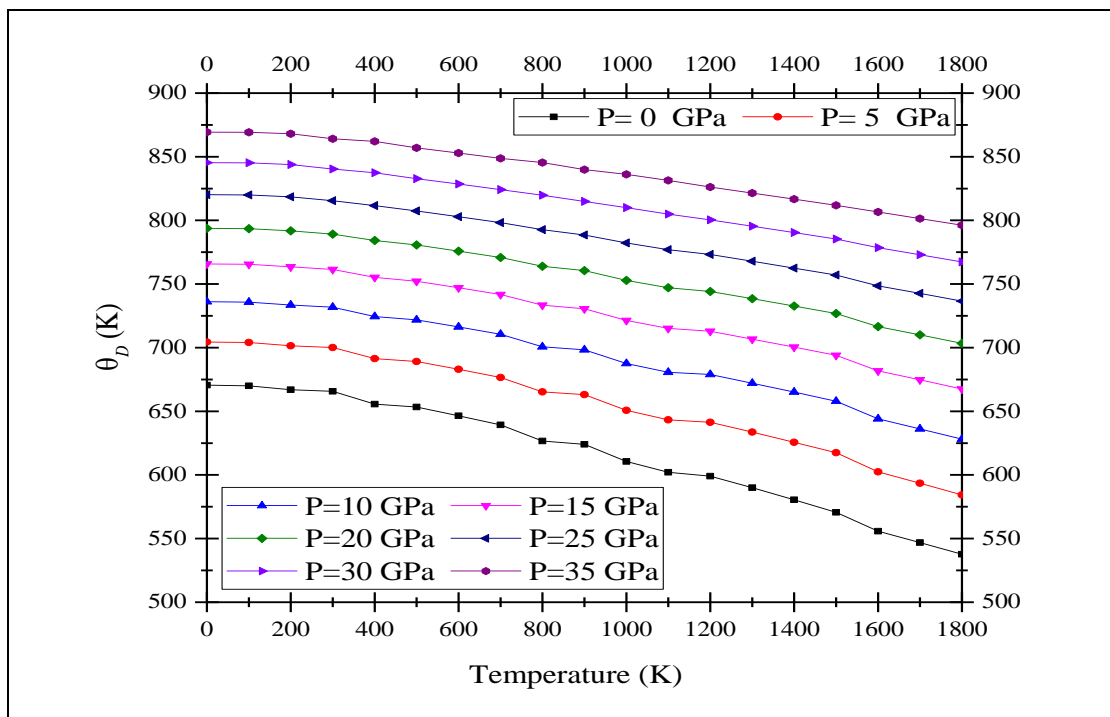


Figure 39.b: Variation de la température de Debye  $\theta_D$  du  $\text{Cu}_{0.0625}\text{Ag}_{0.9375}\text{BO}_2$ .

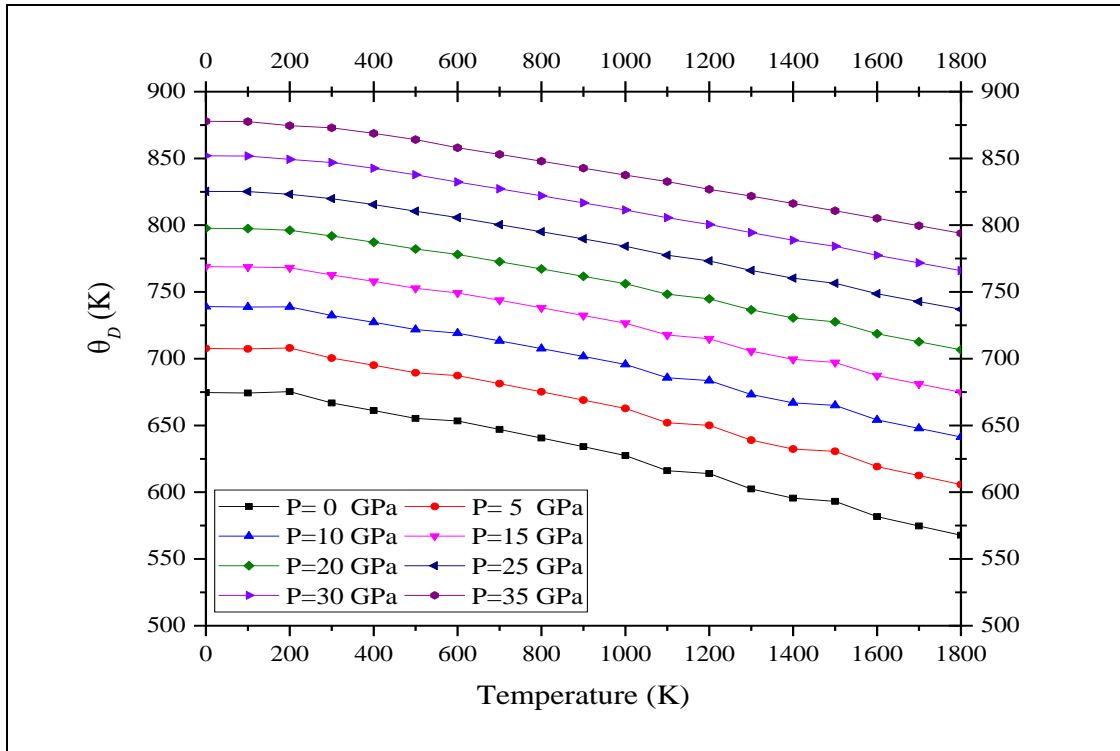


Figure 39.c: Variation de la température de Debye  $\theta_D$  du  $\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$ .

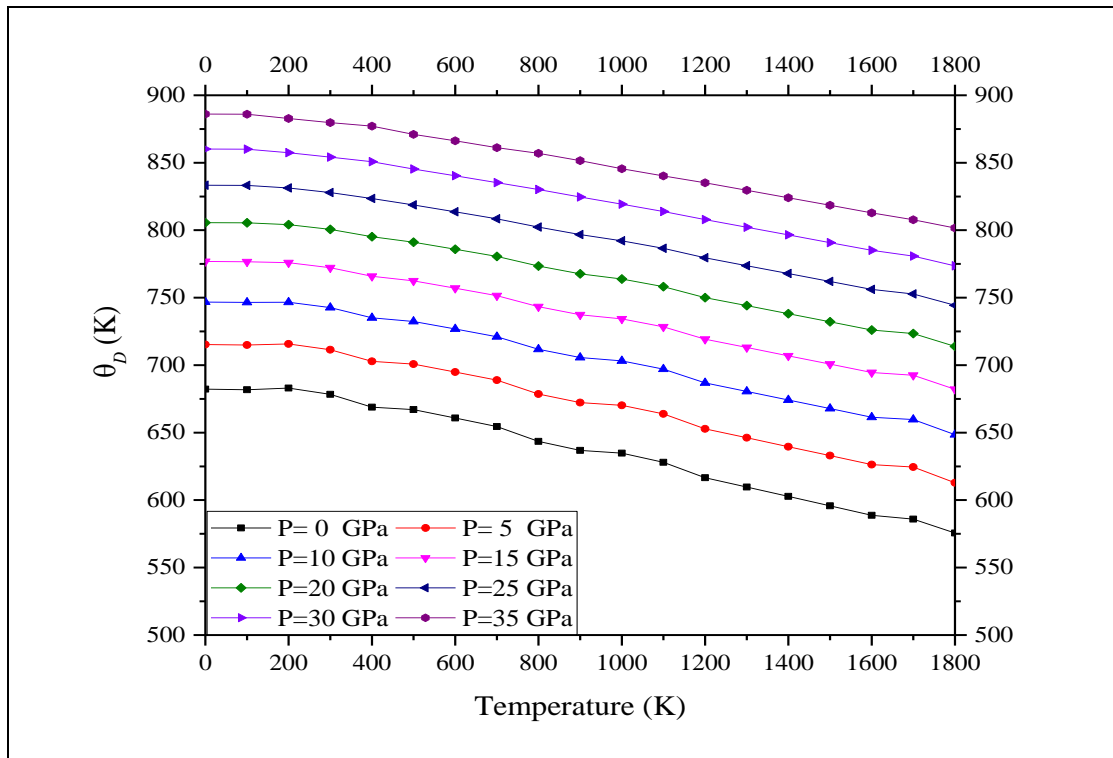


Figure 39.d: Variation de la température de Debye  $\theta_D$  du  $\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$ .

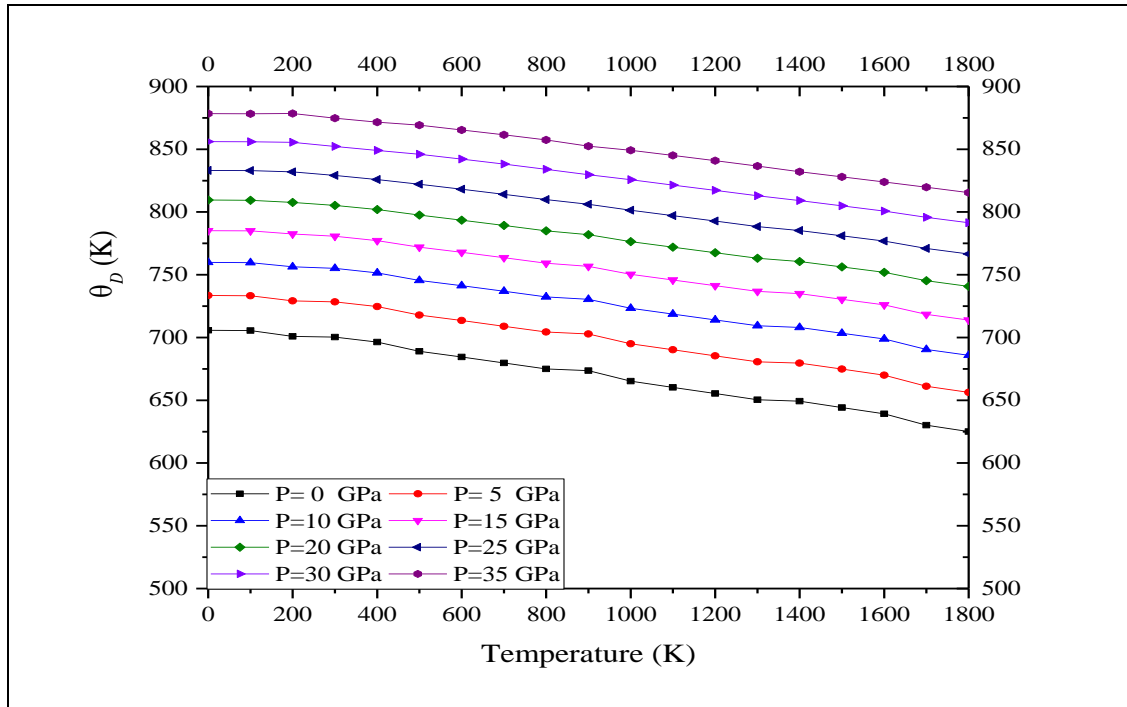
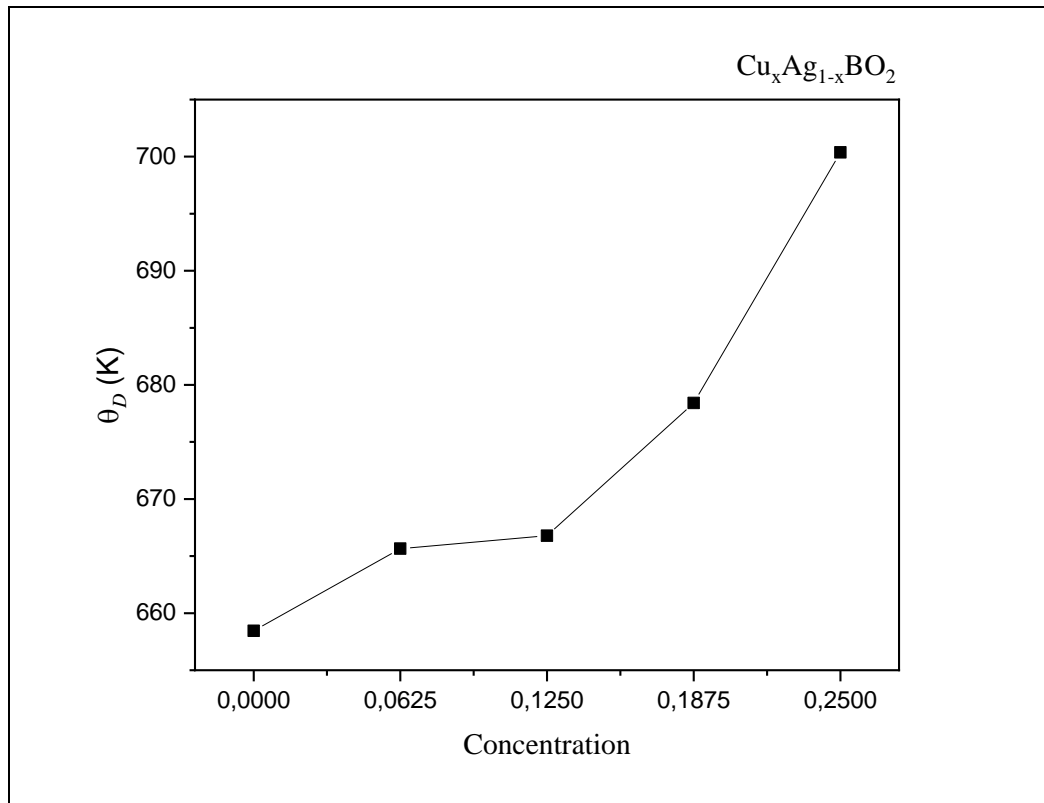


Figure 39.e: Variation de la température de Debye  $\theta_D$  du  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$ .

Matériaux $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$	Température de Debye $\theta_D$ à (300 K , 0GPa)
$\text{AgBO}_2$	658,45
$\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$	665,66
$\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$	666,79
$\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$	678,42
$\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$	700,37

Tableau 14: Température de Debye  $\theta_D$  obtenues des composés  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$  à température ambiante.

Pour bien comprendre l'effet du dopage sur la variation de la température de Debye  $\theta_D$  on prend les résultats des différentes concentrations pour une température de 300 K et une pression de 0 GPa dans la figure 40, une légère augmentation pour les deux premières concentrations puis une augmentation clairement observée des autres concentrations.



**Figure 40:** Evolution de la température de Debye  $\theta_D$  pour les composés  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$  à ( $T=300\text{K}$  et  $P=0\text{GPa}$ ).

#### IV.5.6 Volume V

Nous avons observé que le volume de la supercellule augmente presque linéairement avec l'augmentation de la température et il diminue tandis que la pression augmente (Figure 41.a) qui est essentiellement lié à la dilatation des paramètres de réseau quand vous augmentez la température du cristal. A température ambiante et pour une pression nulle (300 K et 0 GPa), la valeur du volume obtenu est de  $658,45 \text{ \AA}^3$  pour le  $\text{AgBO}_2$  sans dopage, le reste des résultats est montré sur le tableau 15 et les figures 41.

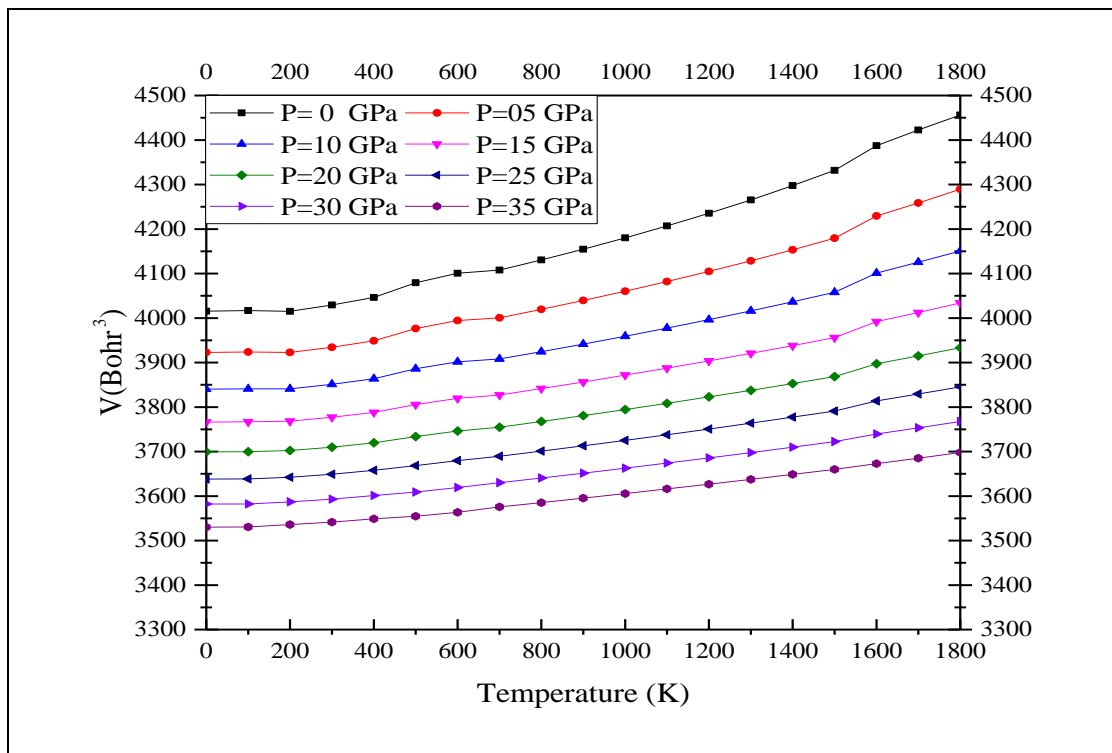


Figure 41.a: Variation du Volume  $V$  de  $\text{AgBO}_2$

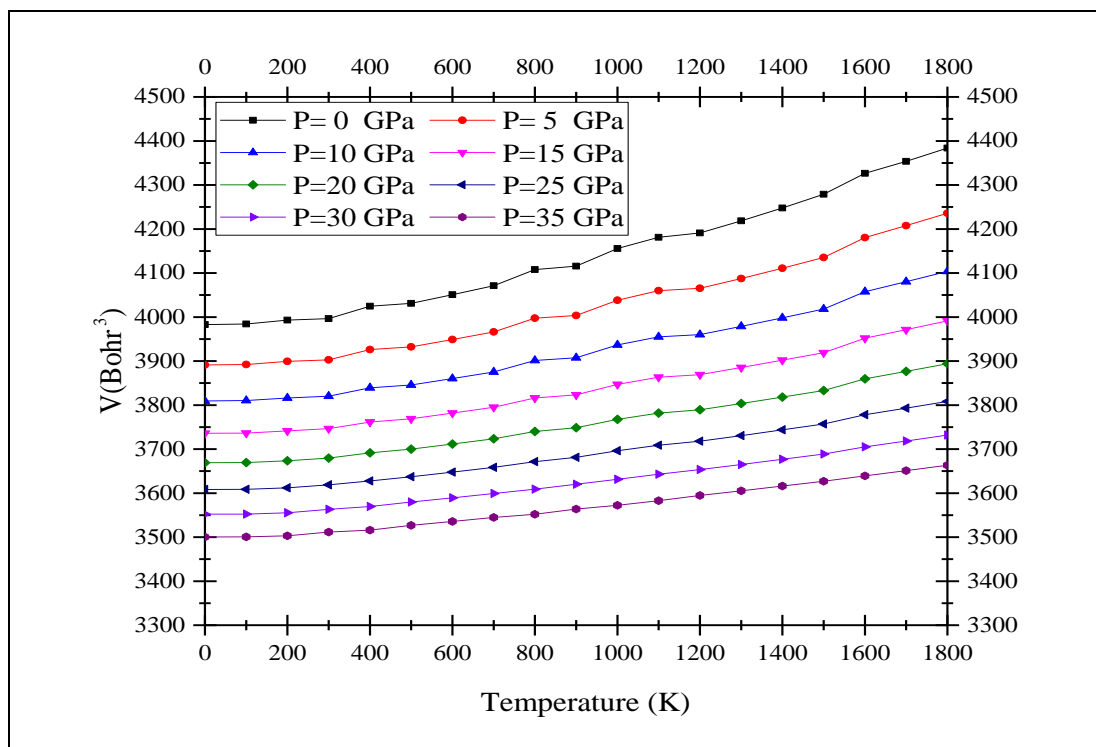


Figure 41.b: Variation du Volume  $V$  du  $\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$ .

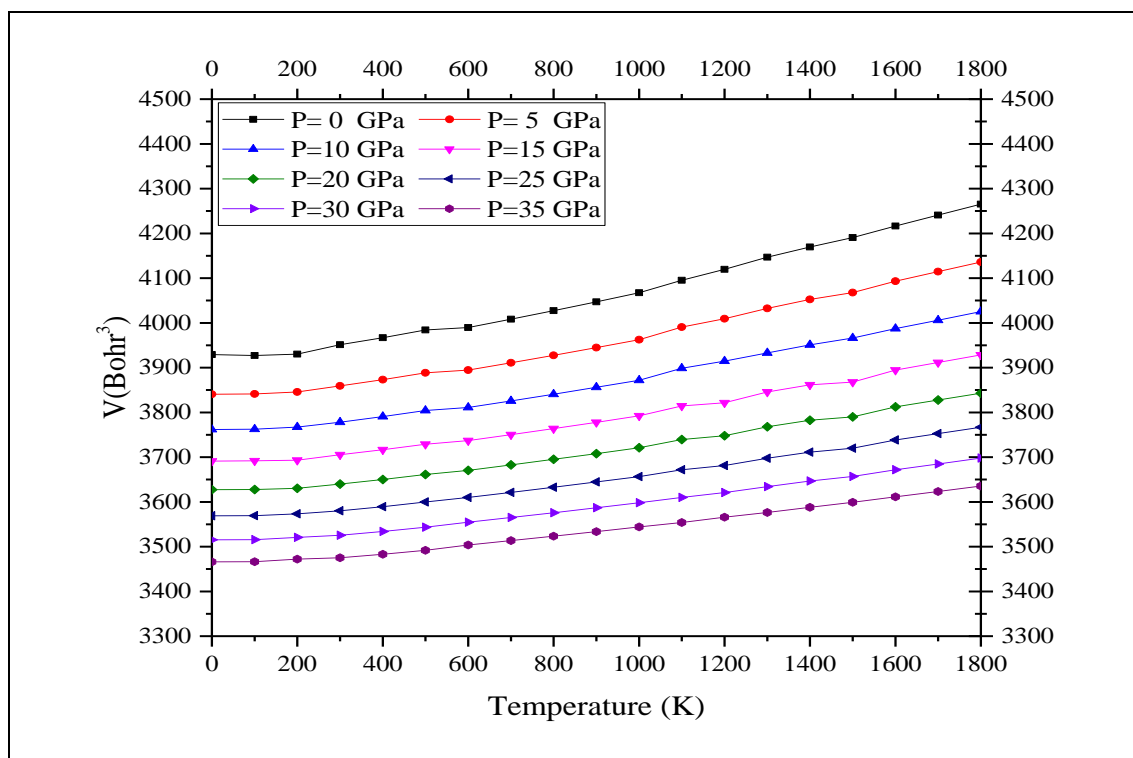


Figure 41.c: Variation du Volume V du  $\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$ .

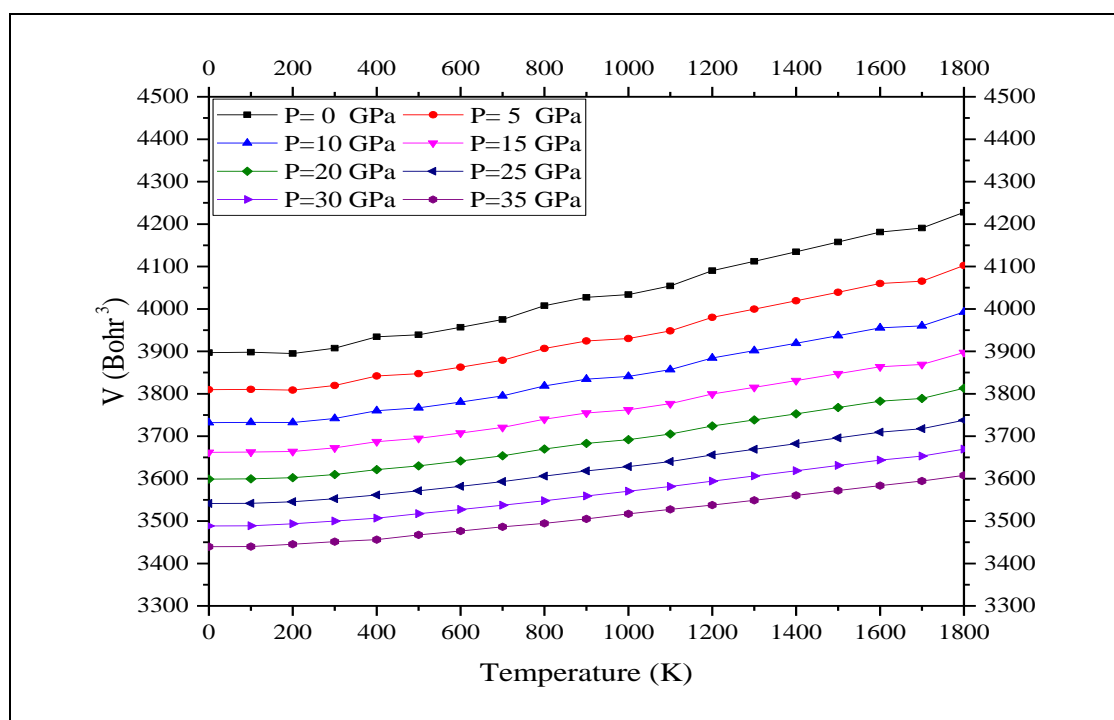


Figure 41.d: Variation du Volume V du  $\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$ .

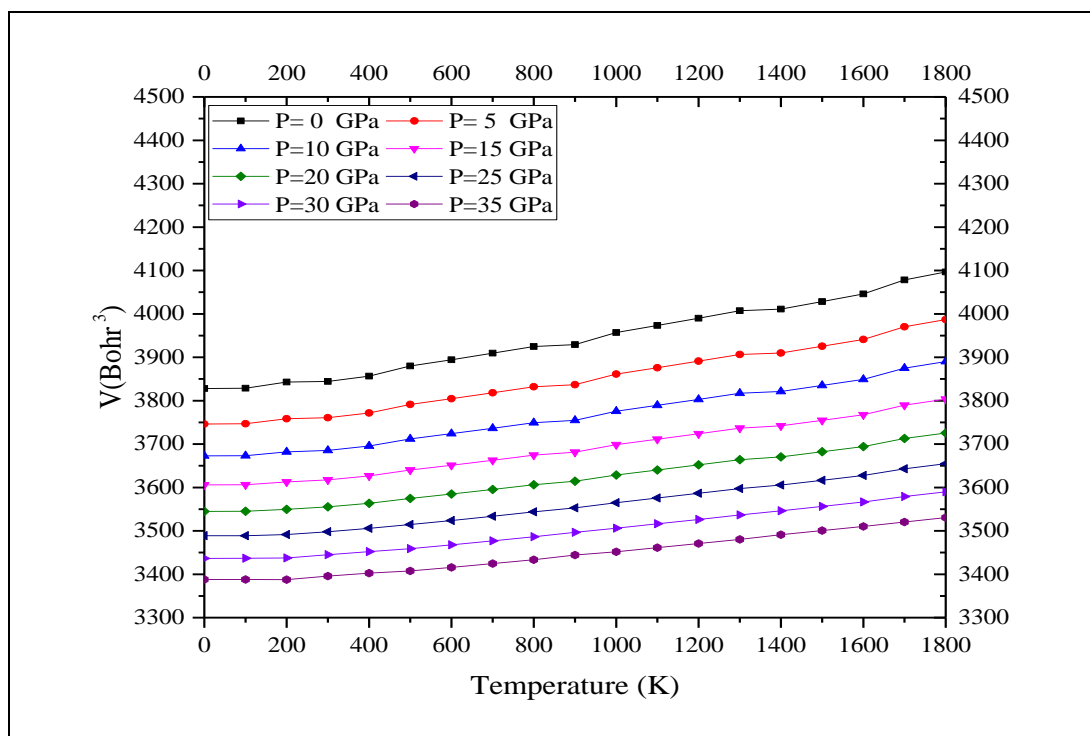
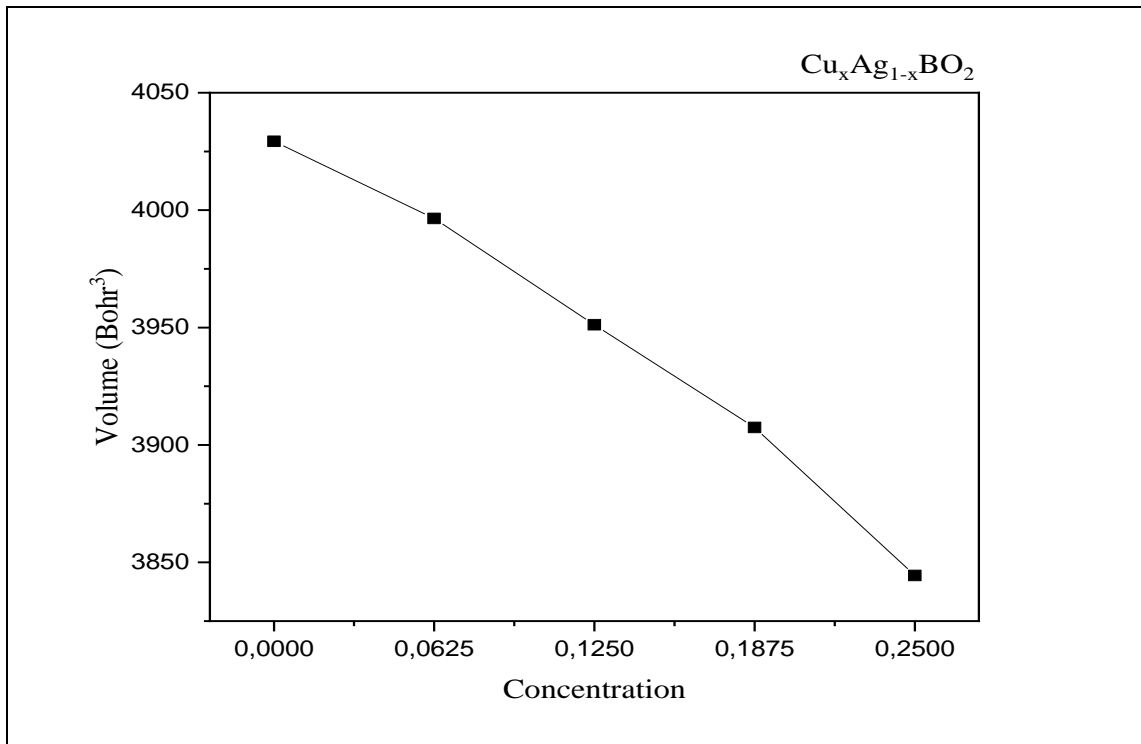


Figure 41.e: Variation du Volume V du  $Cu_{0.25}Ag_{0.75}BO_2$ .

Matériaux $Cu_xAg_{1-x}BO_2$	Volume V ( $\text{Å}^3$ ) à ( 300 K , 0GPa)
$AgBO_2$	658,45
$Cu_{0,0625}Ag_{0,9375}BO_2$	665,66
$Cu_{0,125}Ag_{0,875}BO_2$	666,79
$Cu_{0,1875}Ag_{0,8125}BO_2$	678,42
$Cu_{0,25}Ag_{0,75}BO_2$	700,37

Tableau 15: Evolution de volume pour les composés  $Cu_xAg_{1-x}BO_2$ .

La figure 42 montre clairement que la variation du volume est croissante par rapport à la croissance de température et il diminue après chaque ajout d'une concentration de cuivre suite à la diminution de son rayon atomique.



**Figure 42:** Evolution de volume  $V$  pour les composés  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$  à ( $T=300\text{K}$  et  $P=0\text{GPa}$ ).

#### IV.5.7 Coefficient de dilatation thermique $\alpha$ :

Le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$ , qui est un paramètre thermodynamique important nécessaire pour les applications théoriques et pratiques, est le rapport entre le changement fractionnel de la taille d'un matériau et son changement de température. Il peut être obtenu à partir du dérivé de température de la constante de treillis. Le coefficient de dilatation du volume en fonction de la température pour les différentes concentrations est indiqué sur les [figures 43](#).

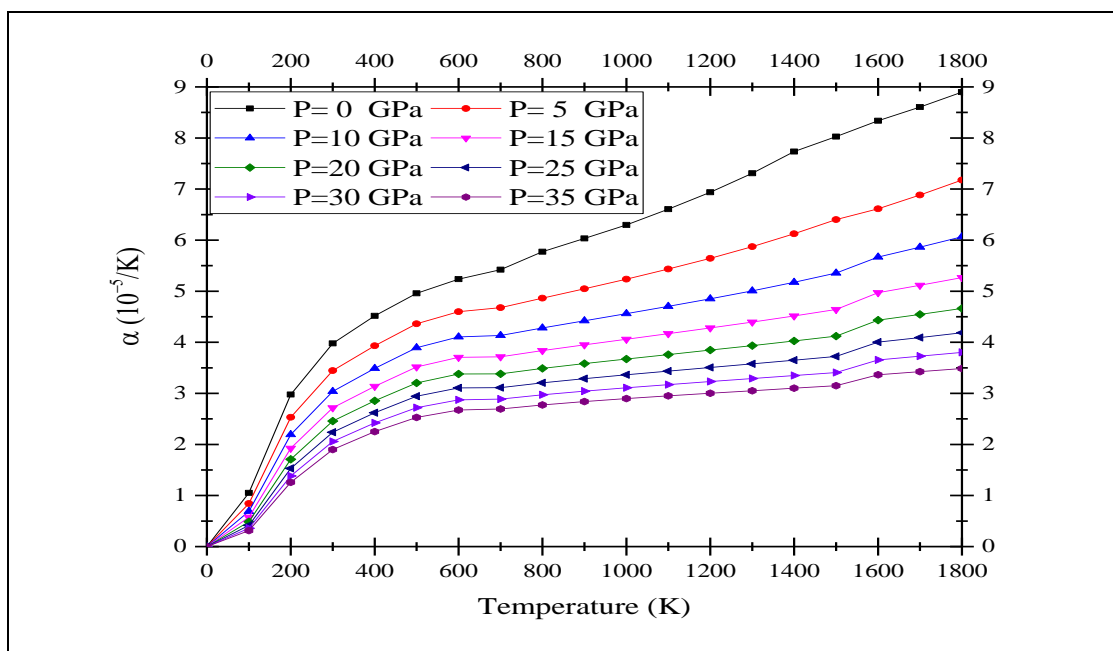


Figure 43.a: Variation de la dilatation thermique  $\alpha$  de  $\text{AgBO}_2$ .

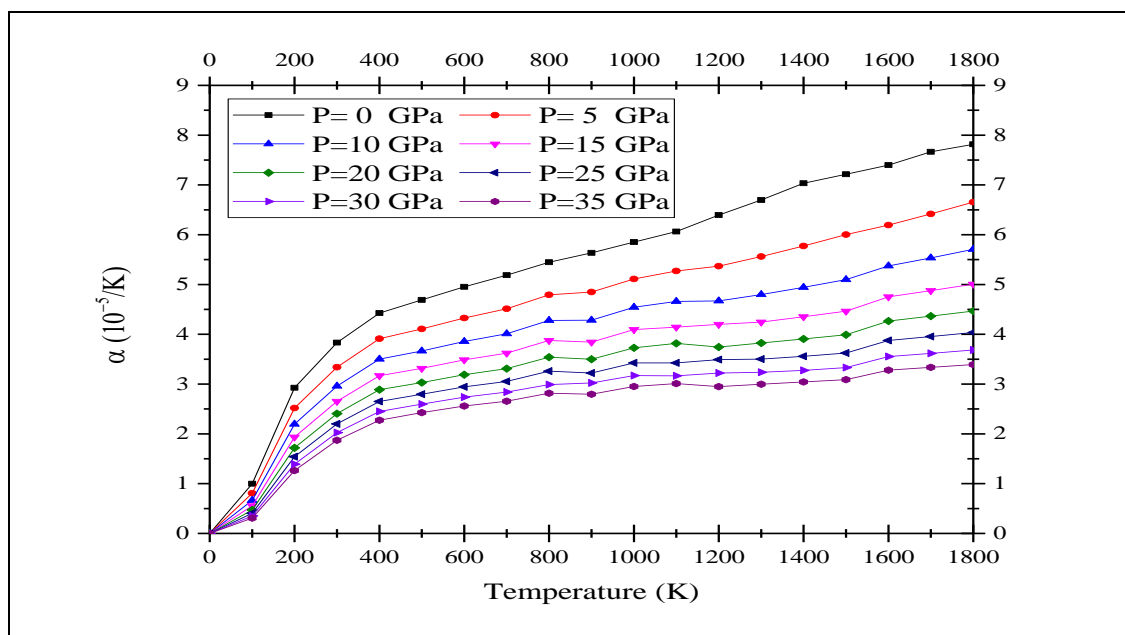


Figure 43.b: Variation de la dilatation thermique  $\alpha$  du  $\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$ .

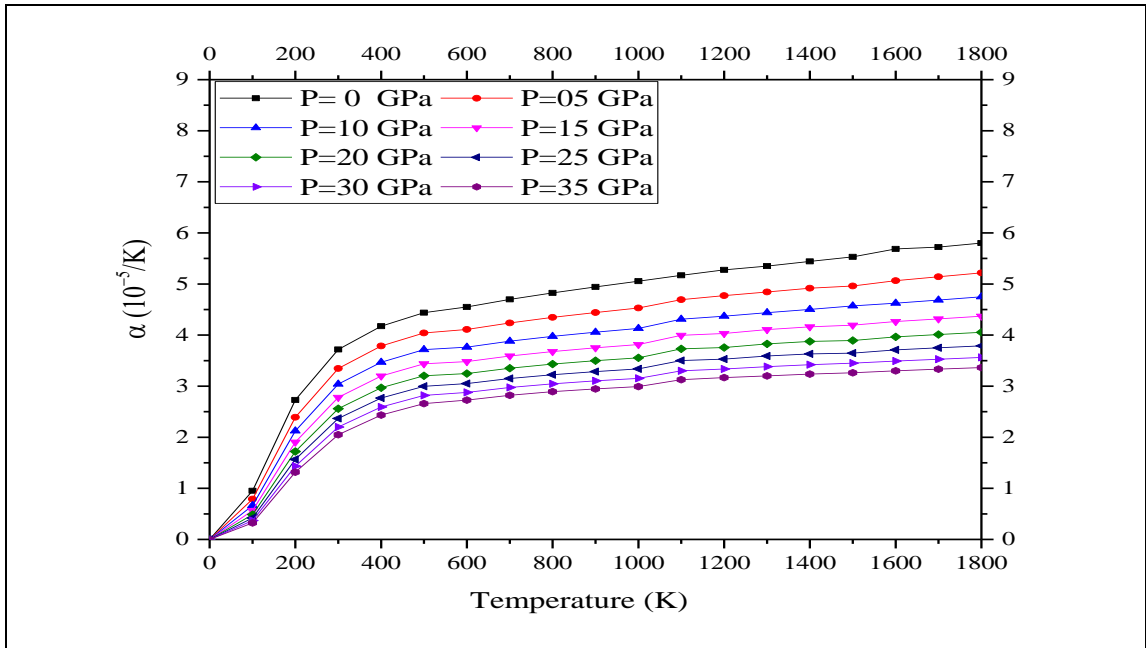


Figure 43.c: Variation du coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  du  $\text{Cu}_{0.125}\text{Ag}_{0.875}\text{BO}_2$ .

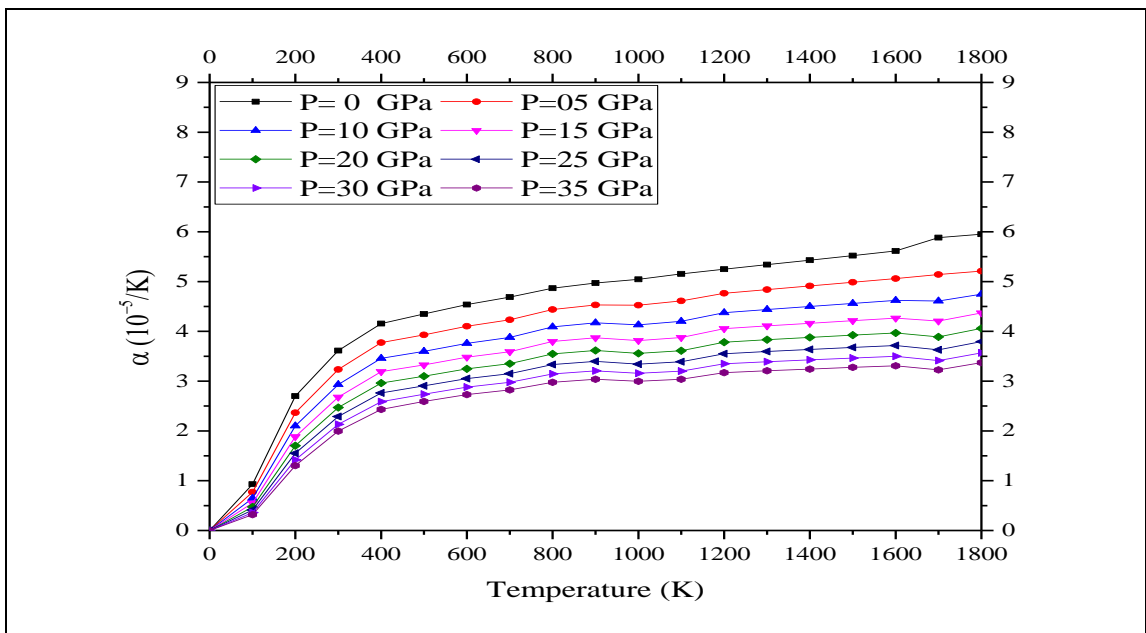
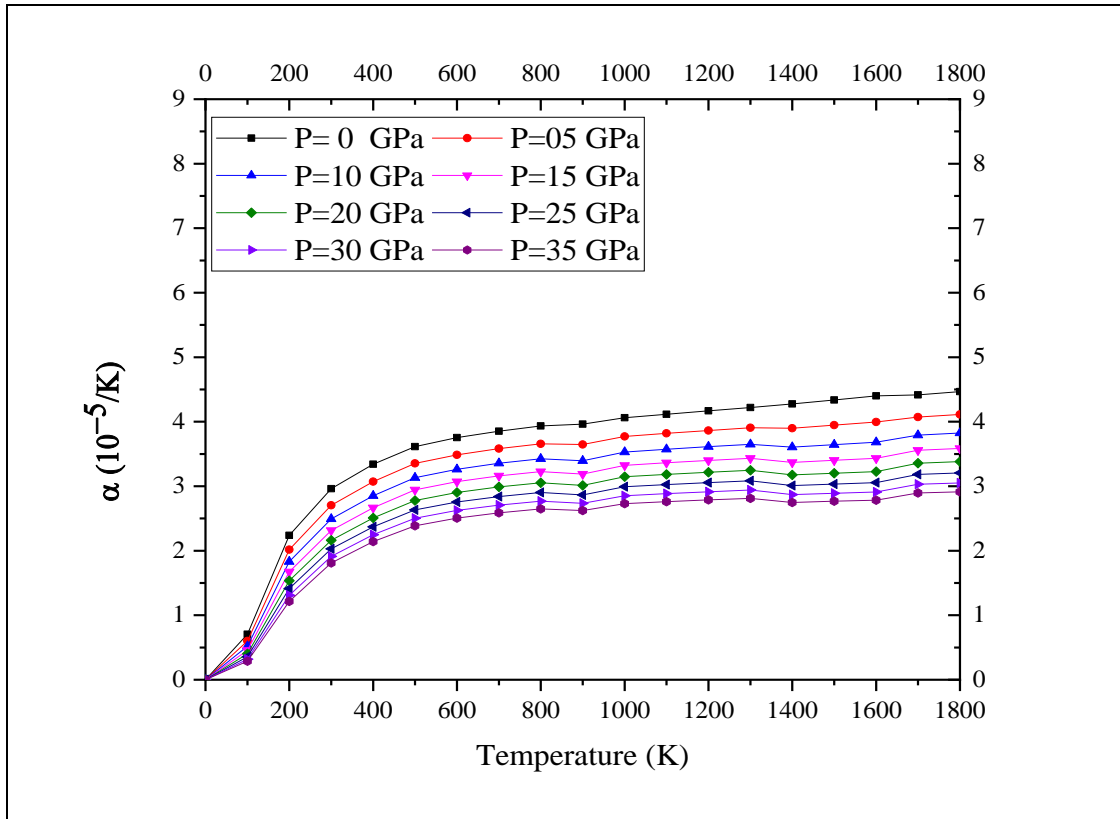


Figure 43.d: Variation de la dilatation thermique  $\alpha$  du  $\text{Cu}_{0.1875}\text{Ag}_{0.8125}\text{BO}_2$ .



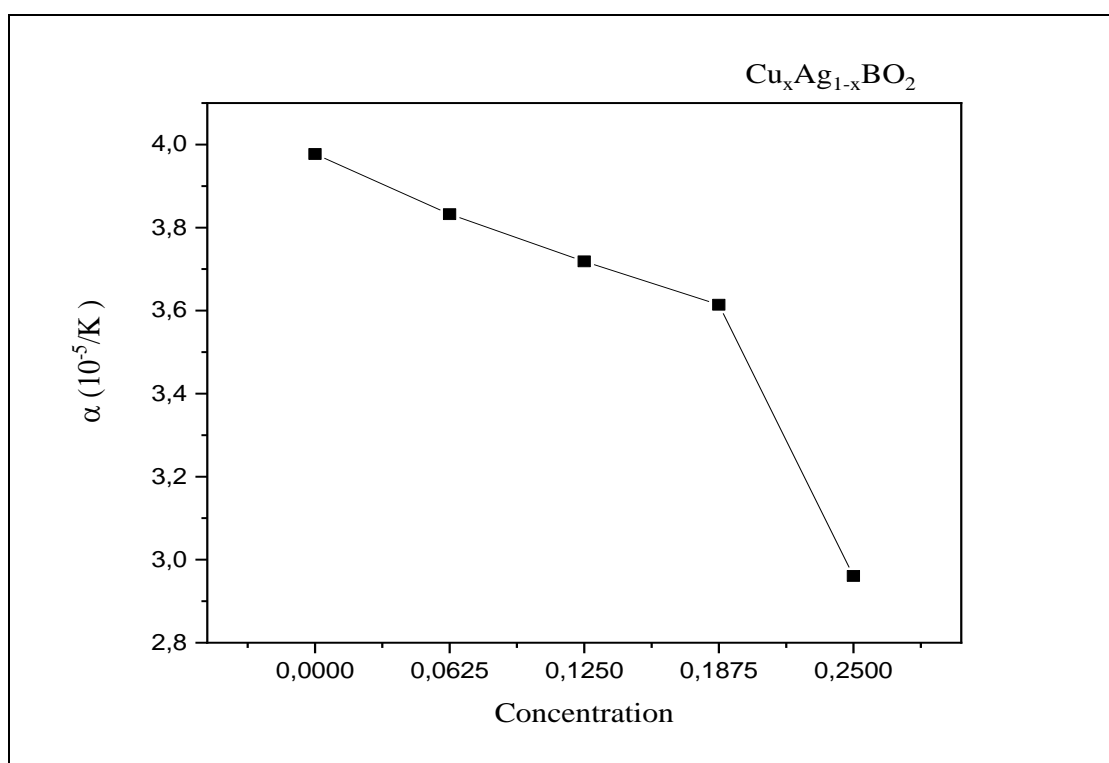
**Figure 43.e:** Variation du coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  du  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$ .

Comme le montre clairement en particulier en dessous de 300 K, le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  augmente progressivement avec la température de manière linéaire. À des valeurs de température plus élevées, le changement avec la température diminue considérablement et un comportement semblable à un plateau est observé. Le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  diminue également quand la pression augmente. La [figure 43.a](#) montre une diminution du coefficient de dilatation  $\alpha$  après l'ajout de chaque concentration de cuivre due probablement au rayon atomique du cuivre qui remplace l'atome d'argent.

Les valeurs du coefficient de dilatation thermique pour les différentes concentrations à pression nulle et température ambiante sont indiquées sur le [tableau 16](#) et schématisé sur les [figures 44](#), ces résultats montrent une diminution remarquable lors du dopage par les atomes de cuivre.

Matériaux $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$	Coefficient de dilatation $\alpha$ ( $10^{-5}/\text{K}$ ) à (300 K, 0GPa)
$\text{AgBO}_2$	3,97727
$\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$	3,83204
$\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$	3,71864
$\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$	3,61401
$\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$	2,96062

**Tableau 16:** Evolution du coefficient de dilatation  $\alpha$  des composés  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ .



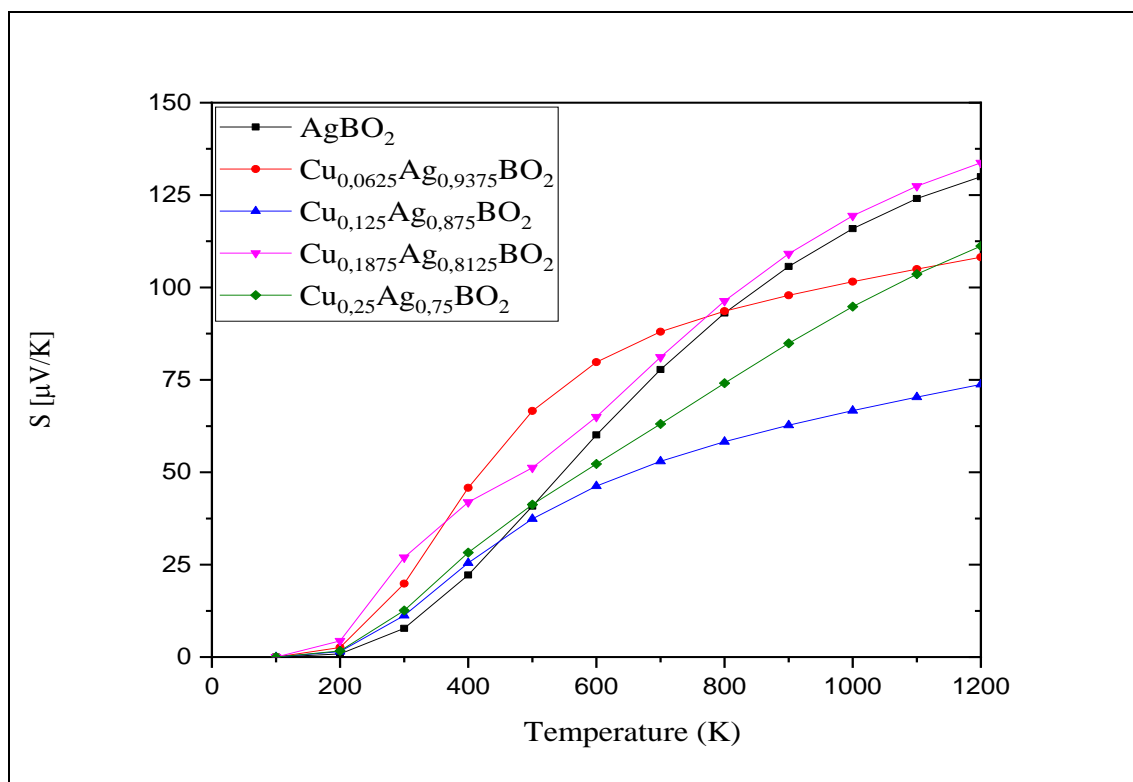
**Figure 44:** Evolution du coefficient de dilatation  $\alpha$  des composés  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$  à ( $T=300\text{K}$  et  $P=0\text{GPa}$ ).

#### IV.6. Propriétés thermoélectriques

Le coefficient de Seebeck  $S$ , la conductivité électrique  $\sigma$ , la conductivité thermique  $k$  et la figure de Mérite  $ZT$  pour les composés  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$  ont été déterminés en fonction de la température dans un intervalle de 0K à 1200K.

### IV.6.1. Coefficient de Seebeck

Ces résultats montrent que les coefficients de Seebeck sont positifs dans l'intervalle de température étudié, ce qui indique que les composés  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$  sont de type p, ce qui confirme que les porteurs de charge majoritaires sont des trous. Les valeurs du coefficient de Seebeck  $S$  pour les différentes concentrations  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$  à température ambiante sont indiquées sur le [tableau 17](#) et schématisé sur la [figure 45](#).



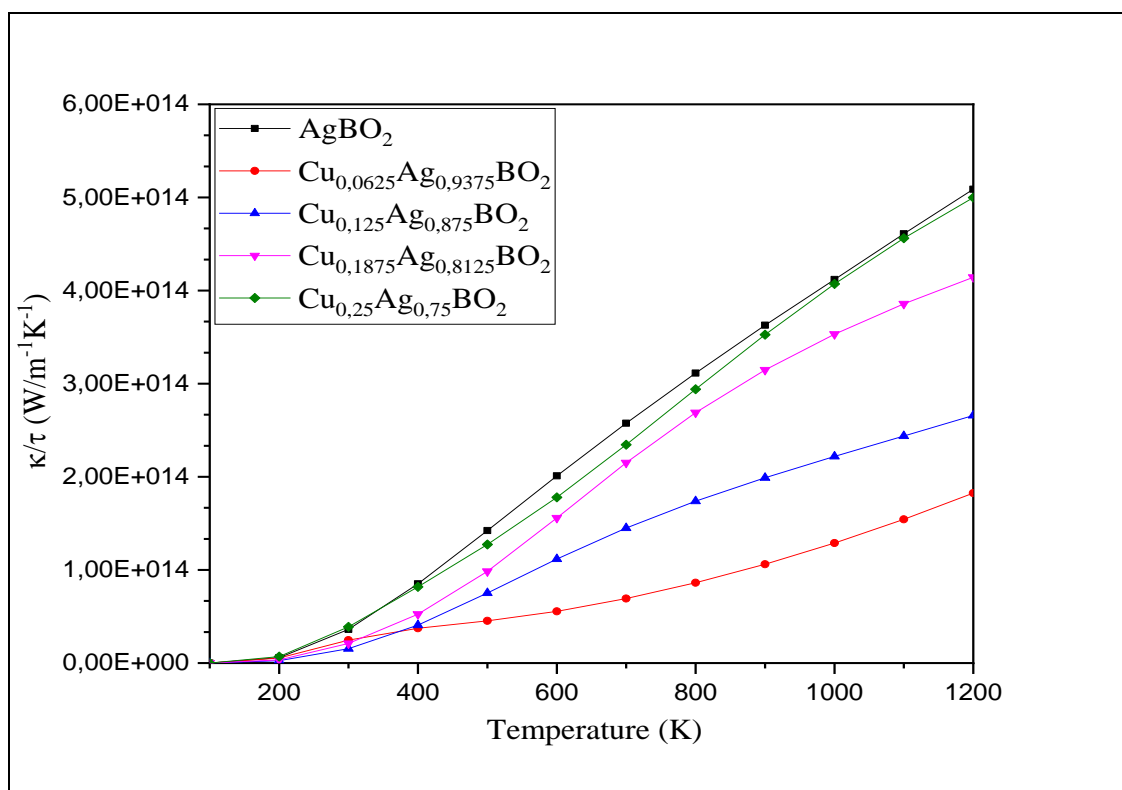
**Figure 45:** Variation du coefficient de Seebeck  $S$  des composés  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ .

Matériaux $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$	Coefficient de Seebeck $S$ [ $\mu\text{V/K}$ ] à (300 K)
$\text{AgBO}_2$	7,77134
$\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$	1,98783
$\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$	1,12481
$\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$	2,69431
$\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$	1,25953

**Tableau 17:** Evolution du coefficient de Seebeck  $S$  des composés  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$

### IV.6.2. Conductivité thermique $\kappa$

La dépendance de la conductivité thermique à la température est illustrée dans la [figure 46](#). Les résultats montrent que les valeurs de  $\kappa$  augmentent avec la température dans l'intervalle entre 0 K et 1200 K pour tous les composés  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ . Les valeurs de la conductivité thermique pour les différentes concentrations  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$  à température ambiante sont indiquées sur le [tableau 18](#) et schématisé sur la [figure 46](#).



**Figure 46:** Variation de la conductivité thermique des composés  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ .

Matériaux $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$	Conductivité thermique $\kappa \cdot 10^{+13} [\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$ à (300 K)
$\text{AgBO}_2$	3,62206
$\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$	2,45953
$\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$	1,54272
$\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$	2,11122
$\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$	3,88982

**Tableau 18:** Evolution de la conductivité thermique  $\kappa$  des composés  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$

### IV.6.3. Conductivité électrique $\sigma$

La figure 47 montre que la conductivité électrique  $\sigma$  diminue d'une manière flagrante dans l'intervalle de température entre 0 K et 300 K (Figure 47), puis elle augmente légèrement avec la température entre 300 K et 1200 K. Il est donc clair que la température n'a pas un grand effet sur la conductivité sur les composés  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ . À la température ambiante, les valeurs de conductivité électrique ( $\sigma / \tau$ ) pour les différentes concentrations  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$  sont indiquées sur le tableau 19.

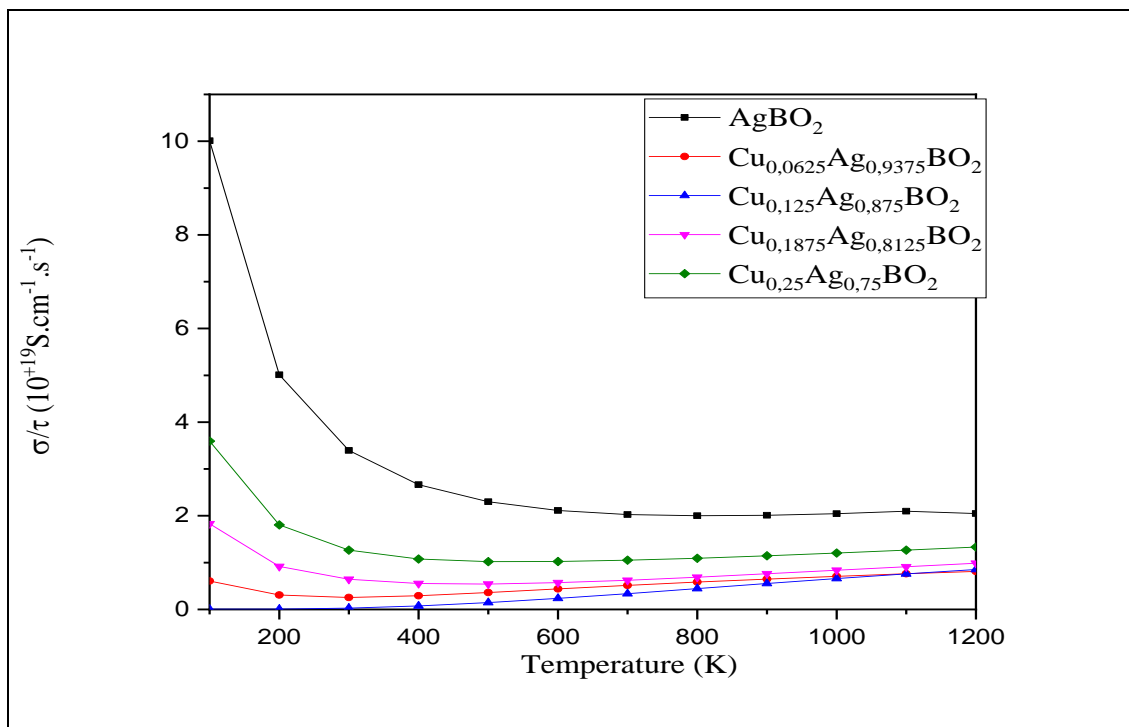


Figure 47: Variation de la conductivité électrique  $\sigma$  des composés  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ .

Matériaux $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$	Coefficient de la conductivité électrique $\sigma/\tau$ ( $10^{+19}\text{S.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) à (300 K)
$\text{AgBO}_2$	3,394380
$\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$	0,255474
$\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$	0,027314
$\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$	0,644365
$\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$	1,265390

Tableau 19: Evolution de la conductivité électrique  $\sigma$  des composés  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$

#### IV.6.4. Figure de mérite ZT

La figure de mérite ZT représente la performance électrique des matériaux thermoélectriques. La figure 48 montre l'augmentation dans l'intervalle de température entre 0 K et 1200 K pour les composés  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ . Les valeurs de La figure de mérite ZT pour les différentes concentrations  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$  à température ambiante et pour une température de 1200K sont indiquées sur le tableau 20.

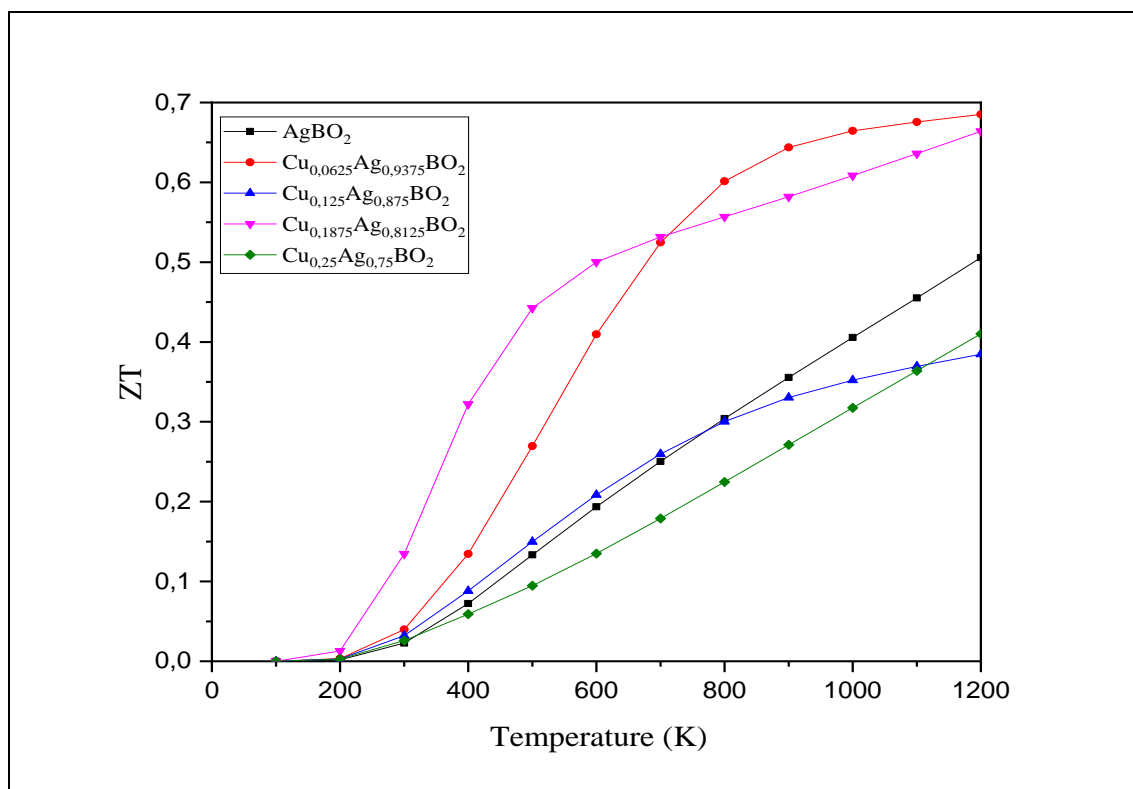


Figure 48: Variation du Figure de mérite ZT des composés  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ .

Matériaux $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$	Figure de mérite ZT à (300 K)	Figure de mérite ZT à (1200 K)
$\text{AgBO}_2$	0,02268	0,50561
$\text{Cu}_{0,0625}\text{Ag}_{0,9375}\text{BO}_2$	0,03985	0,68517
$\text{Cu}_{0,125}\text{Ag}_{0,875}\text{BO}_2$	0,03212	0,38475
$\text{Cu}_{0,1875}\text{Ag}_{0,8125}\text{BO}_2$	0,13452	0,66398
$\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{BO}_2$	0,02604	0,41013

Tableau 20: Evolution la figure de mérite ZT des composés  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$

## **Références**

- [1] G. Brachtel, M. Jansen. *Cryst. Struct. Commun.* 10 (1981) 173.
- [2] F. Birch.. *Physical Review*,71, (1947), 809–824.
- [3] F. Tran, P. Blaha. *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.
- [4] B.G. Lewis, D.C. Paine, *Mater. Res. Soc. Bull.*, 25 (2000) 22.
- [5] H. Luo, R. G. Greene and A. L. Ruoff . *Phys. Rev. B* 49 (1994) 15341.

# ***CONCLUSION***

# ***GENERALE***

*‘ Il y a deux sortes de méditation, l'une provenant d'assentiment et de foi, l'autre de contemplation et de vision. La première est celle de ceux qui réfléchissent ; la seconde, celle de ceux qui contemplent et discernent. ’*

*Les Sagesse d'Ibn'Atâ Allah al Sakandarî*

كتاب حكم ابن عطاء الله السكندري

## Conclusion Générale

Le but de ce travail est de mieux appréhender les propriétés structurales, électroniques, optiques, thermodynamiques et thermoélectrique d'un matériau delafossite  $\text{AgBO}_2$  et de comparer ces propriétés avec celle de  $\text{AgAlO}_2$  en premier lieu et l'étude d'une supercellule de  $\text{AgBO}_2$  dopé par différentes concentrations de cuivre (Cu) [ 1/16, 1/8, 3/16, 1/4 ] au moyen de calculs *ab-initio* en utilisant la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW) implanté dans le code de calcul *Wien2k* sous la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), basé sur la nouvelle approximation de potentiel connue sous le nom de Tran-Blaha modifié Beckee-Johnson (TB-mBJ).

Les résultats obtenus en ce qui concerne les propriétés structurales montrent un bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles, notant que la phase non magnétique est la plus stable pour tous les matériaux delafossites étudiés où elle sera adopté pour le reste du travail.

L'étude des propriétés électroniques est importante avec ce qu'elle peut fournir comme information de ces matériaux à l'industrie.

La structure de bande montre que tous les matériaux étudiés sont des semi-conducteurs (1,4 eV et 2,5 eV) pour  $\text{AgBO}_2$  et  $\text{AgAlO}_2$  respectivement, suivis par une étude comparative sur l'effet du dopage sur la conductivité du matériau  $\text{AgBO}_2$  où elle montre une chute flagrante pour la première concentration (1,03 eV) puis une augmentation du gap après chaque dopage par une concentration de cuivre (Cu) où elle atteint une valeur de (1,219 eV) pour la quatrième concentration.

Les propriétés optiques ont montré que ces composés sont quasiment transparents et ne réfléchissent que très peu de lumière dans le domaine visible ce qui est clair dans les graphes de la réflectivité et qui rend ces composés comme de bons oxydes conducteurs transparents (TCO).

Les propriétés thermodynamiques ont fait l'objet dans cette étude dans un intervalle de température de 0 – 1800 K et un intervalle de pression entre 0 et 35 GPa où on a étudié l'évolution des paramètres structuraux, la chaleur spécifique, l'entropie, coefficient d'expansion de la maille élémentaire et de la supercellule après chaque dopage

Les propriétés thermoélectriques ont montré une valeur importante de figure de mérite (ZT) et puisque c'est connu à la littérature qu'un matériau est considéré comme bon thermoélectriquement par sa grande conductivité électrique et par sa faible conductivité

thermique on peut dire que les composés étudiés sont de bons matériaux thermoélectriquement.

Suite aux propriétés structurales, électroniques, optiques, thermodynamiques et thermoélectrique très intéressantes du matériau delafossite  $\text{AgBO}_2$  et de l'alliage delafossite qui peut être utilisé dans l'industrie de l'optoélectronique des travaux envisageables dans le futur pour compléter ce travail par un dopage avec d'autres concentrations de cuivre ou même par un autre élément pour améliorer les propriétés optoélectroniques de ce type de TCO.

## ملخص

لقد قمنا بإجراء دراسة حول الخصائص البنيوية والإلكترونية والضوئية والكهروحرارية والديناموحرارية للمركبات من نوع ديلافوسيت  $AgBO_2$  و  $AgAlO_2$  و التي تتميز بانتمائها للأكاسيد الناقلة الشفافة "TCO" و تم إجراء الحسابات ضمن نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ، وقد قمنا بحساب هذه الخصائص باستخدام أسلوب أول مبدأ من أسلوب الموجة المستوية المَزوَّدة (LAPW) لإجراء حساب البنية الإلكترونية، بما في ذلك التقريب المعظم للتدرج Tran- Blaha المعدلة Beck-Johnson المحتملة (TB-mBJ) وتشير الدراسة النظرية إلى أن جزيئاتنا  $AgBO_2$  و  $AgAlO_2$  تحتوي على طاقة فجوة نطاقات غير مباشرة تساوي 1.4 و 2.5 إلكترون فولط على التوالي. ثم درسنا آثار إضافة ذرة النحاس (Cu) مع تراكيز مختلفة ( $x = 1/16, 1/8, 3/16, 1/4$ ) على الخصائص البنيوية والإلكترونية والضوئية والكهروحرارية والديناميكية الحرارية للمركب  $Cu_xAg_{1-x}BO_2$

## Résumé

On a fait une étude *ab-initio* des propriétés structurales, électroniques, optiques, thermodynamiques et thermoélectriques de deux delafossites:  $\text{AgBO}_2$  et  $\text{AgAlO}_2$ , qui sont des Oxydes Conducteurs Transparents (TCO). Les calculs ont été basés sur la Théorie Fonctionnelle de la densité (DFT), et les calculs ont été faits par la technique des ondes planes augmentée et linéarisée (LAPW). Pour avoir performé le calcul de la structure électronique en incluant l'approximation généralisée du gradient (GGA) et Tran-Blaha modifiée Beck-Johnson potentielle (TB-mBJ). Cette étude théorique nous a montré que nos matériaux ont un gap indirect égal respectivement à 1,4 et 2,5eV. Dans la deuxième partie on a étudié les effets du dopage par le cuivre (Cu) avec différentes concentrations ( $x = 1/16, 1/8, 3/16, 1/4$ ) sur les propriétés structurales, électroniques, optiques, thermoélectriques, et thermodynamiques de la super cellule  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$ .

## Abstract

We've done an *ab-initio* study of structural, electronic, optical, thermoelectric, and thermodynamic properties of a ternary delafossite compounds  $\text{AgBO}_2$  and  $\text{AgAlO}_2$  which are Transparent Conducting Oxides 'TCO's'. The calculations have been carried out within the density functional theory (DFT), and

we have computed those properties using a first principle technique of the Linearized Augmented Plane Wave method (LAPW) to perform the electronic structure calculation, including the generalized gradient approximation (GGA) and Tran- Blaha modified Beck-Johnson potential (TB-mBJ). The theoretical study indicates that our molecules  $\text{AgBO}_2$  and  $\text{AgAlO}_2$  have indirect band gap energy equals respectively to 1.4 eV and 2.5 eV. A second part was added by studying the effects of doping by copper (Cu) with different concentration  $x = (1/16, 1/8, 3/16, 1/4)$  on the structural, electronic, optical, thermoelectric, and thermodynamic  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BO}_2$  supercell properties.