

N° d'ordre :

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de L'enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique

جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب

Université Ain Témouchent-Belhadj Bouchaib



Faculté : de science et technologie
Departement : Science de la matière

THESE

Présentée pour l'obtention du **diplôme de DOCTORAT**

Domaine : Science de la matière

Filière : Physique

Spécialité : Physique de la matière condensée

Par : BENKADA Amel

Intitulé

Contribution à l'investigation des comportements magnétiques et des structures électroniques d'un semiconducteur à base des impuretés magnétiques.

Soutenue publiquement, le / / 2023, devant le jury composé de :

Nom & Prénom(s)	Grade	Qualité	Etablissement de rattachement
Abdesselam Boucif	Pr	Président	Université Belhadj Bouchaib -Ain Temouchent
Bensaid Djillali	Pr	Rapporteur	Université Belhadj Bouchaib -Ain Temouchent
Demmouche Kamel	Dr	Examineur	Université Belhadj Bouchaib -Ain Temouchent
Moulay Nour Eddine	Pr	Examineur	Université Djillali Liabes Sidi Bel Abbes
Azzaz Yahia	Dr	Examineur	Université Djillali Liabes Sidi Bel Abbes

Année Universitaire : 2023 / 2024

*Un très grand merci au bon DIEU qui est toujours présent avec moi dans le bonheur
et dans le pire.*

الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ

Remerciements

Ce travail est réalisé pour l'obtention du diplôme de Doctorat LMD en spécialité physique de la matière condensée. Je voudrais remercier les responsables de cette spécialité, pour leur bienveillance au bon déroulement de notre formation.

Les travaux de recherche sont réalisés au laboratoire Physico-Chimie Des Matériaux Avancés (LPCMA). Je voudrais remercier les membres de laboratoire ainsi leur directeur de m'avoir accueilli et offert l'opportunité de travail dans un milieu de haut niveau scientifique.

*Ce travail n'aurait pas vu le jour sans le **Pr BENSALD Djillali** mon directeur de thèse : Je tiens à lui présenter ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueilli et dirigé mon travail. Ses compétences, son écoute attentive, ses qualités humaines, ses précieux et fructueux conseils et ses directives m'ont été d'une grande aide tout au long de ce travail.*


*Je voudrais remercier **Pr Abdesselam Boucif** d'avoir bien voulu présider mon jury.*

*Mes vifs remerciements vont à **Pr Moulay Nour Eddine, Dr Demmouche Kamel, et Dr Azzaz Yahia** d'avoir accepté d'examiner mon travail.*

*Mes sincères remerciements vont à mes chères professeurs de l'université Belhadj Bouchaib : **Pr Bensaid.D, Pr Abdesselam.B, Dr Dine El Hannani.M, Dr Demmouche.K, Dr Hebri.S, Pr Bencherif.K, et Dr Nebatti Ech Chergui.A** de m'avoir enseigné tout au long de mon parcours universitaire, et de ces conseils durant ma formation doctorale ont beaucoup de motivation et d'aide dans l'aboutissement de ce travail.*

*Je remercie également toutes mes collègues qui ont passé avec moi quatre années de formation doctorale : **Hamli.M, Tair.S, Missoum.D et Mellah.D**, merci pour votre collaboration pour la préparation et la finalisation de cette formation.*

*J'exprime ma plus profonde gratitude à mes parents pour leur soutien. Mes remerciements à mon mari et nos enfants, à mes frères, toute ma famille, ma belle famille et mes amis. Merci **Amira** pour l'aide et les encouragements de chaque jour. Puisse Dieu vous bénir pour tout l'amour que vous avez manifesté à mon endroit.*



Soyons reconnaissants aux personnes qui nous donnent du bonheur, elles sont les charmants jardiniers par qui nos âmes sont fleuries.

Marcel Proust

Je dédie ce travail :

A mes chers parents pour leurs patiences et leurs compréhensions, que Dieu tout puissant, vous procure santé, bonheur, longue vie et vous protège de tout mal.

A Mon cher époux et nos adorables enfants Djana et Haithem, vous êtes ma source de joie.

A mes irremplaçables frères, mon affection la plus sincère et mon attachement le plus profond, que dieu vous préserve une heureuse et longue vie.

A mes fidèles Samira et Amira.

Toutes ma famille, et ma belle-famille et tous personnes m'ayant aidé de près ou de loin, trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Amel

Résumé :

Pour produire des composants innovants en spintronique, nous recherchons désormais des semi-conducteurs ferromagnétiques à température ambiante. Le but de ce travail est d'étudier les structures électroniques, les propriétés magnétiques et de déclencher le ferromagnétisme et même d'améliorer la bande interdite du PbSe. Les propriétés des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) de type IV-VI précisément le PbSe dopés au Cr est étudié en détail. La méthode de calcul utilisée c'est FP-LAPW qui est incorporée dans le code WIEN2K dans le cadre général de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), utilisant l'approximation de la densité du gradient généralisé (GGA). Nous avons calculé les couplages d'échange sp-d entre les électrons de la bande de conduction ou les trous de la bande de valence et les impuretés magnétiques, La topologie de la structure de bande montre que notre matériau à un caractère demi-métallique.

L'efficacité de la conversion thermoélectrique se concentre sur un seul paramètre, c'est le facteur de mérite ZT. Nous avons constaté que le dopage avec un métaux de transition telle que le Chrome peut également avoir un effet bénéfique sur la conductivité thermique, et par conséquent sur le ZT. Cela rend notre matériau parmi les meilleurs composants pour les applications thermoélectriques.

Mots clés : Spintronique, DFT, DMS Ferromagnétique, alliage IV-VI.

Abstract :

To produce innovative components in spintronics, we are now looking for ferromagnetic semiconductors at room temperature. The aim of this work is to study electronic structures, magnetic properties and trigger ferromagnetism and even improve the bandgap of PbSe. The properties of diluted magnetic semiconductors (DMS) type IV-VI precisely Cr-doped PbSe are studied in detail. The calculation method used is FP-LAPW which is incorporated into the WIEN2K code within the general framework of density functional theory (DFT), using the generalized gradient density approximation (GGA). We have calculated the sp-d exchange couplings between the electrons of the conduction band or the holes of the valence band and the magnetic impurities. The topology of the band structure shows that our material has a half-metallic character.

The efficiency of thermoelectric conversion focuses on a single parameter, the figure of merit ZT . We found that doping with a transition metal such as Chromium can also have a beneficial effect on thermal conductivity, and consequently on ZT . This makes our material among the best components for thermoelectric applications.

Keywords : Spintronics, DFT, Ferromagnetic DMS, IV-VI alloys.

ملخص:

لإنتاج مكونات مبتكرة في مجال الإلكترونيات السبينية، فإننا نبحث الآن عن أشباه الموصلات المغناطيسية الحديدية في درجة الحرارة العادية. الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص الإلكترونية، والخصائص المغناطيسية، وتحفيز المغناطيسية الحديدية، وحتى تحسين فجوة نطاق PbSe. تمت دراسة خصائص أشباه الموصلات المغناطيسية المخففة (DMS) من النوع IV-VI على وجه التحديد Cr-doped PbSe بالتفصيل. طريقة الحساب المستخدمة هي FP-LAPW والتي تم دمجها في كود WIEN2K ضمن الإطار العام لنظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، وذلك باستخدام تقريب كثافة التدرج المعمم (GGA). لقد قمنا بحساب اقترانات التبادل sp-d بين إلكترونات نطاق التوصيل أو فتحات نطاق التكافؤ والشوائب المغناطيسية. تُظهر طوبولوجيا هيكل النطاق أن مادتنا لها طابع نصف معدني.

تركز كفاءة التحويل الكهروحراري على معامل واحد، وهو معامل التحقق ZT. لقد وجدنا أن التطعيم بمعدن انتقالي مثل الكروم يمكن أن يكون له أيضًا تأثير مفيد على التوصيل الحراري، وبالتالي على ZT. وهذا يجعل مادتنا من بين أفضل المكونات للتطبيقات الحرارية.

Liste des figures :

Les figures	Pages
Figure I.1: Croissance des transistors au fil des années selon la loi de Moore.	21
Figure. I.2 : le transistor à ces trois états : bloqué, passant, et passant avec des électrodes ferromagnétiques.	22
Figure I.3 : la polarisation : le cas d'un métal non magnétique et d'un matériau ferromagnétique.	23
Figure I.4 : Représentation schématique d'une multicouche semblable à celle de la découverte de la (GMR).	25
Figure I.5 : Principe de la TMR pour une jonction magnétique tunnel.	26
Figure I.6 : l'architecture des mémoires MRAM.	28
Figure I.7. Structure cristallographique du PbSe.	31
Figure I.8: Les interactions d'échanges entre les porteurs de charge.	34
Figure II.1 : Premier Théorème De Hohenberg et Kohn.	44
Figure II.2: Deuxième Théorème De Hohenberg et Kohn.	45
Figure II.3 : Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques.	49
Figure II.4 : Un schéma d'une fonction de base LAPW.	52
Figure II.5 : L'organigramme du programme de WIEN2k.	55
Figure III.1 : la cellule primitive de PbSe.	64
Figure III.2 : structure de bande de PbSe.	65
Figure III.3 : La Densité d'état totale et partielle de PbSe.	66
Figure III.4 : la structure cristalline des composés $Pb_{1-x}Cr_xSe$ d'une super cellule de 16 atomes.	68
Figure III.5 : l'énergie en fonction du volume pour $Pb_{1-x}Cr_xSe$.	69
Figure III.6 : la variation de la constante de réseau a en fonction de la concentration x pour $Pb_{1-x}Cr_xSe$.	69
Figure III.7(a) : la structure de bande de spin majoritaire du $Pb_{0.875}Cr_{0.125}Se$.	72

Figure III.7(b) : la structure de bande de spin minoritaire du $\text{Pb}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Se}$.	72
Figure III.7(c) : la structure de bande de spin majoritaire du $\text{Pb}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$.	73
Figure III.7(d) : la structure de bande de spin minoritaire du $\text{Pb}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$.	73
Figure III.8 (a) : la densité d'état totale et partiel du $\text{Pb}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$	75
Figure III.8 (b) : la densité d'état partiel du l'atome Cr et les état eg et t2g	75
Figure III.8 (c) : la densité d'état partiel du l'atome Pb et les état s,p et d	76
Figure III.8 (d) : la densité d'état partiel du l'atome Se et les état s,p et d	76
Figure III.9 (a) : la densité d'état totale et partiel du $\text{Pb}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$	77
Figure III.9 (b) : la densité d'état partiel du l'atome Cr et les état eg et t2g	78
Figure III.9 (c) : la densité d'état partiel du l'atome Pb et les état s et p	78
Figure III.9 (d) : la densité d'état partiel du l'atome Se et les état s et p	79
Figure III.10 (a) : densité d'états d'une particule unique (KS) résolue d'un isolant polarisé en spin et d'un ferromagnétique demi-métallique.	80
Figure III.11 : le coefficient de Seebeck pour trois températures a) $\text{Pb}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Se}$ et b) $\text{Pb}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$	87
Figure III.12 : La conductivité électrique pour trois températures a) $\text{Pb}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Se}$ et b) $\text{Pb}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$	89
Figure III.13 : Le facteur de puissance pour trois températures a) $\text{Pb}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Se}$ et b) $\text{Pb}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$	91
Figure III.14 : Le facteur de mérite pour trois températures a) $\text{Pb}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Se}$ et b) $\text{Pb}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$	93

Liste des tableaux :

Tableau	Page
Tableau I.1 : Extrait du tableau périodique des deux colonnes IV et VI.	29
Tableau.I.2 : Structures électroniques des éléments chalcogènes	30
Tableau.I.3 : Propriétés des atomes Pb et Se.	32
Tableau.I.4 : Récapitulatif des propriétés de sel de plomb PbSe.	32
Tableau.I.5 : Quelques propriétés physico-chimiques de Chrome.	33
Tableau III.1 : les rayons muffin-tin des matériaux de l'atome PbCrSe.	63
Tableau III.2 : Résultats des paramètres structuraux pour $Pb_{1-x}Cr_xSe$ pour les deux concentrations.	68
Tableau III.3 : le gap demi métallique et le gap demi métallique ferromagnétique pour $Pb_{1-x}Cr_xSe$ pour les deux concentrations.	74
Tableau III.4 : le gap spin-flip Eset le spin electronegative χ pour $Pb_{1-x}Cr_xSe$ ($x=0.125$ et 0.25).	81
Tableau III.5 : Les moments magnétiques totales et partielles (en μ_B) pour $Pb_{1-x}Cr_xSe$	84
Tableau III.6 : Les paramètres de conductions et les constantes d'échanges pour $Pb_{1-x}Cr_xSe$	84
Tableau III.7 : la conductivité électrique (σ/τ), le coefficient de Seebeck, le facteur de power et la figure de Merit a 300K pour $Pb_{1-x}Cr_xSe$ ($x=0.125$ et 0.25)	94

Table de matière :

<u>Titres</u>	<u>Pages</u>
Remerciement	1
Dédicace	2
Résumé	3
Abstract	4
ملخص	5
Liste des figures	6
Liste des tableaux	8
Table de matière	9
Introduction générale	14
Références bibliographique	17
Chapitre I : Principes fondamentaux et état de l'art	
<i>Partie I : les nouveaux matériaux pour la spintronique et DMS</i>	20
<i>I.1. La loi de Moore</i>	20
<i>I.2. La spintronique</i>	21
<i>I.2.1. Les quatre briques de la spintronique</i>	23
<i>I.2.2. La magnétorésistance géante (GMR)</i>	24
<i>I.2.3. La magnétorésistance tunnel (TMR)</i>	26
<i>I.2.4. Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoire (MRAM)</i>	27
<i>I.2.5. Les applications de la spintronique</i>	28
<i>I.3. Les matériaux semi-conducteurs</i>	29
<i>I.3.1. Les semiconducteurs magnétique dilué de type IV-VI</i>	29
<i>Partie II : les propriétés des chalcogénures de Plomb et le choix du matériau</i>	30
<i>II.1. Introduction</i>	30

II.2. Caractéristiques	30
II.3. Le séléniure de Plomb	31
II.3.1. Propriétés de PbSe	31
II.4. Propriétés des impuretés magnétiques	33
II.4.1. Les métaux de transition	33
II.4.1.1. Propriétés	33
II.4.1.2. L'ion de Chrome	33
II.5. Interactions d'échange entre impuretés magnétiques et porteurs de charge (couplages)	34
II.5.1. Interaction entre électrons délocalisés et ions magnétiques	34
Le couplage d'échange (sp-d)	
II.5.2. Interactions d'échange entre impuretés magnétiques	34
Le couplage d'échange d-d	
II.6. Applications optoélectroniques du PbSe dopé	34
II.7. Conclusion de l'état de l'art et objectif de ce travail	35
Références bibliographique	36
Chapitre II : Formalisme théorique	
I. La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	40
I.1.Introduction	40
I.2.Equation de Schrödinger	40
I.3. Approximation de Born-Oppenheimer	41
I.3.Approche de Hartree-Fock	41
I.4.Théorie de fonctionnelle de la densité (DFT)	42
I.4.1. Théorèmes De Hohenberg et Kohn	43
I.4.1.1. Premier théorème	43
I.4.1.2. Deuxième théorème	44
I.4.1.2.1. Kohn et Sham	45

I.4.2. Approximation de la densité locale (LDA)	46
I.4.3. Approximation du gradient généralisé (GGA)	47
I.4.4. Le potentiel D'échange Et De Corrélation	47
II. Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel totale	48
II.1. Introduction	48
II.2. Méthode des ondes planes augmentées (APW)	48
II.3. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW)	51
II.4. Méthode FP-LAPW	52
III. Le code Wien2k	53
III.1. L'initialisation	53
III.2. Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant)	54
III.3. La détermination des propriétés	54
Conclusion	56
Référence bibliographique	57
Chapitre III : Résultats et discussions	
I-Introduction	60
II-Le rôle de la simulation numérique	60
III. Les alliages de type AB_xC_{1-x}	61
IV-Details de calcul	62
V - Le matériau hôte PbSe	63
V.1-Propriétés structurales	63
V.2 - Les propriétés électroniques	64
VI - Le composé PbSe dopé au Cr	66
VI.1 - stabilité structurale de PbSe dopé Cr	66
VI.1.1. L'énergie de formation et de cohésion	69
VI.2. Les propriétés électroniques	70

<i>VI.2.1. Structure de bandes</i>	70
<i>VI.2.2. Densité d'états électronique</i>	74
<i>VI.2.3. Gap de Spin</i>	79
<i>VI.3. Propriétés magnétiques</i>	81
<i>VI.4. Propriétés thermoélectriques</i>	84
<i>VI.4.1. Introduction</i>	84
<i>VI.4.2. Résultats</i>	85
<i>VI.4.2.1. Le coefficient de Seebeck</i>	85
<i>VI.4.2.2. La conductivité électrique</i>	88
<i>VI.4.2.3. Le facteur de puissance</i>	90
<i>VI.4.2.4. Le facteur de mérite</i>	92
<i>Références bibliographiques</i>	95
<i>Conclusion générale</i>	98
<i>Les articles publiés</i>	99
<i>Communications nationales et internationales</i>	120



Introduction Générale.



Introduction Générale :

L'utilisation et la demande croissante des appareils électroniques ont conduit à leurs développements en appareils efficaces et miniatures, et cela en relevant des défis : en ajoutant de nouvelles fonctionnalités et en diminuant les prix, la consommation énergétique et la taille des objets, ou encore en améliorant leurs fiabilités et la rapidité de mise en œuvre d'applications sur le marché ainsi que de nouveaux services. Tout cela aide à résoudre de nombreux problèmes auxquels nous sommes confrontés tels que le réchauffement climatique, l'énergie et la sécurité.

Parmi les avancées majeures figurent l'électronique de spin [1]. C'est une nouvelle voie de recherche appelée aussi « spintronique ». En effet, le spin fournit un nouveau degré de liberté pour l'électronique classique, basée sur le transport des électrons et des trous. Ce nouveau domaine de l'électronique se développe rapidement, il est né en 1988 (Année de la publication de la découverte de la magnétorésistance géante), qui est la première manifestation d'un effet caractéristique de la spintronique. La GMR (pour Giant MagnétoRésistance) découverte à Orsay par l'équipe d'A.Fert [2], a de nombreuses applications dans les domaines de la micro et nano électronique, notamment à la lecture des disques durs, et les vannes de spin. La deuxième manifestation qui est similaire à la GMR, appelée la magnétorésistance tunnel (TMR pour Tunnel MagnetoResistance) qui a été observée dans des jonctions tunnel métal ferromagnétique/isolant/métal ferromagnétique [3], un type d'effet exploité dans les mémoires magnétiques à accès aléatoire (MRAM pour Magnetic Random Access Memory) [4]. La spintronique a donné naissance à des composants actuellement développés tels que : spin-LED et le transistor de spin [1].

La consommation croissante des composants semiconducteurs nécessite la recherche d'autres matériaux de hautes performances qui peuvent remplacer le silicium [5], ce qui a conduit de nombreuses équipes à contourner l'obstacle en élaborant des semiconducteurs magnétiques dilués (DMS pour Diluted Magnetic Semiconductors) [6-7]. Cette nouvelle classe de matériaux magnétiques, il s'agit des atomes magnétiques (métaux de transitions ou terres rares) introduits légèrement dans des semiconducteurs en faible quantité. Ceux-ci permettent au semiconducteur (Matrice hôte) de garder ces propriétés électriques tout en gagnant des propriétés magnétiques.

Les DMS appelés aussi semiconducteurs semi-magnétiques de types (II-VI / IV-VI / III-V / II-IV ...) permettant de répondre à un grand nombre de défis pour la réalisation de nouveaux dispositifs.

Au cours de ces dernières années, les chercheurs scientifiques font de conséquents efforts expérimentaux et théoriques afin de définir les propriétés des composés IV-VI et leurs alliages [8], une vaste bibliographie et de nombreuses études ont été réalisés pour comprendre la nature et les informations concernant la structure de bande des sels de Plomb [9-13].

En raison de son utilisation pratique dans les dispositifs électronique, ces DMS de type IV-VI ont un grand intérêt. Des calculs théoriques de ces matériaux ont été faits par plusieurs groupes [14-17], grâce à ces calculs et au calcul de type ab initio, il est devenu abordable d'étudier avec une précision croissante des systèmes très larges qui sont proche de l'expérimentation. Ces méthodes ab initio ont pu parfois remplacer des expériences coûteuses, dangereuses ou même irréalisable au laboratoire. Ces méthodes sont considérées comme les plus précises malgré qu'elles soient coûteuse en temps de calcul et en mémoire de la machine.

Dans la présente thèse, nous nous intéressons à faire une étude sur des alliages des chalcogénures de plomb de type IV-VI le PbSe dopés aux métaux de transition, dont l'objectif est la contribution a la détermination des propriétés structurales (paramètre de réseau, module de compressibilité, ...), électroniques (structure de bande et la densité d'états DOS), magnétiques et thermoélectriques, avec une teneur de 0.125 et 0.25, utilisant la méthode FP-LAPW basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [18]. Cette méthode a donné des résultats fiables, c'est l'une des plus précises actuellement, avec une rapidité de calcul impressionnante.

La thèse est scindée en trois chapitres, encadrés par une introduction générale (celle-là même que vous êtes en train de lire), et une conclusion. Le premier chapitre est divisé en deux partie, la première est consacrée à présenter une généralité sur les nouveaux matériaux pour la spintronique et les DMS de type IV-VI. La deuxième partie présente des généralités sur les propriétés des chalcogénures de Plomb ainsi qu'un état d'art sur le PbSe est ces caractéristiques. Le chapitre deux contient un segment théorique, dans une première partie, on décrit le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec des notions de base, et les différentes approximations utilisées dans cette théorie. La deuxième partie contient des généralités sur les méthodes ab initio ainsi une description de la méthodes FP-

LAPW implémentée dans le code Wien 2k avec un aperçu sur ce dernier. Les résultats et leurs interprétations sont regroupés dans le troisième chapitre.

BONNE LECTURE

Référence bibliographique :

- [1] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.*, 76 (2) (2004) 323.
- [2] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. V. Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, Giant Magnetoresistance of (001) Fe / (001) Cr Magnetic Superlattices *Physical Review Letters*, 61 2472 (1988).
- [3] M. Julliere. "Tunneling between ferromagnetic films", *Phys. Lett. A*, 54 3 (1975), 225-226.
- [4] J. D. Boeck, W. Van Roy, J. Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessen, and G. Borghs, "Technology and materials issues In semiconductor based magneto electronics". *Semicond. Sci. Technol.*, 17, p. 342, (2002).
- [5] G. E. Moore, *Electronics Magazine*, 38 (8) (1965) 114.
- [6] K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovský, P.H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. Katayama-Yoshida, V.A. Dinh, T. Fukushima, H. Kizaki, R. Zeller, *Rev. Mod. Phys.*, 82 (2010) 1633.
- [7] J. Kossut, W. Dobrowolski, Diluted Magnetic Semiconductors, *Handbook of Magnetic Materials*, K. H. J. Buschow, ed., 7 (1993) 231, North-Holland.
- [8] Frank Herman, Richard L. Kortumi, Irene B. Ortenburger and John P. Vand Yke, "Relativistic band structure of GeTe, SnTe, PbTe, PbSe, and PbS", *Journal De Physique, Colloque C 4*, 11-12 (1968) 4 - 62;
- [9] V. Prakash, Division of Engineering and Applied Physics, Technical Report, Harvard University (1967)
- [10] E.H. Putley, *Materials Used in Semiconductor Devices*, (1965) 71.
- [11] W. W. Scanlon, *Solid State Physics-Advances in Research and Applications*, 9 (1959) 83- 137;
- [12] A. J. Strauss, *Trans. Metall. Soc. AIME* 24 (1968)354;
- [13] W. D. Lawson and S. Neilsen, *Preparation of single Crystals*, (1958).
- [14] G. Martinez, M. Schluter, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 11 (1975) 651.
- [15] G. Martinez, M. Schluter, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 11 (1975) 660.

- [16] H. Overhof, U. Rossler, *Phys. Stat. Sol.* 37 (1970) 691.
- [17] P.J. Lin, K. Kleinman, *Phys. Rev.* 142 (1966) 478.
- [18] R. O. Jones, O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.*, 61 (3) 1989.



Chapitre I :

Principes fondamentaux
et état de l'art.



Chapitre I : Principes fondamentaux et état de l'art.

Dans ce chapitre, nous présentons l'essentiel des connaissances qui ont été le point de départ de la thèse. Le chapitre est divisé en deux parties : la première partie est une notion de base sur la spintronique et semiconducteurs magnétiques dilués de type IV-VI. Puis en deuxième partie nous parlons sur les atomes constituant l'alliage utilisés en citons les propriétés et quelques caractéristiques.

Partie I : les nouveaux matériaux pour la spintronique et DMS.

Ces dernières années, la microélectronique et la nanotechnologie font l'objet des études spectaculaire, surtout en ce qui concerne la minimisation des systèmes de stockage de l'information. Les inventions du transistor en 1947 [1] et le circuit intégré en 1958 [2] ont été le moteur de recherche de cette technologie moderne. En 1988 et suite à une collaboration Franco-Allemande entre Albert Fert [3] et Peter Grunberg [4] en découvrant la magnétorésistance géante GMR une nouvelle branche de la physique a vu le jour, jour après jour elle a continué à se développer, c'est la spintronique ou l'électronique du spin.

I.1. La loi de Moore :

La loi de Moore, qui stipule que le nombre de transistors dans une puce de circuit intégré doit doubler tous les dix-huit mois, est la base de la course actuelle vers des composants plus performants dans divers domaines électroniques [5]. Avant cela, Gordon E. Moore, qui a cofondé Intel en 1968, avait une prévision de 12 mois, mais en raison de la complexité des semiconducteurs et de la densité élevée des circuits intégrés, il a allégé cette prévision à 24 mois. Selon les statistiques, il y a eu un doublement tous les 18 mois entre 1971 et 2001.

La croissance des transistors des ordinateurs au fil du temps est illustrée dans la **figure I.1**. Il est évident qu'il y a une augmentation constante, en commençant par le microprocesseur Intel 4004 qui avait 2300 transistors en 1971 et en passant par les microprocesseurs core 2 Intel qui ont 80 millions de transistors, confirmant toujours la loi de Moore. Le microprocesseur graphique GT400, qui atteint 3 milliards de transistors en 2011, confirme la loi de Moore en ce qui concerne la croissance des performances de nos ordinateurs. Cependant, pour combien de temps encore cette loi sera-t-elle applicable ?

Un domaine de recherche en expansion, l'électronique de spin, également connue sous le nom de magnéto-électronique ou de spintronique, rassemble tous les effets ayant pour origine la dépendance de spin de la conduction dans des structures magnétiques [8].

Pour comprendre le principe de l'électronique de spin, le transistor commence par frapper.

Pour mieux comprendre toutes ces paroles. Lorsqu'une tension externe est appliquée à deux électrodes, le transistor peut ouvrir ou fermer le canal (semi-conducteur), ce qui permet de manipuler les informations binaires en fonction de son état.

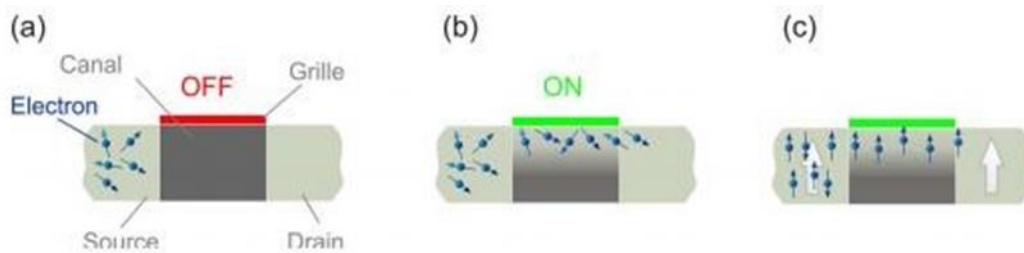


Figure. I.2 : (a) le transistor est bloqué, pas de passage d'électrons. (b) le transistor est passant, les électrons traversent le canal aléatoirement. (c) le transistor est passant avec des électrodes ferromagnétiques, seuls les électrons qui possèdent la même orientation de spin de la couche de référence traversent le canal [9].

Il est évident que le transistor (b) de la [figure 1.2](#) laisse passer tous les électrons et que la répartition est aléatoire. Le transistor possède une électrode ferromagnétique appelée couche de référence, ce qui permet aux électrons de passer avec des spins de direction préférentielle, comme indiqué dans la figure (c).

Voire même la manipulation de l'état de spin, ajoutons au transistor en plus de la notion de contrôler le passage des électrons, la notion de manipuler l'état de spin des électrons, ce qui offre un degré supplémentaire de liberté dans le traitement et le contrôle des informations [10].

Pour utiliser le spin, une information magnétique doit être connectée au courant électrique. Si nous prenons le cuivre, un métal usuel, la charge en mouvement qui se déplace par unité de temps est non nulle. Il contient une information électrique, mais la somme vectorielle des moments magnétiques est nulle en raison de leurs orientations aléatoires, ce qui signifie qu'il ne contient aucune information magnétique. Conformément à la [figure I.3 \(a\)](#)

Remplaçant le cuivre par des matériaux ferromagnétiques comme le fer ou le cobalt, qui ont un moment magnétique intrinsèque appelé aimantation. Il existe deux populations d'électrons au sein du matériau : les électrons majoritaires et les électrons minoritaires. Les électrons majoritaires de la [figure I.3 \(b\)](#) ont leurs moments alignés sur l'aimantation, tandis que les électrons minoritaires ont leurs moments opposés à l'aimantation. La différence entre les deux types de populations entraîne l'apparition d'un moment magnétique intrinsèque non nul dans le matériau.

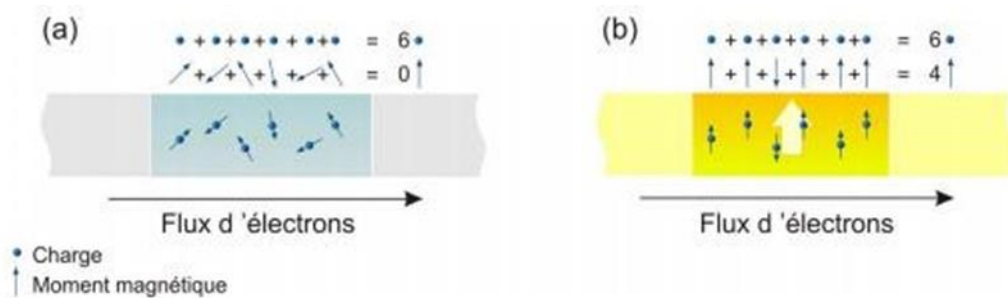


Figure I.3 : (a) le cas d'un métal non magnétique (la charge totale est non nulle par contre le moment magnétique résultant est nul). (b) le cas d'un matériau ferromagnétique, un courant polarisé en spin suivant la direction de la couche de référence [11].

L'une des préoccupations majeures concerne la stabilité du moment magnétique intrinsèque. Dans ce contexte, un électron prédominant peut aisément inverser son spin, passant ainsi à un état minoritaire, ce qui entraîne la perte de l'information magnétique associée. Parallèlement, des défis subsistent dans le développement et la structuration de matériaux visant à créer des structures nanométriques et à dévoiler les mécanismes sous-tendant l'électronique de spin. Les matériaux actuellement employés démontrent la capacité de préserver l'information sur une échelle de plusieurs centaines de nanomètres, une conclusion tirée de recherches récentes [12].

I.2.1. Les quatre briques de la spintronique :

La spintronique est l'un des domaines les plus passionnants, les fondements sur lesquels elle est construite sont mentionnés ci-dessous :

- L'asymétrie de spin : La nature du matériau est essentielle car, tandis qu'un matériau non magnétique contient le même nombre d'électrons pour les deux états de spin majoritaires et minoritaires, un matériau magnétique contient un nombre différent d'électrons pour les deux états de spin majoritaires et minoritaires. Cette asymétrie de spin est à la base de la naissance du moment magnétique intrinsèque du matériau.
- La diffusion dépendante du spin : c'est-à-dire que le nombre d'électrons dans les états parallèle et antiparallèle d'un matériau magnétique est inégal.
- L'approximation de Mott : Les électrons sont freinés par les impuretés du réseau, les défauts (dislocations, joints de grain) et les excitations collectives (phonons, magnons). L'approximation de Mott implique que tous les électrons majoritaires et minoritaires conduisent le courant en parallèle lors du passage du courant (le spin est conservé).

- L'accumulation de spin : Le passage du courant d'un matériau magnétique qui possède un nombre d'électrons des états parallèles et antiparallèles inégal vers un matériau non magnétique avec un nombre d'électrons identiques ou un désaccord à l'interface est très important. De plus, ce phénomène de déséquilibre de spins doit se manifester par l'apparition d'une zone de transition ou l'asymétrie de spins diminue progressivement mais lentement, ce qui induit une longueur de diffusion de spin.

Les propriétés citées auparavant connues sous nomination briques sont à l'origine des propriétés intrinsèques dans les hétérostructures alternant métaux, métaux non magnétiques dans le concept de la spintronique.

I.2.2. La magnétorésistance géante (GMR) :

La première manifestation d'un effet caractéristique de spintronique est la magnétorésistance géante (GMR). En réalité, la découverte effectuée par les équipes d'Albert Fert en France [3] et de Peter Grunberg en Allemagne [4] a entraîné des avancées technologiques significatives dans le secteur de la microélectronique pendant les années 1988 et 1989. Ces chercheurs ont démontré l'impact distinctif du degré de liberté de spin dans plusieurs couches composées, dans des structures alternant un métal ferromagnétique et un métal non magnétique, comme les multicouches de fer et de chrome [4,13]. La **Figure I.4.a** Par rapport aux conducteurs classiques, ils ont observé un changement de résistance beaucoup plus important dans ce cas. La **figure I.4.b** La découverte a été honorée par le prix Nobel physique le 9 octobre 2007 [14, 15, 16].

Ils ont observé que les couches de fer et de chrome sont en état antiparallèle en l'absence du champ magnétique externe. L'état antiparallèle bascule vers un état parallèle aligné en présence du champ magnétique. Suite à ces résultats, la résistance des multicouches de fer/chrome est faible lorsque les moments magnétiques des couches ferromagnétiques sont alignés et importantes lorsqu'elles sont antiparallèles. Cela permet une meilleure conduction à travers les couches magnétiques. Ces électrons proviennent de la direction de spin majoritaire, représentée à la **Figure I.4.c**. Il est possible que les électrons qui participent à la conduction électrique aient un spin parallèle (majoritaire) ou opposé (minoritaire).

Les trajectoires des électrons sont déterminées par leur spin car les phénomènes de diffusion sont forts dans le cas d'un spin opposé à la magnétisation et plus faibles dans le cas contraire. Les électrons de spin majoritaire e_{up} traversent la structure presque sans diffusion (flèche verte) dans la configuration avec des couches à magnétisation parallèle, tandis que les électrons de spin minoritaire e_{down} sont plus fortement diffusés (flèche rouge). Les électrons sont tous diffusés dans la configuration antiparallèle, ce qui augmente la résistance de la structure.

On peut donc dire que les électrons sont filtrés et que le courant à la sortie de la structure multicouche est polarisé en spin. Les vannes de spin, qui sont utilisées dans les disques durs actuels, sont créées en utilisant ce phénomène [17]. Le rapport MRG est calculé à partir de l'équation (I-1) suivante où R et R sont les résistivités électriques pour les configurations parallèles et antiparallèles respectivement.

$$MRG = \frac{R_{\uparrow\uparrow} - R_{\uparrow\downarrow}}{R_{\uparrow\downarrow}} \quad (I.1)$$

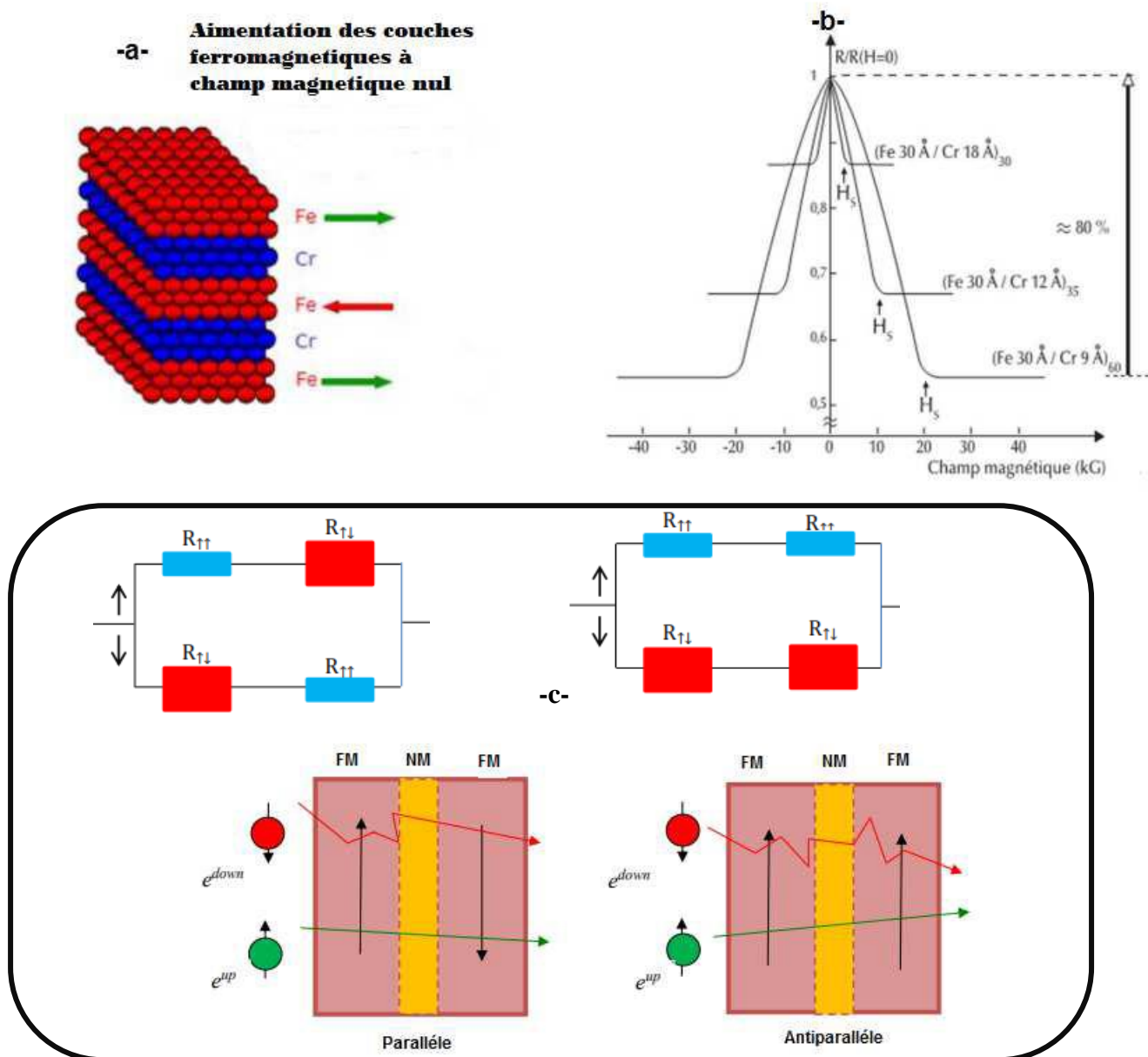


Figure I.4 : (a) Représentation schématique d'une multicouche semblable à celle de la découverte de la (GMR). (b) les données expérimentales d'Albert Fert (1988) montrant une magnétorésistance qui s'élève à 80% [18]. (c) Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (magnétisation parallèle et magnétisation antiparallèle) [19,20].

Les têtes de lecture pour disques durs d'ordinateurs est l'application principale de la magnétorésistance géante (GMR), qui a été développée dans les années 90. Un petit élément magnéto-résistif détecte la variation du champ magnétique produite par les transitions entre bits de données. L'information est transcrite dans cet élément sous la forme de pulses électriques qui montrent le changement de la résistance. Aujourd'hui, les têtes

de lecture/écriture pour disques durs sont toutes fabriquées à partir de têtes magnéto-résistives de type vanes de spin.

I.2.3. La magnéto-résistance tunnel (TMR) :

Les jonctions tunnels ont montré des effets de magnéto-résistance similaires à ceux de la magnéto-résistance géante, également connue sous le nom de magnéto-résistance tunnel (TMR : Magnéto-résistance tunnel) [21,22,23]. (La jonction tunnel la plus simple est constituée de deux couches de métal ferromagnétique de coercivité magnétique différente, séparées par une fine couche isolante) (La figure I.5) L'épaisseur de la couche isolante (également connue sous le nom de barrière tunnel) est d'environ de nanomètres. Les électrons de conduction peuvent néanmoins traverser cette barrière par effet tunnel car cette couche forme une barrière d'énergie.

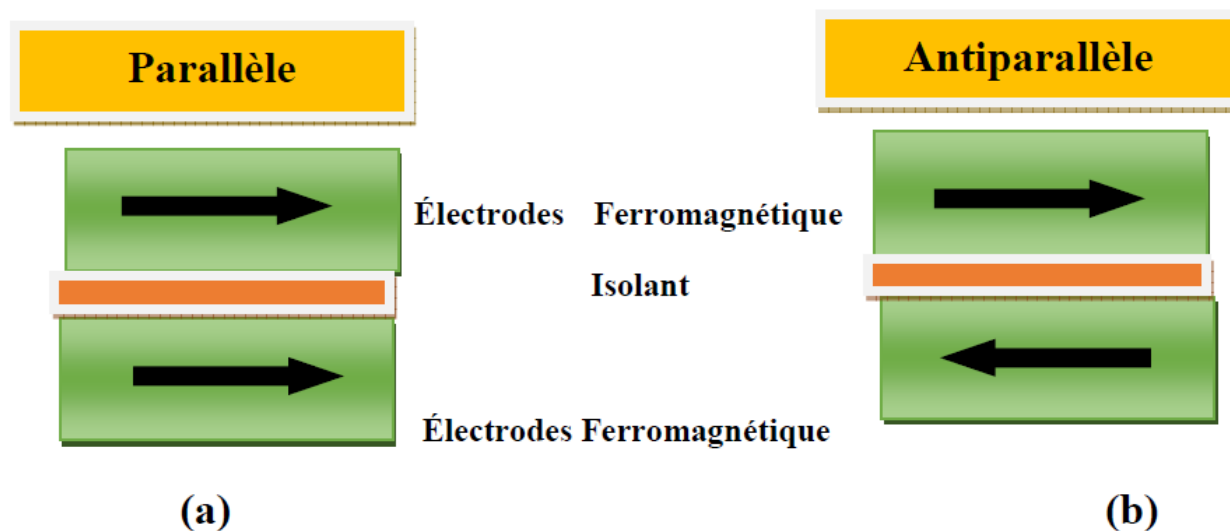


Figure I.5 : Principe de la TMR pour une jonction magnétique tunnel (deux couches : Couches ferromagnétique (en vert) séparées par une couche isolante barrière tunnel isolant (en orange) [20].

L'orientation de l'aimantation de la première couche de métal ferromagnétique, appelée couche de référence, est inchangeable (elle est bloquée dans une direction fixe soit en raison de son champ coercitif magnétique plus élevé, soit par couplage avec une couche fortement antiferromagnétique). La couche magnétique libre conserve la capacité de changer son orientation en fonction du champ magnétique appliqué. Ainsi, un changement de courant électrique à travers la barrière tunnel est provoqué par un changement de configuration des aimantations d'un état parallèle vers un état antiparallèle.

En 1975, Michel Jullière [21] observe pour la première fois l'effet tunnel des électrons entre deux couches ferromagnétiques. Il dépend de la température dans les jonctions magnétiques semi-conductrices à base de germanium, qui forment la barrière tunnel. L'équation (I-2) peut être utilisée pour exprimer la

magnétorésistance tunnel (MRT) en fonction des conductivités et des résistivités dans l'état parallèle (R_P) et antiparallèle (R_{AP}).

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{G_P - G_{AP}}{G_{AP}} \quad (\text{I.2})$$

Selon Jullière [14], ce rapport peut également être représenté en fonction des polarisations P_1 et P_2 des électrodes 1 et 2, selon l'équation (I-3) :

$$TMR = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad (\text{I.3})$$

Les jonctions tunnels sont intéressantes pour une variété d'applications. En premier lieu, en raison de leur amplitude de magnétorésistance élevée, elles permettent la création de capteurs de champ magnétique bien plus sensibles que les vanes de spin. Ces capteurs sont utilisés dans les têtes de lecteur de disques durs les plus récentes, mais ils peuvent également être utilisés dans des codeurs de position ou codeurs angulaires pour la robotique, l'automobile ou encore comme boussoles électroniques [24].

I.2.4. Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoire (MRAM) :

Un grand nombre de techniques ont été créées pour stocker des informations binaires, dans le but est de coder ces informations à l'aide d'un système ayant un paramètre physique qui présente une rémanence et une coercivité, ce qui signifie que "1" et "0" peuvent être codés par l'état de ce paramètre.

Dans ce contexte, les jonctions tunnels magnétiques peuvent être utilisées pour coder l'information binaire. Il est possible de créer des matrices de jonctions de taille submicronique pour coder une série de "1" et de "0" en utilisant l'état magnétique du système pour modifier la résistance de l'empilement. En pratique, plus la différence entre deux niveaux de résistance est élevée, plus rapide est la lecture de l'état. La non-volatilité et la démonstration d'écriture sub-nanoseconde des systèmes magnétiques permettent leur utilisation en tant que mémoire de stockage d'une grande fiabilité et de support au traitement de données logiques. Ce type de systèmes est connu sous le nom de "mémoires magnéto-résistives à accès direct MRAM", qui signifie littéralement "Magneto resistive Random Accès Memories" [25].

La Figure I.6 montre le schéma d'une cellule MRAM, ce qui montre une jonction tunnel magnétique liée en série avec un transistor et deux lignes appelés ligne de bit et ligne de mot.

Pour effectuer l'écriture, nous fermons le transistor et nous faisons passer des courants à travers les deux lignes (ligne de bit et ligne de mot) qui se croisent au niveau du point adressé. Au niveau de la jonction, deux champs magnétiques orthogonaux sont créés, qui sont suffisants pour modifier l'orientation de la couche libre. Étant donné que le champ magnétique créé à l'intersection des deux courants doit être supérieur au champ

coercitif de la couche libre, chaque champ magnétique pris indépendamment ne permet pas le renversement de l'aimantation de la couche libre [27].

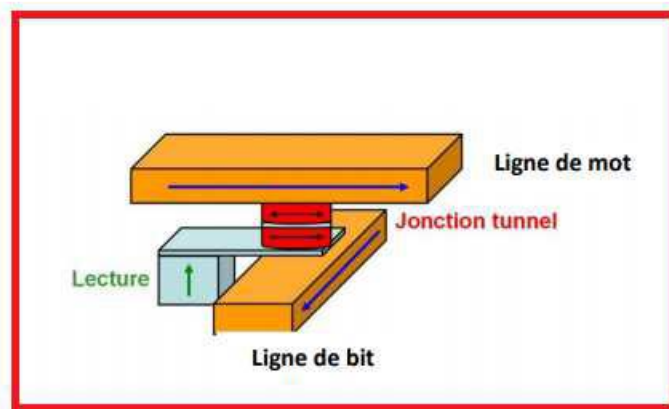


Figure I.6 : l'architecture des mémoires MRAM [26].

Donc le principe de la lecture est de faire circuler un courant entre les deux lignes. La mesure de résistance lue reflète l'état de cette résistance (elle est faible ou forte). Cependant, l'application d'une tension entre deux lignes superpose un ensemble de chemins potentiels pour le courant traversant une ou plusieurs jonctions tunnel magnétique. Pour éviter ce problème de lecture, chaque cellule a reçu un transistor en série qui peut les adresser individuellement lors de la lecture [27].

I.2.5. Les applications de la spintronique :

La spintronique est une science qui ouvre un champ de possibilités attirante pour les nouvelles applications et Très efficace ou on ne voit qu'une partie du potentiel.

Les applications vont des matériaux magnéto résistifs pour une utilisation simple dans des capteurs à l'établissement des systèmes actifs compliqué. Concernant ce domaine, les matériaux magnéto résistifs jouent un rôle de premier plan dans l'enregistrement magnétique : les têtes de lecture de disque à magnéto-résistance géante GMR commercialisés par IBM, Hitachi en 1997 pour des densités de l'ordre de 10Gbit/in². Et dans l'industrie automobile : une technologie récente contient certains capteurs d'angle, de position ou bien de vitesse, aussi pour détecter les champs magnétiques.

Le développement des matériaux magnéto résistifs ont mené à examiner différents types d'applications, citons : une mémoire à accès rapide magnétique MRAM avec lecture intégrée par GMR, commutateur de spin, transistor de spin, et aussi des structures artificielles rassemblent les isolants et les métaux ou l'étude des semi-conducteurs a été commencé et le potentiel d'application semble grand. Encore des nanofils magnétiques avec un diamètre inférieur à 100nm entament pour le développement par lithographie.

L'utilisation Des nanostructures métalliques magnétiques/semi-conductrices ou une injection de courant polarisé rassemble le magnétisme et l'optique.

L'approfondissement des matériaux manganèse et pérovskites de terres rares, ainsi que des substances divalentes (Ca, Sr, Ba, Pb) de type (La, M) MnO₃, a accompagné un nouveau phénomène : Magnétorésistance Colossale (CMR) , Ou il y a eu une compétition entre les groupes de recherche [28] .

I.3. Les matériaux semi-conducteurs :

Selon les propriétés électriques, les matériaux sont classés en trois catégories : conducteurs, isolants et les semi-conducteurs. Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité électrique, intermédiaire entre celle des conducteurs ($10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et des isolants (10^{-22} à $10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), varie en fonction a d'autres considérations (la température, l'éclairage et de la présence d'impuretés).

I.3.1. Les semiconducteurs magnétique dilué de type IV-VI :

Les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS pour diluted magnetic semiconductors en anglais) [29], connus aussi sous le nom : semiconducteurs semi-magnétiques, sont des matériaux de type (II-VI, IV-VI, III-V, IV et II-IV-VI) dans lesquels une fraction des cations non magnétiques est substituée par des ions magnétiques généralement de métaux de transition ou des terres rares.

Il existe plusieurs types de DMS. Parmi eux, les semiconducteurs de type IV-VI dopés par des impuretés magnétiques tels que les métaux de transition, furent les premiers étudiés. L'asymétrie stœchiométrique des DMS à base de matrice hôte de semiconducteurs IV-VI (tableau I.1) permet une densité de porteurs très élevée, suffisante pour rendre les interactions ferromagnétiques qu'ils transportent plus fortes que l'antiferromagnétisme. Cependant, ces matériaux sont incompatibles avec ceux constituant l'électronique moderne, à cause de leurs différentes structures cristallographiques.

Jusqu'à présent, seules quelques études ont été trouvées sur les DMS basés sur des semi-conducteurs IV (semi-conducteurs fondamentaux pour l'électronique). Depuis quelques années, plusieurs groupes ont reporté la présence de phases ferromagnétiques. Parmi eux, on peut noter les résultats obtenus sur le Germanium dopé avec du Manganèse [30] ou du Chrome [31], ou sur le Carbure de Silicium SiC dopé avec du Fer, Nickel ou Manganèse [32].

IVB	VIB
C ⁶	O ⁸
Si ¹⁴	S ¹⁶
Ge ³²	Se ³⁴
Sn ⁵⁰	Te ⁵²
Pb ⁸²	Po ⁸⁴

Tableau I.1 : Extrait du tableau périodique des deux colonnes IV et VI.

Partie II : les propriétés des chalcogénures de Plomb et le choix du matériau.

II.1. Introduction :

Le temps où Mendeleïev proposa une classification périodique en 1869, les quatre éléments de la 16^{ème} colonne ont été déjà connus. Le groupe de ces éléments représente plus tard ceux qu'on appelle "Chalcogènes". Ce terme dérivant du grec ancien χαλκός (khalkós) signifiant « cuivre – airain (bronze) », suivi du suffixe grec γεννάω (gène) ou latin generare (naissance), ce terme a été proposé autour des années 1930 par le groupe de "Wilhelm Biltz" à l'Université de Hanovre en Allemagne, pour désigner les éléments du groupe 16. Il était rapidement accepté par les chimistes allemands, ou ils ont recommandé son usage officiel en 1938, avec l'accord des membres de la commission de l'Union Internationale de la Chimie Inorganique (plus tard IUPAC).

La famille de chalcogènes compte à ce jour, six éléments : l'oxygène (O), le soufre (S), le sélénium (Se), le tellure (Te), le polonium (Po) et l'élément 116 - ununhexium (Uuh) [33].

Les composés des « Chalcogènes » sont internationalement appelés « Chalcogénures ».

II.2. Caractéristiques :

Le chalcogène comporte six électrons de valence (**tableau I.2**), leur structure électronique de valence est de type $ns^2 np^4 (n-1) d^{10}$. Ce qui signifie que les chalcogènes ont une forte tendance à capter deux électrons ou à former deux liaisons covalentes pour acquérir une couche saturée.

Tous les éléments de cette famille ont des isotopes qui diffèrent par leur stabilité et leur toxicité. On les retrouve tous sous forme d'ions dans les minerais métalliques à un état solide sauf que l'Oxygène est un gaz. Il existe aussi de l'Oxygène et le Soufre à l'état pur dans la nature.

L'électronégativité de ces éléments est décroissante contrairement à leurs caractères métalliques qui est croissant au même titre que le nombre atomique. L'oxygène, le soufre et le sélénium sont des éléments non métalliques, tandis que le tellure et le polonium sont des métalloïdes et le ununhexium est un métal.

<i>Élément</i>	<i>Symbole</i>	<i>Structure électronique</i>
<i>Oxygène</i>	O	[He] 2s ² 2p ⁴
<i>Soufre</i>	S	[Ne] 3s ² 3p ⁴
<i>Sélénium</i>	Se	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴
<i>Tellure</i>	Te	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴
<i>Polonium</i>	Po	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴
<i>Ununhexium</i>	Uuh	[Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ⁴

Tableau.I.2 : Structures électroniques des éléments chalcogènes.

II.3. Le sélénure de Plomb :

Le Chalcogénure de Plomb PbSe cristallise dans la structure cristalline de type NaCl (rock salt). En effet, pour cette structure, la coordinance des atomes de Plomb (Pb^{82}) et d'éléments Chalcogènes (Se^{34}) est de 6. La structure de type NaCl est composée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées d'atomes de Plomb (Pb^{82}) et d'éléments Chalcogènes Se^{34} décalés de $a/2$.

L'ion de plomb est situé à $(0,0,0)$ et l'ion de sélénium à $(a/2, a/2, a/2)$. La maille du PbSe est une maille de CFC ou les ions de Se occupent l'intégralité des sites octaédriques, c'est-à-dire les milieux des arêtes et le centre du cube (Figure I.7) [34].

Les positions des ions de la maille élémentaire sont :

Pb : $(0, 0, 0)$, $(a/2, a/2, 0)$, $(a/2, 0, a/2)$, $(0, a/2, a/2)$

Se : $(a/2, a/2, a/2)$, $(0, 0, a/2)$, $(0, a/2, 0)$, $(a/2, 0, 0)$

La maille comporte 4 motifs formulaires PbSe et le groupe d'espace est $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ [35]. La liaison IV-IV est purement covalente.

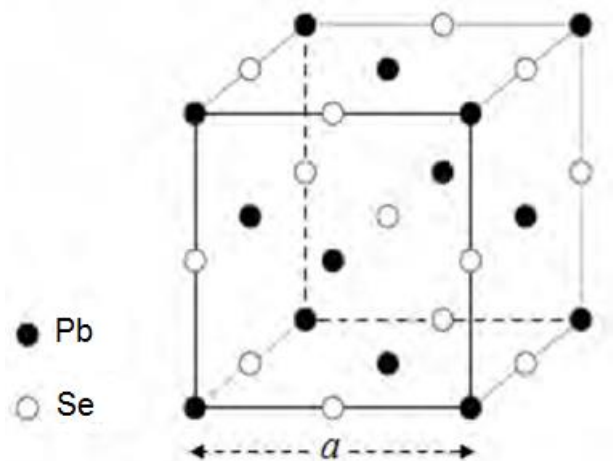


Figure I.7. Structure cristallographique du PbSe .

II.3.1. Propriétés de PbSe :

Le composé PbSe est un semi-conducteur à faible gap. Le gap énergétique E_g sépare la partie supérieure de la bande de valence et la partie inférieure de la bande de conduction directe. Les caractéristiques électroniques des semi-conducteurs dépendent de leur structure électronique, qui est la description la plus importante des états énergétiques présentés aux électrons.

<i>Propriétés</i>	<i>Atome Pb</i>	<i>Atome Se</i>
<i>Numéro atomique</i>	82	34
<i>Masse atomique</i>	207,2 g.mol ⁻¹	78.97 g.mol ⁻¹
<i>Masse volumique</i>	11,34 g.cm ⁻³ à 20°C	4.79 g.cm ⁻³
<i>Rayon atomique</i>	180 pm	115 pm
<i>Configuration électronique</i>	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴
<i>Point de fusion</i>	327 °C	221 °C
<i>Point d'ébullition</i>	1755 °C	685 °C

TableauI.3 : Propriétés des atomes Pb et Se [36] .

	<i>T (K)</i>	<i>PbSe</i>
<i>Structure cristallographique</i>	---	Cubique NaCl
<i>Paramètre de maille a (nm)</i>	300	0.61265
<i>Coefficient de dilatation thermique (10⁻⁶ K⁻¹)</i>	300	19.4
<i>Capacité calorifique CP(J. mole⁻¹K⁻¹)</i>	300	50.3
<i>Densité ρ(g/cm³)</i>	300	8.274
<i>Température de fusion T_F (K)</i>		1354
<i>Energie du gap E_g (eV)</i>	300	0.28
	77	0.17
	4.2	0.15
<i>Coefficient thermique du gap E_g (10⁻⁴eVK⁻¹)</i>	80-	4.5
<i>Masse effective</i>		0.040
	<i>m_{et}*/m₀</i>	0.034
	<i>m_{ht}*/m₀</i>	0.070
	<i>m_{el}*/m₀</i>	0.068
<i>Mobilités (Cm²/Vs)</i>		
	<i>μ_e</i>	3.10 ⁴
	<i>μ_h</i>	3.10 ⁴
<i>Concentration intrinsèque ni (Cm⁻³)</i>	77	6.10 ¹¹
<i>Constante diélectrique ε_s</i>	300	206
	77	227
<i>Phonons optiques</i>		
	<i>LO (cm⁻¹)</i>	133
<i>TO (cm⁻¹)</i>	77	34

TableauI.4 : Récapitulatif des propriétés de sel de plomb PbSe [36].

II.4. Propriétés des impuretés magnétiques :

Il était nécessaire d'introduire des impuretés magnétiques dans les semi-conducteurs concernant l'obtention de DMS. Généralement, ils sont des métaux de transition. Ce sont les éléments chimiques qui couvrent les groupes allant des colonnes IIIb à IIb du tableau périodique. Ces éléments ont des configurations orbitales électroniques similaires, donc ils ont des propriétés chimiques comparables.

Ses métaux et alliages connaissent des caractéristiques mécaniques, électriques et magnétiques importantes. Où ils ont une chimie fortunée par ces états d'oxydation, plusieurs types de liaisons aussi des complexes moléculaires aux changements rapides des structures. Ils sont exploités pour leur réactivité en catalyse et pareil aux centres actifs en chimie biologique (métalloprotéines) [37].

II.4.1. Les métaux de transition :

II.4.1.1. Propriétés :

Les propriétés fondamentales des métaux de transition sont exposées par [38-39] :

- Une couche d'orbitales d incomplète.
- Les cinq orbitales d sont graduellement remplis en gagnant maximum 10 électrons (règle de Hund).
- Ils se définissent par les propriétés magnétiques.
- Ils construisent des liaisons ioniques et covalentes avec les anions.
- Ces matériaux montrent des températures de Curie élevées ($>1000^{\circ}\text{K}$).
- Une polarisation de spin nécessaire à la température ambiante ($\approx 40\%$).

II.4.1.2. L'ion de Chrome :

Les matériaux de transitions tels que le Chrome, présentent à la température ambiante, une polarisation de spin très importante ($\approx 40\%$) [41], et la température de Curie très élevée ($>1000^{\circ}\text{K}$). Ces métaux se caractérisent par leurs propriétés magnétiques, ou ils peuvent former des liaisons ioniques et covalentes avec les anions. Le **tableau I.5**, présente quelques propriétés physico-chimiques Du Chrome.

Nombre d'isotopes naturels	Température de fusion	Température d'ébullition	Masse volumique	Résistivité électrique
4	1900 °C	2690 °C	7140 kg.m ⁻³	13 μΩ.cm ²

Tableau I.5 : Quelques propriétés physico-chimiques de Chrome [39].

II.5. Interactions d'échange entre impuretés magnétiques et porteurs de charge (couplages) :

Les semi-conducteurs sont l'assemblage de deux systèmes. Un système comportant des électrons délocalisés, et l'autre comportant des électrons localisés [42]. Cela nous permet de différencier les types suivants (Figure I.8) :

- Interaction entre électrons délocalisés et ions magnétiques (sp-d).
- Interaction d'échanges entre ions magnétiques (d-d).
- Interaction entre ions du réseau.

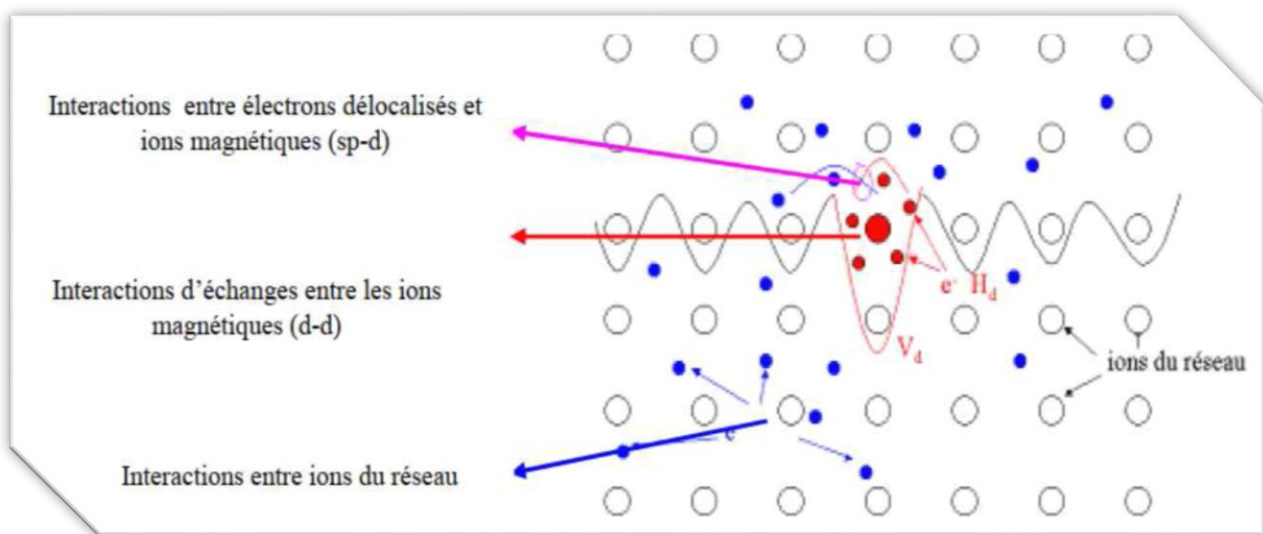


Figure I.8: Les interactions d'échanges entre les porteurs de charge [42].

II.5.1. Interaction entre électrons délocalisés et ions magnétiques :

✓ Le couplage d'échange (sp-d) :

Les interactions (sp-d) sont les interactions d'échange entre électrons délocalisés et ions magnétiques. Ils sont occupés d'un effet Zeeman géant des états électroniques de valence et de conduction en existence d'un champ magnétique. Ils sont identifiés par un Hamiltonien Kondo [43].

II.5.2. Interactions d'échange entre impuretés magnétiques :

✓ Le couplage d'échange d-d :

Interactions d'échange entre les ions magnétiques, c'est l'interaction d – d qui lie des moments situés à différents endroits. Ils sont basés sur les caractéristiques magnétiques du DMS. Ce couplage est détaillé par un hamiltonien de type Heisenberg [42].

II.6. Applications optoélectroniques du PbSe dopé :

Le PbSe dopé connaît divers domaines d'applications. Les photo-détecteurs infrarouges de hautes performances sont souvent, fabriqués à base de films PbSe dopé préparés par l'une des techniques sous vide ou par voie chimique. L'application Infrarouge est soigneusement liée à un gap faible du PbSe. D'autres domaines d'utilisation de ce type de matériau est la photographie [44], les diodes laser, et le contrôle solaire de revêtement [45-46]. Il est aussi utilisé comme détecteur de gaz [47]. Les sels de plomb, le PbSe en l'occurrence, sont des meilleurs remplaçants du silicium amorphe (α -Si) dans la réalisation des transistors en couches minces TFT (Thin Film Transistor) pour les utilisés dans les afficheurs à cristaux liquides [3]. En plus, plusieurs études récentes s'intéressent aux couches minces de séléniure de plomb dopé pour des applications photovoltaïques.

II.7. Conclusion de l'état de l'art et objectif de ce travail :

Pour la réalisation de nouveaux composants pour l'application en spintronique, il est nécessaire d'avoir un semiconducteur magnétique parfait et approprié aux technologies des semiconducteurs existantes. C'est ce que nous voulons viser, mais cela s'est avéré difficile expérimentalement. En effet, ce type de matériau peut être obtenu.

Un chemin pour atteindre l'injection de spin est obtenue par substitution des atomes des matériaux semi-conducteurs avec impuretés magnétiques comme les métaux de transition dans une configuration appelée DMS. Ces systèmes sont les meilleures techniques pour obtenir la demi-métallicité ferromagnétique.

De nos jours, les matériaux ferromagnétiques demi-métalliques à base de semiconducteurs hôte de type IV-VI ont ouvert des perspectives pour explorer de nouveaux semiconducteurs ferromagnétiques prometteurs.

A cause des avantages qui caractérisent les DMS à base de semiconducteurs hôte de type IV-VI, nous pouvons comprendre pourquoi ces matériaux sont très utiles dans le domaine de la spintronique.

Le développement de la spintronique nécessite un caractère demi-métallique pour des matériaux à forte polarisation en spin, à température ambiante. Récemment, de nombreuses techniques semblent être très prometteuses dans la recherche. Zaoui et ces collaborateurs ont étudié la structure électronique de l'alliage ternaire $\text{PbSe}_x\text{Te}_{1-x}$ [48] en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées LAPW, une étude expérimentale a été réalisée sur l'alliage quaternaire $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ [49], et aussi des calculs sur les alliages des chalcogénures de plomb dopé au Calcium $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Se}$ [50].

Pour ce faire, nous nous efforçons de surmonter ces problèmes. De un, pour répondre aux échecs des autres matériaux, et aussi, pour évaluer de nouveaux composant appropriés à la demande de l'industrie. On a pensé aux alliages ternaires comme candidat promoteur pour les applications de la spintronique.

Références bibliographique :

- [1] J. Bardeen, W. Brattain, Phys. Rev, 74 (1948) 230; W. Shockley, US Patent No. 02569347, filed 06-26-1948, issued 09-25-1951.
- [2] J. S. Kilby, US Patent No. 3138743, filed 02-06-1959, issued 06-23-1964.
- [3] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F.N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne J. Chazelas, J. Phys. Rev. Letter, 61 (21), 2472 (1988).
- [4] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, W. Zinn, J. Phys. Rev. B. 39 4828 (1989).
- [5] G. E. Moore, Cramming More Components into Integrated Circuits, Electronics, vol. 38, (1965).
- [6] J.P. Nozières, La spintronique, SPINTEC, URA CEA-DSM/ CNRS-SPM/STIC n°2512. Grenoble.
- [7] G. A. Prinz, J. Magn. Magn. Mat. 200 57 (1999).
- [8] A. Fert, magneto electronics, Physics Today, (1995).
- [9] MOUFFOK Youcef. Recherche de nouveaux matériaux à propriétés spécifiques pour la spintronique, thèse de doctorat, université d'Oran 1 Ahmed Ben Bella (2019).
- [10] M. Hehn, F. Montaigne, and A. Schuhl, Magnétorésistance géante et électronique de spin, Techniques de l'ingénieur E2 135.
- [11] R. Kelekar, B.M. Clemens, JApplPhys96 :540(2004).
- [12] D. Houssam eddine, dynamique de l'aimantation de nano-oscillateurs micro-ondes à transfert de spin, thèse doctorat, université Joseph Fourier, (2009).
- [13] P. Grunberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, H. Sowers, Phys. Rev. Lett. 57 2442(1986).
- [14] A. Fert, Rev. Mod. Phys. 80 1517 (2008).
- [15] P. A. Grunberg, Rev. Mod. Phys. 80 1531 (2008).
- [16] P. A. Grunberg, Phys. Today. 54 31 (2001).
- [17] E. Arras, Etude théorique de la structure et de la stabilité des alliages GeMn dans le cadre de la spintronique. Un prototype de semi-conducteur magnétique confronté aux résultats expérimentaux Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier-grenoble I (2010).
- [18] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. V. Molnar, M. L. Roukes, Y. Chtchelkanova, D. M. Treger, Sci. 294 1488 (2001).
- [19] S. Bandiera, Jonctions tunnel magnétiques à anisotropie perpendiculaire et écriture assistée thermiquement (Thèse de doctorat. Université de Grenoble) (2006).
- [20] Ouafa HAMIDANE, Investigation de la demi-métallicité dans les composés $Ca_{1-x}M_xS$ ($M=Cr, V$), thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma (2020)
- [21] M. Julliere, phys. Lett. 54 225-226 (1975).
- [22] T. Miyazaki and N. Tezuka, J. Magn. Magn. Mater. 151 403 (1995).
- [23] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, R. Meservey, phys. Rev. Lett. 74 3273(1995).

- [24] Chahrazed.Bourouis, Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) : Cd_{1-x}Fe_xS Thèse de doctorat ,08 Mai 1945 Guelma(2012).
- [25] S. Das Sarma, Am. Sci. 89 516 (2001).
- [26] W. J. Gallagher and S. P. P. Parkin, IBM J. Res. Dev. 50 1-5 (2006).
- [27] F.Cardarelli, Materials Handbook: A Concise Desktop Reference, Springer Verlag, 2eéd, 1340 (2008).
- [28] A. Fert, D.Givord, matériaux pour l'électronique de spin, Unité mixte CNRS-Thomson LCR,domaine de corbeville, 91404- Orsay-Cedex.
- [29] J. Kossut, W. Dobrowolski, Diluted Magnetic Semiconductors, Handbook of Magnetic Materials, K. H. J. Buschow, ed., 7 (1993) 231, North-Holland.
- [30] Y.J. Zhao, T. Shishidou, A. J. Freeman, Phys. Rev. Lett, 90 (2003) 047204.
- [31] G. Kioseoglou, A. Hanbicki, C. Li, S. Erwin, R. Goswami, and B. Jonker, condmat/ 0302231 (Appl. Phys. Lett, (2003).
- [32] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, M. E.Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. G. Wilson, J. M. Zavada, and Y. D. Park, J. Vac. Sci. Technol. A, 20 (2002) 579.
- [33] E. Çetinörgü, C.Gümüş, R. Esen, Thin Solid Films 515 (2006) 1688-1693.
- [34] Soumia Fenkouh, "Elaboration et caractérisation de couches minces de sulfure de plomb PbS", mémoire de master, Université Frères Mentouri Constantine, Algérie (2015).
- [35] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss (Eds.), Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology Landolt-Bornstei, New Series, vol. 17, Springer, Berlin, 1983.
- [36] Kouissa Said, "Matériaux Pour Détecteurs Infrarouges: Propriétés et Caractérisations", Thèse de doctorat, Université Constantine 1, Algérie (2013)
- [37] M. Sandra, « Etude mécanistique de la biosynthèse des centres [Fe-S] chez Escherichia coli : Quel rôle pour la protéine SufA ? », Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, 2007.
- [38] N. Brahimi, « Construction et exploitation d'une base de données sur les semi-conducteurs Magnétiques Dilués », Thèse de Magister, Université Abou-Bakr Belkaid De Tlemcen, 2011.
- [39] W.Benstaali « Etude des Propriétés Optoélectroniques et Magnétiques des Composés ZnX/CdX Dopés par des Métaux de Transition », Thèse de Doctorat, Université ABDELHAMID IBN BADIS de MOSTAGANEM, 2014.
- [40] C Sifi, H Meradji, M Slimani, S Labidi, S Ghemid, E B Hanneche, F El Haj Hassan, J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009).
- [41] N. Brahimi, « Construction et exploitation d'une base de données sur les semi-conducteurs magnétiques Dilués », Thèse de Magister, Université Abou-Bakr Belkaid De Tlemcen, 2011.
- [42] Korichi.K, Investigation de la performance des propriétés électroniques et magnétiques de CaO dopé par les impuretés magnétiques pour les applications de spintronique, Université de Saida- Dr Moulay Tahar, 2021.

- [43] B.E.Larsson, K.C.Hass, et al, Ehrenreich, A.E Carlsson, Phys. Rev. B37, 4137 (1988).
- [44] B. F. Levine, K. K. Choi, C. G. Bethea, J. Walker, and R. J. Malik, Appl. Phys. Lett. 50 (1987)1092;
- [45] B. F. Levine, J. Appl. Phys. R1 (1993)74;
- [46] J. L. Pan and C. G. Fonstad, Mat. Sci. and Eng. 28 (2000) 65;
- [47] S. Kaci, A. Keffous, S. Hakoum, M. Trari, O. Mansri, H. Menari, " Preparation of nanostructured PbS thin films as sensing element forNO₂gas", Applied Surface Science 305 (2014) 740–746;
- [48] A. Zaoui, S. Kacimi, M. Zaoui, B. Bouhafs, Mater. Chem. Phys. (2008)
- [49] S. Abe, M. Kuwabara, H. Kan, K. Masumoto, Physics Procedia 3 (2010) 1367.



Chapitre II :

Formalisme théorique.



I. La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

I.1.Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a occupé une place nécessaire dans un ensemble de méthodes utilisées pour décrire la structure électronique des systèmes profonds. Il introduit des effets de manière simple et efficace les effets électroniques à N-corps. Cela permet d'obtenir une description quantitative très précise. Il est difficile à obtenir en utilisant des méthodes ab-initio standard [1].

DFT est devenu une méthode préférée pour étudier les systèmes complexes à un niveau quantitatif. Son principal inconvénient vient de la vérité que l'expression de l'énergie en fonction de la densité électronique est inconnue, il y a donc un boom prolifique de différentes formes fonctionnelles [2]. On peut dire qu'elle est la méthode unique pour étudier au niveau quantique les conformations, les évolutions dynamiques, les structures électroniques, ainsi la réactivité des systèmes moléculaires Complexes [2].

I.2.Equation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger fait par le physicien autrichien Erwin Schrödinger en 1925. C'est la loi fondamentale en mécanique quantique [1]. Elle expose les mouvements des électrons et Aussi ceux dans les noyaux, ce qui permette de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système donné.

L'équation de Schrödinger est donnée par la fonction d'onde d'une particule $\Psi(\vec{r},t)$, cette fonction satisfait [3] :

$$\widehat{H} \Psi(\vec{r},t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r},t)}{\partial t} \quad (\text{II.1})$$

\widehat{H} : L'opérateur hamiltonien du système, qui ce définit par :

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \widehat{V}(\vec{r},t) \quad (\text{II.2})$$

Pour un système à N électrons et M noyaux, on obtient une équation de Schrödinger stationnaire qui s'écrit :

$$\widehat{H} \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (\text{II.3})$$

\vec{r}_i : Les variables d'espace et de spin de l'électron i

\vec{R}_j : Du noyau K

\hat{H} Peut s'écrire ainsi :

$$H_{Total} = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{II.4})$$

T_n : Énergie cinétique des noyaux

T_e : Les électrons

V_{nn}, V_{ne}, V_{ee} : Les énergies potentielles d'interaction entre noyaux-noyaux, noyaux-électrons et électrons-électrons.

I.3. Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer présume que nous pouvons séparer le mouvement des électrons celui des noyaux [4], c'est-à-dire il n'inclut pas les degrés de liberté internes du noyau. Il s'étend sur une échelle plusieurs fois plus petite que les électrons et se base sur la majeure partie de la masse. Ils deviennent plus lents par rapport aux électrons [1].

On met la fonction d'onde nucléaire, la première approximation qui prend en considération le développement des électrons dans un potentiel causé par des atomes stationnaires, s'écrit [3]:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.5})$$

On peut réduire l'équation (3.4) à un hamiltonien électronique, s'écrit sous la forme :

$$H_{total} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{II.6})$$

Cette approximation atteint ses extrémité telle qu'elle résoudre un problème à n électrons d'où l'émergence d'autres approximations comme les approximations des électrons libres Hartree et Hartree-Fock [5-6].

I.3.Approche de Hartree-Fock :

La méthode de Hartree prend en considération ces derniers critères proposés par Fock [6]. On utilise une approximation pour la fonction d'onde poly-électronique dans laquelle cette analogie est affirmer en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un limiteur de Slater qui met en évidence le principe d'exclusion de Pauli, on définit

ce limiteur comme un déterminant d'ordre N formé sur N fonctions d'onde distinctes qui sont les fonctions mon-électroniques des variables d'espace et de spin [7-8].

$$\chi(\vec{x}) = \phi(r)\sigma(r) \quad (\text{II.7})$$

$\sigma = \alpha, \beta$

$\phi(r)$: L'orbitale

$\sigma(r)$: Le spin

Les fonctions de spin sont orthonormées :

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad \text{et} \quad \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \quad (\text{II.8})$$

$$\int \chi_j^*(\vec{x}) \chi_i(\vec{x}) dx = \delta_{ij} \quad (\text{II.9})$$

$$\text{D'où } \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad (\text{II.10})$$

Le déterminant de Slater est défini :

$$\Psi_0 = \phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{bmatrix} \quad (\text{II.11})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: Le facteur de normalisation effectif pour les spin-orbitales orthonormées.

La commutation des coordonnées de deux électrons correspond à la commutation de deux lignes ou colonnes dans le déterminant, accompagnée d'un changement du signe du déterminant. Cette méthode cherche le cas de base à partir du principe de covariance pour trouver le ϕ_{SD} qui correspond à la plus petite valeur d'énergie, il a fallu changer $\{\chi_i\}$ pour obtenir l'énergie minimale.

I.4. Théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) :

La DFT consiste soit en une reformulation du problème quantique à plusieurs corps, soit en un problème à un corps. Thomas et Fermi ont été les premiers à proposer une théorie qui exprime les propriétés de l'état fondamental au moyen de la densité électronique ou de la densité de spin. Plus tard, Hohenberg, Kohn et Sham ont proposé une théorie plus détaillée permettant de mieux considérer l'énergie cinétique, l'énergie d'échange et de corrélation [9].

Donc, les méthodes Hartree-Fock entraînent l'expression de l'énergie du système sous forme de fonctionnelle d'une fonction professionnelle d'onde ψ , pour les méthodes DFT. On définit l'énergie par la densité électronique fonctionnelle (ρ) du système. Un attrait majeur des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en n'incluant que l'observable r dans l'espace physique R^3 qui remplace l'espace de configuration par les variables $3N$ dans lesquelles la fonction d'onde (Hartree-Fock) est définie [10].

Cependant, pour éloigner le problème multi-corps on utilise la densité électronique qui s'effondre lorsqu'il est nécessaire de donner une expression analytique de l'énergie en tant que fonction de densité.

Hohenberg et Kohn introduit les premiers règles de la DFT, en 1964 [11], à partir de démontrer la possibilité de calculer les propriétés d'un système à l'aide de la densité électronique. Par la suite, Kun et Sham [12] ont permis des applications de DFT en chimie quantique.

I.4.1. Théorèmes De Hohenberg et Kohn :

La forme de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est basée sur deux théories de Hohenberg et Kohn [13]. Concernant le premier théorème **Figure II.1**, Détermination de l'énergie totale E d'un système à N électrons dans son état fondamental en présence d'une tension externe $V_{ext}(r)$ avec une densité électronique $\rho(r)$.

I.4.1.1. Premier théorème :

Les auteurs ont proposé leur première théorie, qui stipule que l'énergie de l'état fondamental ne dépend que de la densité électronique, ce qui signifie qu'elle est fonction de la densité électronique comme nous l'avons mentionné précédemment. On peut s'écrire l'énergie de l'état fondamental du système sous forme de :

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r)V_{ext}(r)d^3r \quad (\text{II.12})$$

$$\text{Avec : } F[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad (\text{II.13})$$

$F(\rho)$: Fonction universelle de la densité électronique

ρ : Densité électronique

T : Energie cinétique

V_{e-e} : L'énergie d'interaction électron-électron

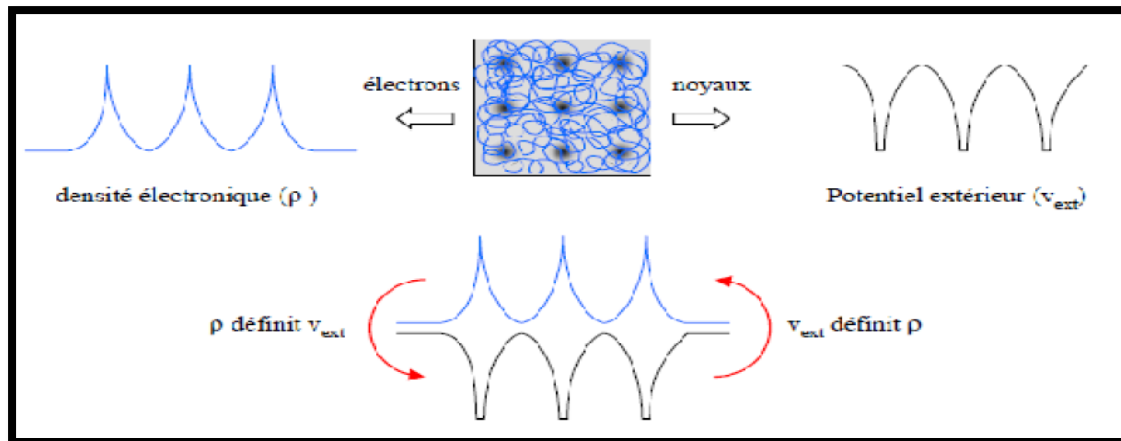


Figure II.1 : Premier Théorème De Hohenberg et Kohn [32].

I.4.1.2. Deuxième théorème :

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sûrs qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ?

Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers un second théorème **Figure II.2.**

Dans ce cas, l'énergie de l'état fondamental peut être obtenue :

$$E_0 = \min E[\rho(r)] \quad (\text{II.14})$$

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn $F[\rho(r)]$ se compose de deux termes :

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (\text{II.15})$$

$T[\rho(r)]$: L'énergie cinétique

$V_{ee}[\rho(r)]$: L'interaction électron-électron

On est confrontés au problème de ne pas connaître les inconnus T et V_{ee} . L'équation suivante se présente par W. Kohn et L. J. Sham [14] [15]:

$$F[\rho(r)] = T_{gaz}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.16})$$

T_{gaz} : L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons de densité ρ sans interactions

E_H : L'interaction coulombienne d'Hartree

E_{xc} : L'énergie d'échange-corrélation qui décrit toutes les contributions quantiques à N-corps

Lorsque les deux équations (II.15) et (II.16) sont égales, on obtient :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \{V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]\} + \{T[\rho(r)] - T_{gaz}[\rho(r)]\} \quad (\text{II.17})$$

Ainsi le problème des inconnues est devenu un problème à une inconnue E_{xc} . Une parmi les méthodes utilisées pour résoudre ce problème sont la formule de Kohn-Sham.

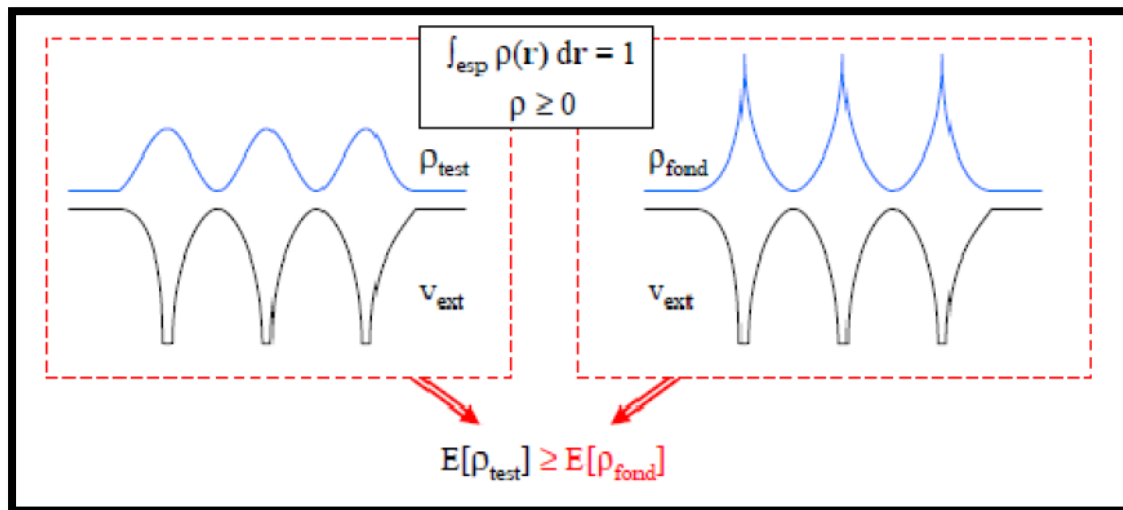


Figure II.2: Deuxième Théorème De Hohenberg et Kohn [32].

1.4.1.2.1. Kohn et Sham :

En 1965, Kohn et Sham a continué la suite de l'approche de Hohenberg et Kohn [12], est représenté dans l'aperçue que le gaz électronique peut être décrit par des particules imaginaires sans interactions, représentées par fonctions d'onde à une seule particule $i(r)$, où le gaz de particules fantomatiques apparaît dans la cartouche ϕ .

La même densité électronique de base, et donc la même énergie $E[\rho]$ que le vrai gaz d'électrons. Cette idée forme la base des calculs ab-initio par la théorie fonctionnelle de La densité du système interactif, qui peut être exprimée par :

$$F[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (\text{II.18})$$

Telle que :

$T_0[\rho(r)]$: L'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant

$E_H[\rho(r)]$: Le terme de Hartree (interaction coulombienne entre les électrons)
 $E_{xc}[\rho(r)]$: Une fonctionnelle dite "énergie d'échange et de corrélation" décrivant l'interaction inter-électronique.

$V_{ext}[\rho(r)]$: Terme qui décrit l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux

I.4.2. Approximation de la densité locale (LDA) :

LDA est une abréviation de l'approximation de la densité locale [12] [16] permet de convertir la DFT, une théorie précise à N corps, en une théorie approximative très utile. Il peut être traité localement comme un gaz standardisé. Autrement dit, cette approche consiste à paramétrer les deux valeurs par défaut suivantes :

- ✓ Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point \vec{r} .
- ✓ La densité $\rho(r)$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r} .

Aussi, l'hypothèse de base faite dans le formalisme LDA est de considérer la Contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ peut être ajouté à l'énergie totale du système d'une manière ou d'une autre accumulé à partir de chaque partie du gaz irrégulier comme s'il était local uniforme. La fonction de corrélation croisée LDA suppose que la partie échange la corrélation d'énergie totale de l'état fondamental du système électronique peut être écrite comme Par expressions :

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho = \rho(r))\rho(r)dr \quad (\text{II.19})$$

Où :

$E_{XC}^{LDA}(\rho)$: L'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant à un gaz d'électrons de densité uniforme.

L'énergie d'échange et de corrélation E_{XC} devient fonctionnelle pour une haute et une basse densité de spin :

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho \uparrow \rho \downarrow) = \int \rho(r)\varepsilon_{XC}(\rho \uparrow (r), \rho \downarrow (r))dr \quad (\text{II.20})$$

Avec :

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_{XC}^{homo}(\rho(r)) \quad (\text{II.21})$$

La version de LDA qui permet de tenir en considération le spin électronique est appelée l'approximation de la densité de spin locale (LSDA).

I.4.3. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Le développement différent qui a conduit à l'approximation du gradient généralisé (GGA) est le succès de l'approximation de densité locale, qui à son tour s'est développée à partir de cette dernière, ainsi qu'une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. A travers cette approximation, voir l'échange terminologique et la corrélation selon la densité n et sa variabilité locale devient non seulement fonction de la densité $|\nabla n|$ [17].

Dans ce cas, l'expression d'énergie d'échange-corrélation s'écrit sous forme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(r), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.22})$$

Avec :

$E_{XC}^{GGA}[\rho]$: Le gradient de la densité électronique

Par rapport aux travaux de Perdew et Wang [18], et Perdew et al [19] [20], ils ont montrés et confirmés leurs résultats. On prend l'exemple de Fer, LDA a montré que le fcc-Fe non magnétique avait une énergie totale inférieure à celle du bcc-Fe magnétique expérimentalement, et ils ont observé que le bcc-Fe avait l'état fondamental le plus bas, ce qui a été confirmé par des calculs ab-initio utilisant GGA. Ce travail montre que l'approximation GGA apporte des améliorations significatives aux résultats obtenus par rapport à ceux des LDA.

I.4.4. Le potentiel D'échange Et De Corrélation :

Les termes d'échange-corrélation doivent être approximatifs pour pouvoir effectuer les calculs, et les approximations introduites pour sa détermination doivent être applicables à différents systèmes [21].

La méthode de Kohn et Sham contrebalance l'information sur les propriétés d'échange et la relation gaz électronique à cause du passage d'une fonction d'onde réelle multi-particules à une fonction d'onde imaginaire mono-particule sans interactions. Le rôle principal du potentiel $V_{xc}(r)$ dans la DFT est de compenser cette perte d'information [22].

L'équation du potentiel d'échange et de corrélation s'écrit sous la forme suivante :

$$V_{xc}(\rho) = T(\rho) - T_s(\rho) + V_{ee}(\rho) - J(\rho) \quad (\text{II.23})$$

$V_{xc}(\rho)$: Énergie d'échange et corrélation.

$T(\rho)$: Énergie cinétique.

$J(\rho)$: Répulsion coulombienne.

II. Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel totale :

II.1. Introduction :

On cite plusieurs méthodes de calcul pour déterminer les propriétés des solides, qu'ils sont classées en trois catégories selon les données utilisées.

- Les méthodes empiriques sont à l'origine des résultats expérimentaux obtenus.
- Les méthodes quasi-empiriques sont des techniques qui résolvent approximativement l'équation de Schrödinger pour des systèmes à électrons multiples dans lesquels les calculs nécessitent des résultats purement expérimentaux et des données de base.
- Les méthodes *ab-initio*, les calculs nécessitent seulement des données de base.

On a plusieurs systèmes pour calculer les caractéristiques des solides, se qui fait la résolution des équations de Sham et Kohn est leur point commun, qui est la provenance de nombreuses méthodes numériques [23]. Les méthodes des premiers principes qui sont utilisées dans le calcul *ab-initio* : la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total (FP-LAPW). Cette dernière permettre de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul.

II.2. Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937, Slater [24] proposa la méthode d'ondes planes augmentées (Augmented Plane Wave) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un électron.

Certes, le potentiel et les fonctions d'onde diffèrent fortement sous la coordination Semi- sphériques, les électrons les plus éloignés du noyau sont considérés comme libres, Sur cette base, ils représentent leur comportement par des ondes planes.

Pour décrire le potentiel cristallin, la méthode APW est basée sur une approximation "Muffin-Tin", appelée potentiel "Muffin-Tin" [25].

D'après ce rapprochement, la cellule unitaire est divisée en deux régions, comme sur la figure II.3 :

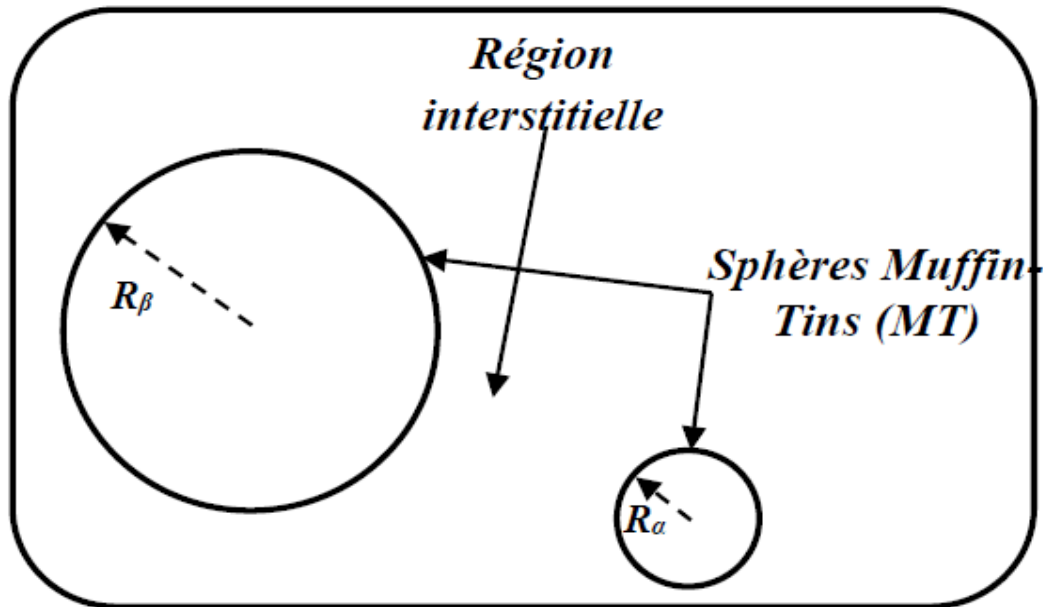


Figure II.3 : Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques, les rayons Muffin-Tin R_α et R_β des sphères α et β , respectivement [23].

Cette figure montre les deux régions :

- La première région, elle décrit les sphères « Muffin-tin » [26] qui ne chevauchent pas, ainsi, elles sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α , cela les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées.
- La deuxième région, c'est la région interstitielle qui couvre l'espace où le potentiel est lisse et continu et varie également très lentement.

Lorsque deux classes de base appropriées sont utilisées : La multiplication de fonctions radiales par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques "Muffin-tin", dans la première région, et des ondes planent pour la région interstitielle, dans la seconde région.

Les fonctions ϕ_I et ϕ_S d'ondes pour les deux régions sphérique et interstitielle, qui s'écrivent sous la forme :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \varphi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\cdot\vec{r}} & \{r > R_\alpha \\ \varphi_S(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} U_l^\alpha(r, E_I) Y_{lm}(r) & \{r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.24})$$

Avec :

$\varphi(\vec{r})$: La fonction d'onde.

Ω : Le volume de la cellule unitaire de simulation.

$U_l^\alpha(r, E_l)$: La fonction radiale.

$Y_{lm}(r)$: L'harmonique sphérique.

C_G, A_{lm} : Les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique.

\vec{K} : Le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin (ZB).

\vec{G} : Le vecteur de réseau réciproque.

\vec{r} : Les positions à l'intérieur des sphères α et β .

R_α, R_β : Les sphères Muffin tin α et β .

U_l^α : Une solution régulière de l'équation de Schrödinger qui est valable dans la partie radiale, elle s'écrit :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.25})$$

Où :

$V(r)$: La composante sphérique du potentiel Muffin-Tin.

E_l : L'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par l'équation (II.24) sont orthogonales. Dans tout LES états propres du noyau, où cette perpendicularité disparaît à la frontière de la sphère [27], et cette équation la montre (équation de Schrödinger) :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II.26})$$

$U_1 U_2$: Des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 successivement.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces Centrés, de moins en moins flatteur à mesure que l'uniformité de la matière diminue.

Pour garantir la persistance 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 situés dans des zones interstitielles. D'après des arithmétiques algébriques, A_{lm} devient :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_1(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.27})$$

Avec :

j_l : Les fonctions sphériques de Bessel.

4π : Il vient de la surface des sphères Muffin-Tin.

C_G, E_l : Des ondes planes.

Les fonctions uniques, Ils sont classés par G correspondent aux fonctions radiales dans des balles, ainsi nous obtenons des ondes planes augmentées (APWs).

Dans le cas de l'énergie E, on considère les fonctions (APWs) les solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères et cette énergie doit être équivalente à la bande d'indice G.

Cela signifie que les plages d'énergie (pour le point k) ne peuvent pas être celles obtenues par de simples diagonales et qu'il faut par contre traiter le déterminant séculaire comme la fonction énergétique.

En raison du terme $U_l(R_\alpha)$ dans l'équation (II.25) qui apparaît au dénominateur de cette équation, la méthode (APW) rencontre quelques difficultés de calculs, ceux qui sont liés au problème asymptote.

Par conséquent, nous pouvons trouver les valeurs d'énergie dans lesquelles la valeur $U_l(R_\alpha)$ disparaît à la bordure de la sphère. Et cela s'appelle le problème de l'asymptote, donc les calculs deviennent plus difficiles.

Koelling [27] et Andersen [28] proposent des Ajustements à cette méthode (APW) proposé par Slater précédemment, pour trouver des solutions à ce problème.

II.3. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW) :

En 1975, Anderson avait proposé une méthode appelée "méthode linéaire des ondes planes augmentées" (LAPW), c'est une modification et une extension de la méthode précédente (APW) [8]. Les fonctions de base et leurs dérivées sont adaptées à la

fonction radiale et leurs dérivées avec la stabilisation de la variable E_i . Ce dernier peut trouver des solutions aux problèmes de la méthode APW [29].

Les fonctions doivent assouvir cette condition :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l]Y_{lm}(r) & r \in S \\ \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \end{cases} \quad (\text{II.28})$$

Les paramètres A_{lm} et B_{lm} sont déterminés pour s'assurer que les conditions de continuité entre les zones (S) et (I) sont remplies. La condition d'orthogonalité accrue les fonctions $A_{lm}U_{lm}$ ainsi que $B_{lm}\dot{U}_{lm}$ uniquement si les états du cœur ont les mêmes paramètres d'énergie. Par conséquent, la méthode LAPW est étroitement associée au choix d' E_i . Par conséquent, la synthèse des fonctions de base LAPW comprend la précision des fonctions radiales et leurs dérivées, aussi les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont les conditions aux limites [22].

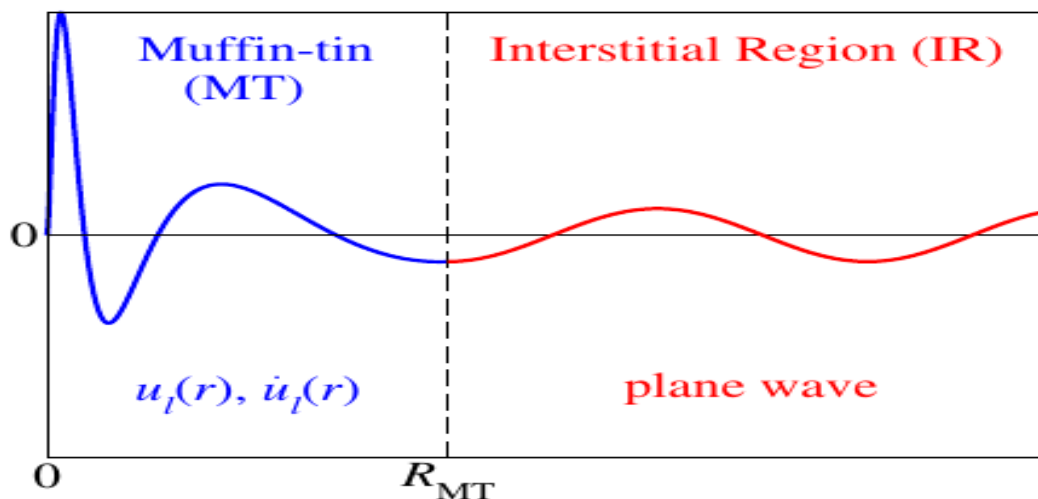


Figure II.4 : Un schéma d'une fonction de base LAPW [33]

II.4. Méthode FP-LAPW :

On a aucune approximation de la forme du potentiel ou de la densité de charge n'est faite dans la méthode de FP-LAPW, cette dernière signifie la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total [30]. Au lieu de cela, dans chaque sphère atomique, ils se développent sous la forme d'harmoniques sphériques du réseau et dans la région interstitielle, sous la forme de séries de Fourier, ce qui s'appelle potentiel total.

Cette méthode garantit la continuité du potentiel de surface des boules de muffins, qui est donnée par l'équation suivante [21]:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \sum_{lm} V_K(r) e^{iKr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.29})$$

Dans la méthode FP-LAPW, le choix des rayons des sphères peut être sans obtention de la sélection appropriée. Néanmoins, dans l'approximation MT, il est obligé de choisir les rayons des sphères à la moyenne des valeurs réelles.

III. Le code Wien2k :

La méthode de FP-LAPW est la base de programme code Wien 2K qui a été créé par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz [31]. Il calcule la structure électronique des solides par la DFT.

Wien 2K est indépendant de multiples programmes qui sont lus par le C-SHELL SCRIPT. Il existe trois étapes dans le processus de calcul [31] :

III.1. L'initialisation :

Dans l'étape de l'initialisation, on commence par le fichier « case.struct » qui comprend toutes les informations sur la structure atomique du système, y compris les paramètres de maille, le type de réseau, les positions de Wyckoff...

Il sera possible d'accéder à une série d'exécutables pour créer les différents fichiers nécessaires au bon fonctionnement cohérent des cycles automatiques.

NN : Un programme cède les distances entre les proches voisins et il détermine le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Spécifie la distance définie pour la structure définie dans le fichier « case.struct ».

Symmetry: Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial et définit le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

kgen : Le nombre de points k donne la zone de Brillouin.

Dstart : En superposant les densités atomiques produites dans LSTART, il crée une intensité initiale du cycle d'auto-cohérence (cycle SCF).

III.2. Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant) :

Une boucle auto-cohérente est initialisée et répétée à cette étape jusqu'à ce que le critère de convergence soit confirmé. Les étapes suivantes sont incluses dans ce cycle :

LAPW0 : Une densité électronique crée un potentiel.

LAPW1 : Le calcul des vecteurs propres, des valeurs propres et des bandes de valence.

LAPW2 : L'appréciation des densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : L'appréciation des densités et les états du cœur.

MIXER : Association des densités d'entrées et de sorties.

III.3. La détermination des propriétés :

Les caractéristiques de l'état fondamental (densité de charge, structure de bande, propriétés optiques, ...) sont définies tout juste après la finalisation des calculs auto-cohérents.

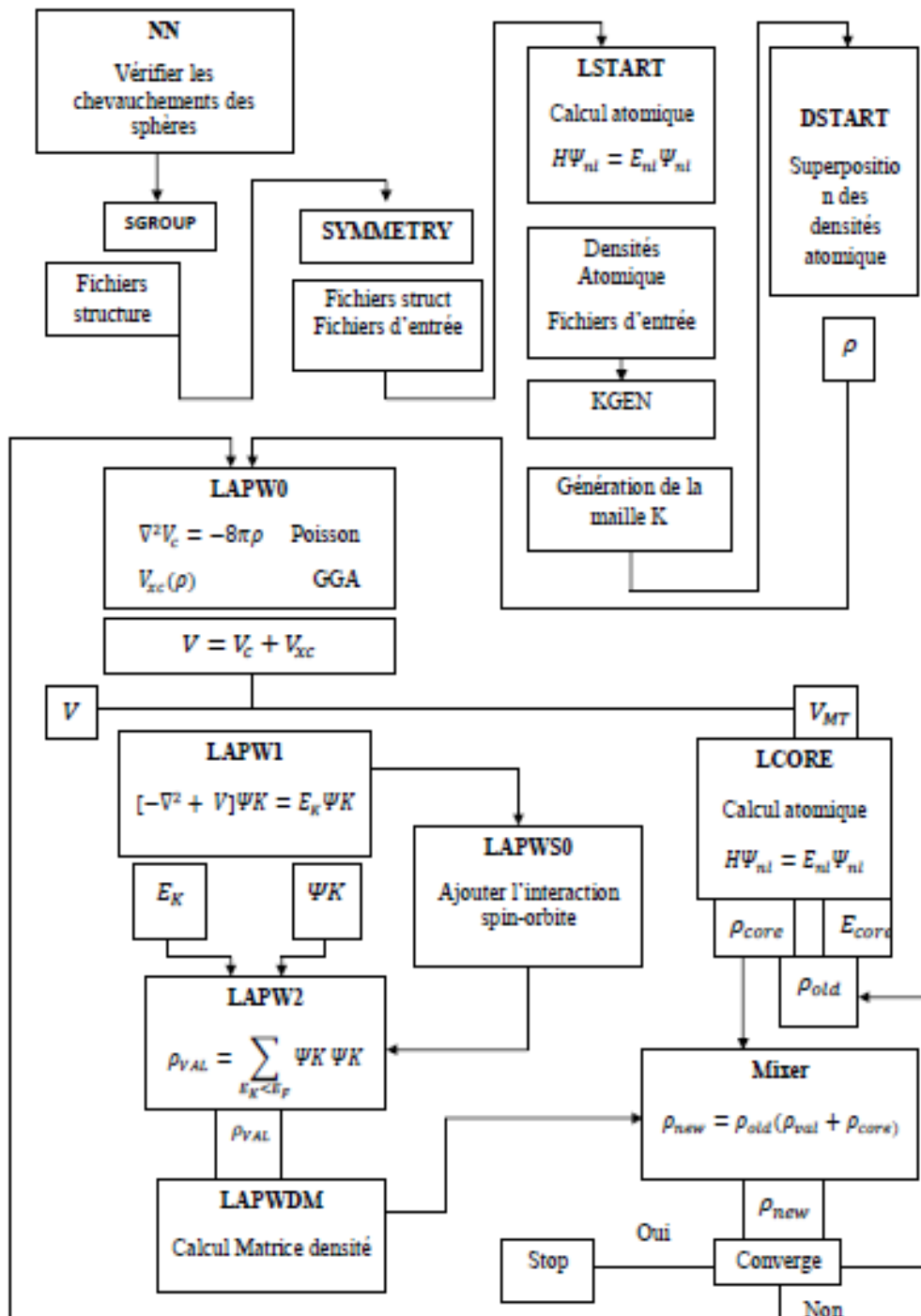


Figure II.5 : L'organigramme du programme de WIEN2k [21]

IV. Conclusion :

On a divisé ce chapitre en deux parties :

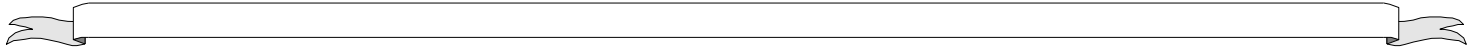
Dans la première partie, Nous avons fait un rappel sur les méthodes ab-initio. Ainsi, nous avons discuté sur la théorie de la fonctionnelle et de densité (DFT) et tous les points nécessaires reliant de notre travail.

Concernant la deuxième partie, nous avons identifiés plusieurs informations sur les méthodes des ondes planes augmentées et linéarisés (FP-LAPW) à potentiel total, ses définitions, aussi ses principes. Le plus important dans cette partie qu'on a montré le code de calcul WIEN2k avec ses sous-routines en cours d'exécution.

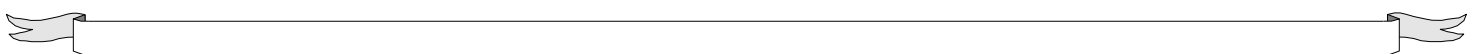
Référence bibliographique :

- [1] Akriche Ahmed, Etude des propriétés physiques des HEUSLER de type X_2MnY ($X=Co, Ni$. $Y=Sn, Al, Ge$) par la méthode FP-LMTO, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2015/2016.
- [2] HELLAL Tayeb, Etude premier principes du ferromagnétisme dans les alliages à base de terres rares et métaux de transition, UNIVERSITE DJILLALI LIABES FACULTE DES SCIENCES EXACTES SIDI BEL ABBES, 2019.
- [3] SIFI Chahra, Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés PbS, PbSe, PbTe et leurs alliages $Pb_{(1-x)}Ca_xS$, $Pb_{(1-x)}Ca_xSe$ et $Pb_{(1-x)}Ca_xTe$, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR, 2010.
- [4] H.A. Goodwin, Top. Curr. Chem. 234 (2004).
- [5] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, (1928) 89
- [6] V. Fock, Z. Phys. 62 (1930) 795.
- [7] Bernard Silvi, Méthode de Hartree fock, Laboratoire de Chimie Théorique (UMR 7616), Université Pierre et Marie Curie (Preprint).
- [8] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods : a step-by-step introduction, August 6, 2004, ISBN 90-807215-1-4.
- [9] Rémi Arras, Structure électronique au voisinage des défauts de la magnétite et des interfaces $Fe_3O_4/MgO(001)$, thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2010.
- [10] Maylis Orio , Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer, Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre, Autre, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007, Français. tel-00178652.
- [11] P. Hohenberg, and W. Kohn, Phys. Rev. B136, 864 (1964).
- [12] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A140 1133 (1965).
- [13] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 136. 864 (1969).
- [14] C. O. Alonbladh and A. C. Pedroza, Phys. Rev. A. 29, 2322 (1984).
- [15] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [16] R.G. Parr and W. Yang, "Density Functional Theory of atoms and molecules", Oxford University Press, New York (1989).
- [17] Malika LABIDI, Etude des propriétés structurales, électroniques des quaternaires, Faculté des Sciences Département de Physique, 2011.

- [18] J.P.perdew, J.A.Chevary,S .H.Vosko, K.A.Jackson,M.R Pederson.
- [19] J.P.perdew, K.Burke and M. Erenzehof,Phys. Rev. Lett.77, 3865 (1996).
- [20] J.P.perdew and Y.Wang, Phys. Rev.B 33, 8800(1986).
- [21] Meryem Hamli, Caractérisation théorique des performances demi-métalliques et électroniques liées à la spintronique d'un composé de type Heusler, Université Ain Témouchent-Belhadj Bouchaib, 2022/2023.
- [22] MOUFFOK Youcef, Recherche de nouveaux matériaux à propriétés spécifiques pour la spintronique, université d'oran 1 ahmed ben bella, 2018/2019.
- [23] BAHNES Aicha, Les propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des alliages de type Heuslers : Étude de premiers principes, L'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem Faculté des Sciences Exactes et Informatique Département de Physique, 2018.
- [24] J.C. Slater, Phys. Rev., 51 (1937) 846.
- [25] A.P.Sutton, "Electronic Structure of Materials ", ed. Clarendon Press, Oxford University, pp. 1-276 (1992).
- [26] J.C.Slater, Phys. Rev, 51, pp. 846-851(1937).
- [27] D.D.Koelling and G.O.Arbman, J. Phys.F: Met. Phys, 5, pp. 2041-2054 (1975).
- [28] O.K.Andersen, "Linear Methods in Band Theory", Phys. Rev, B12, pp. 3060-3083 (1975).
- [29] T. Ouahrani, Calcul des propriétés structurales, thermiques et ptiques des composés chalcopyrites par la méthode FP-(L)APW, Université de Tlemcen, Thèse (2011).
- [30] HAMANN, D. R. Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials. Physical Review Letters, 1979, vol. 42, no 10, p. 662.
- [31] BLAHA, Peter, SCHWARZ, Karlheinz, SORANTIN, P., et al.full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. Computer physics communications, 1990, vol. 59, no 2, p. 399-415.
- [32] X. Rocquefelte, Thèse de DEA (1998).
- [33] <https://www.flapw.de/MaX6.0/documentation/valenceElectrons/>



Chapitre III :
Résultats et discussions.



Chapitre III : Résultats et discussions

I-Introduction :

Ce chapitre est consacré aux principaux résultats de calcul FP-LAPW effectués sur le PbSe dopé avec du Chrome $Pb_{1-x}Cr_xSe$ ($x=0.125$ et 0.25). La première partie dans ce chapitre aura pour objectif la détermination du paramètre de maille de chaque concentration. La suite portera sur l'étude des propriétés électroniques, magnétiques et thermoélectriques des semiconducteurs magnétiques dilués $Pb_{1-x}Cr_xSe$ ($x=0.125$ et 0.25).

Notre étude a été menée en utilisant la méthode des ondes planes linéarisées au potentiel total (FP-LAPW) sous le formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'approximation GGA a été employée pour évaluer le potentiel d'échange et de corrélation.

II-Le rôle de la simulation numérique :

Avec les avancées significatives dans le domaine du matériel informatique, les simulations numériques sont désormais indispensables dans toutes les sphères de la science et de la technologie. Ces solutions informatiques ont atteint un niveau de maturité tel qu'elles évoluent progressivement vers des outils prédictifs. Les simulations génèrent de nouvelles données empiriques d'une fiabilité équivalente à celles obtenues par des expérimentations. L'indéniable pertinence de la simulation numérique pour la recherche en physique des matériaux est largement reconnue

Dans ce contexte le calcul ab initio, il est devenu possible d'étudier méticuleusement des systèmes très larges qui se rapprochent de l'expérimentation avec une précision croissante. En principe, toute observable physique peut être calculée à l'aide des lois de la mécanique quantique et de la seule connaissance de l'espèce chimique des atomes considérés. Les approches quantiques sont qualifiées d'ab initio car elles ne nécessitent pas une connaissance expérimentale préalable du système en question. Ils permettent de voir de nouvelles familles prometteuses sans connaissance des paramètres empiriques et de prédire des matériaux dans des conditions inaccessibles au laboratoire dans l'attente d'une synthèse expérimentale hypothétique.

Les calculs ab initio sont devenus remarquables récemment et permettent de précéder l'expérimentation, voir même de la remplacer, car il s'agit d'observer aussi finement que possible le comportement de la matière à l'échelle souhaitée. De plus, la comparaison des

résultats obtenus avec les expériences disponibles permet de valider la pertinence des approches théoriques dont les simulations quantiques ne sont que des applications numériques.

Les simulations quantiques permettent d'étudier des systèmes comprenant jusqu'à plusieurs centaines d'atomes. La liste des grandeurs calculables ab initio est longue telles que la structure atomique, les distances et les angles de liaison, les coefficients élastiques ou les fréquences de vibration, l'énergie de cohésion, la largeur de la bande interdite des semi-conducteurs ou encore les spectres d'absorption optique, et comprend de nombreuses propriétés mécaniques ou électroniques des matériaux qui sont couramment calculées en laboratoire. L'expérience acquise montre que ces grandeurs peuvent être calculées avec une grande précision comparée aux résultats expérimentaux.

Il est vrai que retrouver les valeurs expérimentales à l'aide d'un calcul complexe effectué par l'ordinateur n'est pas une fin en soi. En particulier, les simulations aident à mieux comprendre le comportement de la matière à l'échelle atomique en montrant la répartition des électrons ou la grandeur relative des différentes énergies (l'énergie cinétique ou l'énergie échange et corrélation électronique, ...). Par conséquent, elles créent de nouvelles structures pour répondre aux qualités requises et trouver de nouveaux candidats. Et même le calcul ab initio permet de explorer des matériaux qui n'existent pas. En effet, il est possible de créer complètement des assemblages atomiques qui n'ont jamais été observés dans la nature à l'aide d'un ordinateur et d'étudier leurs propriétés physiques commençant par la stabilité structurale.

Il y a évidemment de nombreuses applications pour ce type d'assemblage. Un exemple bien connu dans la communauté et la découverte d'un matériau plus dur que le diamant par Liu et Cohen en 1989 [1]. Ils ont créé une phase C_3N_4 en combinant des atomes de carbone et d'azote, qui, selon les simulations, serait très stable et moins compressible que le diamant.

III. Les alliages de type AB_xC_{1-x} :

La structure électronique des solides cristallins repose sur l'hypothèse de la périodicité du cristal par translation du réseau primitif. Que se passe-t-il avec la structure de bande si le cristal n'est plus périodique ? Un solide peut être binaire, ternaire ou quaternaire selon qu'il contient deux, trois ou quatre éléments, ou il peut être un alliage dont la concentration relative de ses constituants peut être modifiée, ce qui rend la symétrie de translation insuffisante et entraîne un désordre essentiel [2].

Les alliages ternaires de la forme AB_xC_{1-x} , où (x) représente la concentration du composé AB et (1-x) celle du composé AC. grâce aux courbes obtenues et par l'ajustement des paramètres

physiques en fonction de la fraction molaire x [3], ces alliages ont été largement utilisés dans la fabrication de dispositifs électroniques et pour diverses applications optoélectroniques.

Dans ce type d'alliage ternaire (AB_xC_{1-x}) la valeur moyenne de sa propriété physique $F(x)$ étant:

$$F(x) = xF_{AC} + (1-x)F_{BC} \quad (\text{III-1})$$

Certaines propriétés suivent la loi de Végard comme le paramètre du réseau donné par [4]:

$$a(x) = xa_{AC} + (1-x)a_{BC} \quad (\text{III-2})$$

Où : a_{AC} est la constante du réseau du composé AC

a_{BC} est la constante du réseau du composé BC

x est la concentration molaire.

D'autres par contre suivent une interpolation quadratique, comme l'énergie électronique. Plusieurs approches théoriques ont été envisagées pour l'étude des propriétés physiques de ces alliages, comme celle développée par Zunger et ses collaborateurs [5] dans le but de déterminer l'origine physique du paramètre de désordre dans le calcul des gaps énergétiques [6].

IV-Details de calcul :

Des corrélations erronées au-delà d'une certaine distance sont clairement introduites par la description des alliages aléatoires par des structures périodiques. Une super cellule très grande est nécessaire pour éviter ce problème. Les calculs de premier principe sont impraticables si une telle cellule est utilisée. Zunger et al. [5] ont trouvé une solution au problème de la grande super cellule en utilisant une approche appelée SQS (Special Quasirandom Structure). Cette approche permet de réduire la taille de la super cellule, ce qui permet d'étudier efficacement de nombreuses propriétés des alliages.

Dans cette partie, nous allons étudier les alliages ternaires formés à base de chalcogénures de Plomb et de Chrome $Pb_{1-x}Cr_xSe$. Afin de réaliser notre étude, ces alliages ont été modélisés pour des compositions choisies par des super cellules cubiques répétées de seize atomes ($2 \times 2 \times 2$). En raison du nombre d'atomes dans la cellule, nous avons adopté les concentrations $x = 0.125$ et 0.25 . Ces alliages ont été étudiés dans la structure NaCl, on a supposé que ces alliages gardent la structure adoptée par les composés binaires parents.

Les calculs sont effectués en utilisant le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) dans la méthode d'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FP LAPW) telle que mise en œuvre dans le paquet WIEN2K. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité en

utilisant l'approximation de gradient généralisée (GGA) dans le paramétrage de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [7]. Le **tableau III.1** montre les rayons muffin tin (RMT) choisis pour maintenir la proximité des sphères et réduire l'espace interstitiel. $RMT \times K_{max} = 7$ (où K_{max} est l'amplitude du plus grand vecteur K dans l'onde plane et RMT est le rayon moyen des sphères de muffin tin) a été utilisé pour le nombre d'ondes planes et l'expansion des fonctions d'onde a été fixé à $l_{max} = 10$ à l'intérieur des sphères de muffin tin, tandis que la densité de charge a été étendue à Fourier jusqu'à $G_{max} = 12 \text{ au}^{-1}$, où G_{max} est le plus grand vecteur dans l'expansion de Fourier. L'énergie de séparation ou appelé aussi l'énergie de coupure été choisie comme -6 Ry , ce qui définit la séparation des états de valence et les états de cœur. Nous avons effectué l'intégration sur les points k spéciaux de la zone de Brillouin par l'utilisation du schéma de Monkhorst et Pack [8,9] de $(12 \times 12 \times 12)$, où l'énergie de convergence était de 10^{-5} Ry .

La configuration électronique des éléments est comme suit :

Pb: Xe($5d^{10}6s^26p^2$)

Se: Ar ($3d^{10}4s^24p^4$)

Mn : Ar ($3d^54s^2$)

Elements	RMT (u.a)
Pb	2.5
Se	2.1
Cr	1.7

Le tableau III.1 : les rayons muffin-tin des matériaux de l'atome PbCrSe.

V - Le matériau hôte PbSe :

V.1-Propriétés structurales :

Le séléniure de plomb (PbSe) est un composé chimique qui appartient à la famille des semiconducteurs VI-IV. Il est constitué d'atomes de plomb (Pb) et de sélénium (Se). Le PbSe est un matériau semi-conducteur à large bande interdite, ce qui signifie qu'il a des propriétés électroniques particulières qui le rendent utile pour diverses applications.

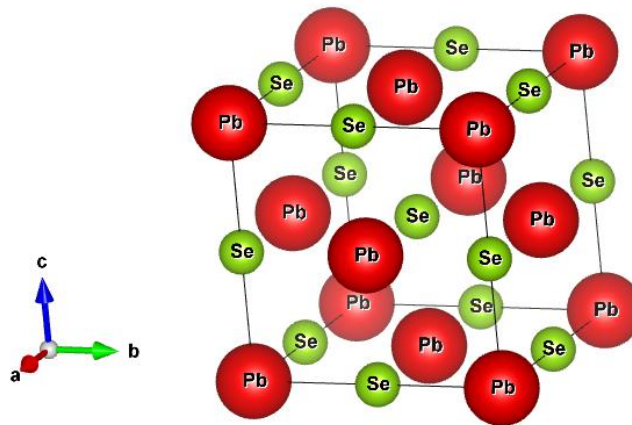
Le PbSe cristallise dans une structure cristalline cubique à faces centrées, appelée structure de type "rocksalt" (sel gemme). Dans cette structure, les atomes de plomb (Pb) occupent l'origine de cube et le sélénium (Se) occupe la position demie l'arrête dans le réseau cristallin

tridimensionnel. Les atomes de plomb et de sélénium alternent régulièrement dans le réseau, formant une matrice solide.

La figure III.1 présente la cellule primitive de PbSe. Afin d'entamer les propriétés physiques de PbSe dopé Cr, il est nécessaire de donner une idée sur le matériau hôte, à cet effet on a optimisé l'énergie en fonction de différentes déformations sur la cellule unitaire.

La valeur du paramètre de maille ainsi que le module de compressibilité de notre binaire est de 6.215 Å et 48.77 GPa, respectivement. Nous constatons que nos valeurs sont en agrément avec les données expérimentales et théoriques trouvés à littérature [10-11].

Le composé binaire PbSe est un matériau ductile d'après le module de compressibilité mais les données disponibles dans la littérature sont rares.



La figure III.1 : la cellule primitive de PbSe.

V.2 - Les propriétés électroniques :

La structure de bande électronique, est un concept fondamental en physique des semi-conducteurs et en théorie des bandes électroniques. Elle décrit la distribution des niveaux d'énergie électronique permis dans un matériau cristallin en fonction de leur vecteur d'onde dans la zone de Brillouin. La bande de structure est cruciale pour comprendre les propriétés électroniques, optiques et les propriétés de transport des matériaux. A cet effet on a tracé la relation de dispersion $E=f(K)$.

On remarque que le PbSe possède un écart au niveau de Fermi au point de haute symétrie L égale 0.374eV qui confirme que ce matériau est un semi-conducteur à gap directe (figure III.2).

La valeur obtenue de gap est surestimée par rapport à la valeur expérimentale (0.17eV [12]) grâce à l'application de l'approche GGA. Le PbSe a une diversité d'applications tel que : il est utilisé dans la fabrication de photodétecteurs infrarouges, les détecteurs de température corporelle à distance, les dispositifs de vision nocturne et les caméras thermiques.

La densité d'états (DOS), "Density of States" en anglais, est une fonction qui décrit le nombre d'états électroniques par unité d'énergie dans un matériau ou un système. En d'autres termes, la DOS indique combien d'états électroniques sont disponibles à différentes énergies dans une bande d'énergie donnée.

La DOS est un concept fondamental en physique des semiconducteurs, en théorie des bandes électroniques et en physique de la matière condensée.

La figure III.3 montre le DOS totale et par atome de Pb et Se, nous remarquons clairement qu'au-dessous de E_f (BV) les orbitales de Se ont des poids énergétiques plus grand que Pb. Ces orbitales constitués principalement par les états p, dans un autre coté une hybridation provient de l'orbitale p-Se et p-Pb réside dans la bande de conduction.

A des énergies très basses, l'état s de Pb influe au DOS totale.

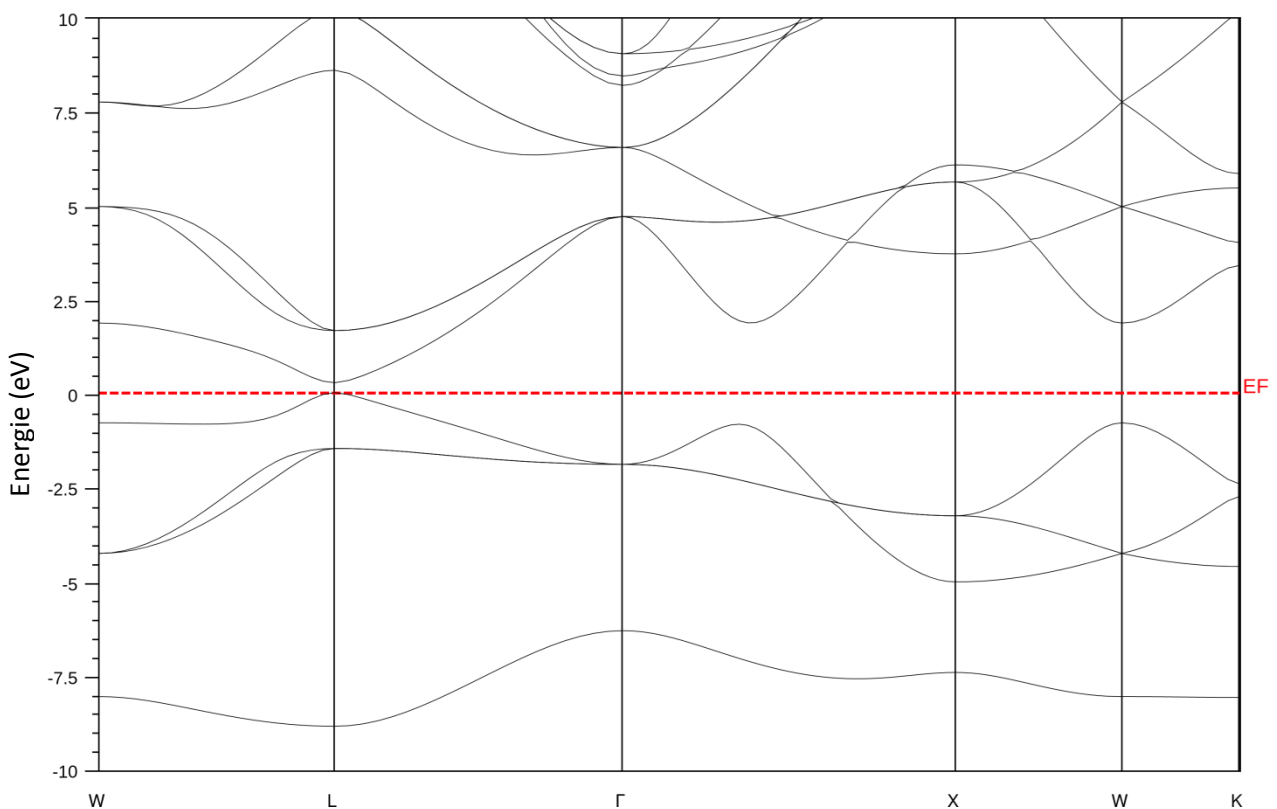


Figure III.2 : structure de bande de PbSe.

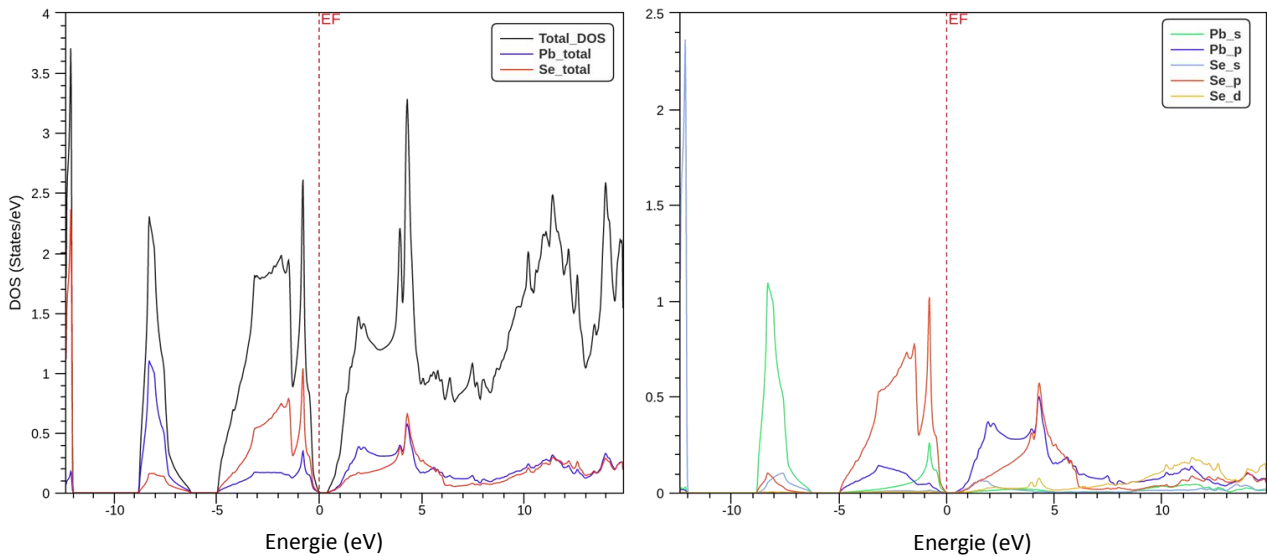


Figure III.3 : La Densité d'état totale et partielle de PbSe.

VI - Le composé PbSe dopé au Cr :

VI.1 - stabilité structurale de PbSe dopé Cr :

Avant l'obtention des propriétés physique et chimique d'un matériau donné, la détermination des propriétés structurales est le premier pas nécessaire. Pour cela et dans le but de déterminer les paramètres d'équilibre du réseau, le module de compressibilité et sa première dérivé, l'énergie totale a été calculée en variant le volume. Les courbes sont tracés et ajustés à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [12] :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad \text{(III-3)}$$

Avec :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right)^{-1/B'} \quad \text{(III-4)}$$

Où : $E(V)$ représente l'énergie de l'état fondamental avec un volume de cellule V .

V_0 est le volume de la cellule unité à une pression nulle.

Le volume V_0 et l'énergie E_0 sont donnés par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$.

Le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V \frac{d^2E}{dV^2} \quad \text{(III-5)}$$

Le module de compressibilité B nous permet de connaître la rigidité du cristal, c'est à dire l'énergie nécessaire pour produire une déformation du cristal ; plus ce module est grand, plus ce cristal est rigide.

B' : La dérivée du module de compressibilité est donnée par :

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad \text{(III-6)}$$

Le semi-conducteur binaire de type IV-VI se cristallise dans la structure NaCl avec un groupe spatial de 225(Fm3m), où l'atome de Pb occupe le sommet du cube et l'atome Se situés au centre du cube. Pour les composés $Pb_{1-x}Cr_xSe$, nous avons utilisé une super cellule de 16 atomes et en remplaçant un atome de Pb aux sites de cations par une atome de Cr, puis la deuxième pour obtenir les fractions suivantes $Pb_{1-x}Cr_xSe$ ($x = 0,125$ et $0,25$). La figure III.4 représente la structure cristalline de nos composés pour $x = 0,125$ et $x = 0,25$. Pour avoir la stabilité thermodynamique de la phase solide des systèmes dopés, nous calculer l'énergie de formation par la relation suivante [13]:

$$E_F = E(\text{dopé}) - E(\text{pur}) + \mu_{Pb} - \mu_{Cr} \quad \text{(III-7)}$$

Avec : E (dopé) : l'énergie totale du PbSe dopé.

E (pur) : l'énergie totale du PbSe pur.

μ_{Pb} : les potentiels chimiques pour l'atome de Pb.

μ_{Cr} : les potentiels chimiques pour l'atome de Cr.

En utilisant cette définition, l'énergie de formation est négative pour toutes les fractions de Cr, ce qui confirme que le PbSe dopé au Cr présente une bonne stabilité structurale. Les énergies de formation calculées sont de -0.183 et -0.176 eV de composés $Pb_{1-x}Cr_xSe$ ($x = 0,125$ et $0,25$) respectivement, illustrent que la formation de composés dans l'état ferromagnétique est favorable (tableau III.2). Afin de déterminer les paramètres d'équilibre à savoir le paramètre du réseau et le module de compressibilité pour chaque concentration donnée, les courbes obtenues (figures III.5) de l'énergie en fonction du volume ont été ajustées à l'équation d'état de Murnaghan [12], afin de déterminer le constante de réseau à l'équilibre (a), le module volumique (B) et sa pression dérivée (B'), les résultats obtenus sont mentionnées dans le tableau III.2. La Figure III.6 montrer la linéarité de la diminution de la constante de réseau avec une fraction croissante du Cr dopé. Cette diminution peut en outre s'expliquer par un début de

formation de la phase secondaire et une diminution de la concentration par défaut. Le remplacement de Pb par atome de Cr influe à la liaison qui provoque une petite distorsion dans la structure cristalline,

Nous comparons cette courbe avec la courbe obtenue par la loi de Végard [4], qui stipule une variation linéaire des paramètres du réseau avec la concentration x pour un alliage $AB_{1-x}C_x$ (Formule III.2). Cependant, cette règle a été observée dans de nombreux composés semi-conducteurs étudiés expérimentalement et théoriquement [14-15]. On peut dire que notre alliage obéisse à la loi de Végard. Ce comportement peut être expliqué par le fait que les paramètres cristallins de composé binaire constitué l'alliages sont très voisins et que le désordre est amoindri pendant la formation de l'alliage.

Les valeurs obtenues du module de compressibilité pour notre alliage est mentionnée dans le tableau III.2, la valeur augmente de 49.47 GPa pour $x=0.125$ au 51.69GPa pour $x=0.25$, ces valeurs expliquent que notre composé devient de plus en plus compressible.

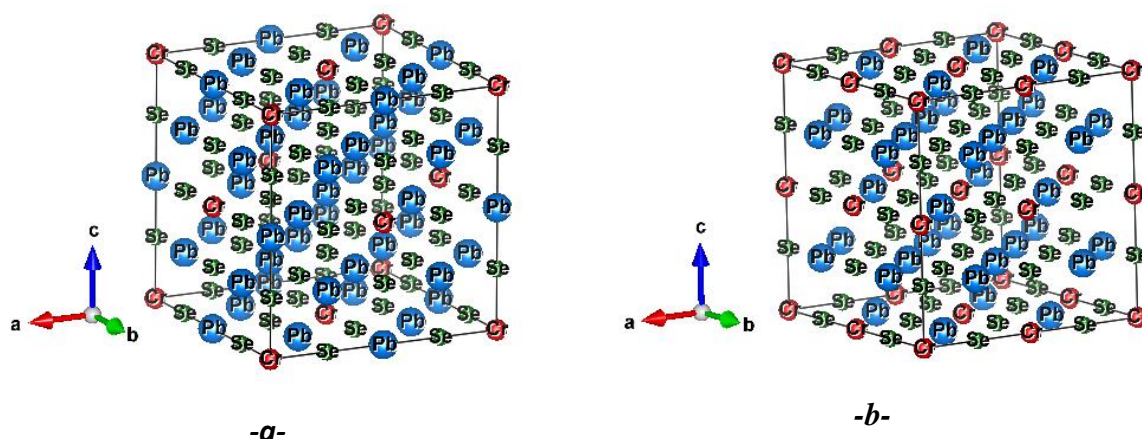


Figure III.4 : la structure cristalline des composés $Pb_{1-x}Cr_xSe$ avec (a : $x=0.125$ et b : $x=0.25$) d'une super cellule de 16 atomes.

$Pb_{1-x}Cr_xSe$	$a(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	B'	$E_F(\text{eV})/\text{atome}$
$x = 0.125$	6.1416	49.47	3.77	-0.183
$x = 0.25$	6.051	51.69	3.38	-0.176

Tableau III.2: Résultats des paramètres structuraux (a : constante de réseau, B : module de compressibilité, B' : la première dérivée du module de compressibilité, E_F : l'énergie de formation pour $Pb_{1-x}Cr_xSe$ pour les deux concentrations.

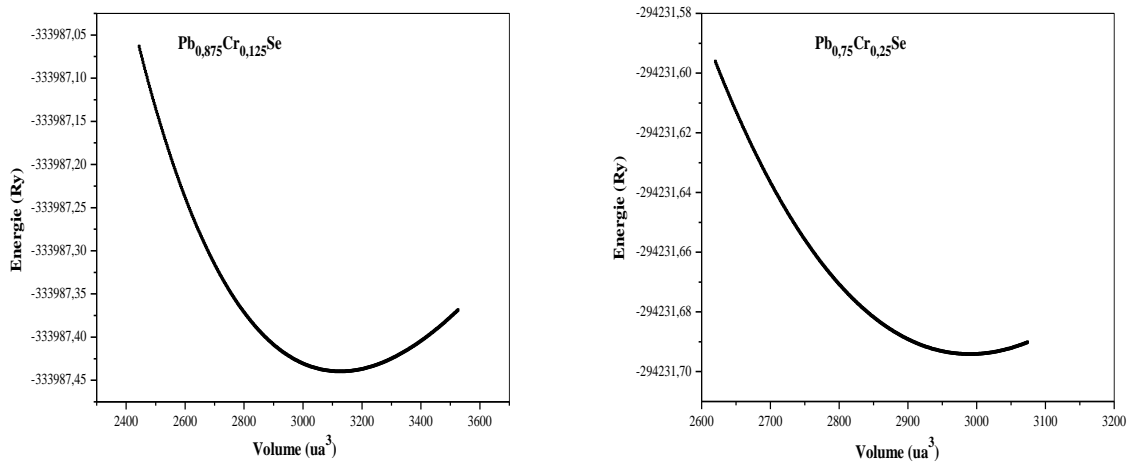


Figure III.5 : l'énergie en fonction du volume $\text{Pb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ avec (a : $x=0.125$ et b : $x=0.25$).

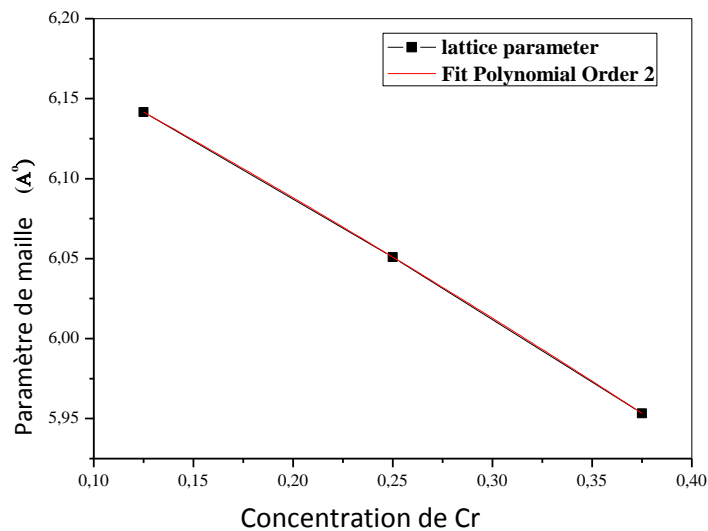


Figure III.6 : la variation de la constante de réseau a en fonction de la concentration x pour $\text{Pb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$.

VI.1.1. L'énergie de formation et de cohésion :

L'énergie de formation d'un matériau est l'énergie nécessaire pour former une mole de ce matériau à partir de ses éléments constitutifs dans leur état le plus stable. Elle est généralement exprimée en joules par mole (J/mol).

L'énergie de formation est une mesure importante de la stabilité d'un matériau. Plus l'énergie de formation est élevée, plus il est difficile de former ce matériau à partir de ses éléments

constitutifs. Les matériaux avec des énergies de formation élevées ont tendance à être plus stables et à avoir des liaisons chimiques plus fortes.

L'énergie de formation est également importante pour la compréhension des réactions chimiques. Si l'énergie de formation d'un produit est plus faible que celle de ses réactifs, la réaction est exothermique, ce qui signifie qu'elle dégage de la chaleur. Si l'énergie de formation du produit est plus élevée que celle des réactifs, la réaction est endothermique, ce qui signifie qu'elle absorbe de la chaleur.

Pour vérifier la stabilité de nos matériaux on a calculé cette quantité (L'énergie de formation) pour ces deux concentrations ($x=0.12$ et 0.25). Les valeurs négatives de l'énergie de formation assurent que les deux composées $\text{Pb}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Se}$ et $\text{Pb}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$ sont thermodynamiquement stable ([tableau III.2](#)).

L'énergie de cohésion ou l'énergie de liaison par atome, est l'énergie totale requise pour séparer tous les atomes d'une substance d'un état lié à un état de référence où les atomes sont infiniment éloignés les uns des autres. En d'autres termes, c'est l'énergie nécessaire pour décomposer une substance en ses atomes constitutifs, en tenant compte de toutes les interactions interatomiques.

L'énergie de cohésion joue un rôle clé dans la stabilité des matériaux. Plus l'énergie de cohésion est élevée, plus les atomes sont fortement liés dans la substance et plus le matériau est stable. Cette énergie est généralement mesurée en électronvolts par atome (eV/atom) ou en joules par mole (J/mol).

VI.2. Les propriétés électroniques :

L'objectif de l'étude des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'il nous donne une idée à propos de la conductivité des porteurs de charge, ils permettent également d'analyser et de comprendre la nature du matériau ainsi les liaisons qui se forment entre les différents atomes ou ions de ce matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états, elles dépendent essentiellement de la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction ainsi que la valeur du gap.

VI.2.1. Structure de bandes :

Afin d'étudier les propriétés électroniques, l'approximation du potentiel GGA-PBE est utilisée avec l'effet de spin polarisé, où nous avons calculé les structures de bandes des deux composés $\text{Pb}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Se}$ et $\text{Pb}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$ en utilisant leurs constantes de réseau d'équilibre le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, comme le montre les [Figure.III.7 \(a, b, c et d\)](#). À partir des figures de la structure de bande des spin minoritaire, on

peut constater que le maximum de bande de valence (VBM) et le minimum de bande de conduction (CBM) se situent au point de symétrie Γ - pour les deux concentrations $x=0.125$ et $x0.25$ (figure III.7(b) et III.7(d) avec couleur bleu) avec des gaps demi métallique ferromagnétique 0.39 et 0.304 eV respectivement, par conséquent, les bande de spin majoritaire à un caractère métallique car elles présentent des chevauchements des bandes au tour de niveau de fermi qui indique que ces deux composé sont des demi-métaux. Dans autre coté on a calculé le gap demi métallique E_{HM} qui joue un rôle crucial dans les applications spintronique et qui est par définition le plus petit écart entre le maximum (minimum) de la bande de valence (conduction) et le niveau de fermi. Les gaps d'énergie calculés sont donnés dans le (tableau III.3).

On remarque que l'insertion de Cr dans la matrice de PbSe change le comportement de ce matériau et par suite change le domaine d'application.

L'augmentation des ions Cr dans le réseau cristallin provoque la croissance d'électrons dans la bande de conduction qui mène à la transition isolant-métal [16,17]. L'ajout de 0,125 de quantité de Cr induit une diminution de la bande interdite (E_{HFM}) de 0,09 eV et une légère augmentation de l'intervalle demi-métallique de 0,01 eV (tableau III.3). Ce chevauchement de l'intervalle est dû à l'augmentation d'interaction d'échange sp-d entre les électrons de bandes et les électrons 3d localisés de l'atome de métal de transition [18,19]

On peut constater un écart dans les spins majoritaires si l'on déplace le niveau de Fermi vers la bande de conduction qui conduit les matériaux à un caractère semi-conducteur. Il s'agit d'une nouvelle classe de matériaux appelés semi-conducteurs sans spin et selon Wang et al. [20] l'utilisation pratique du SGS de type II réalisée par le réglage du niveau de Fermi pour permettre une commutation facile entre les modes électron et trou

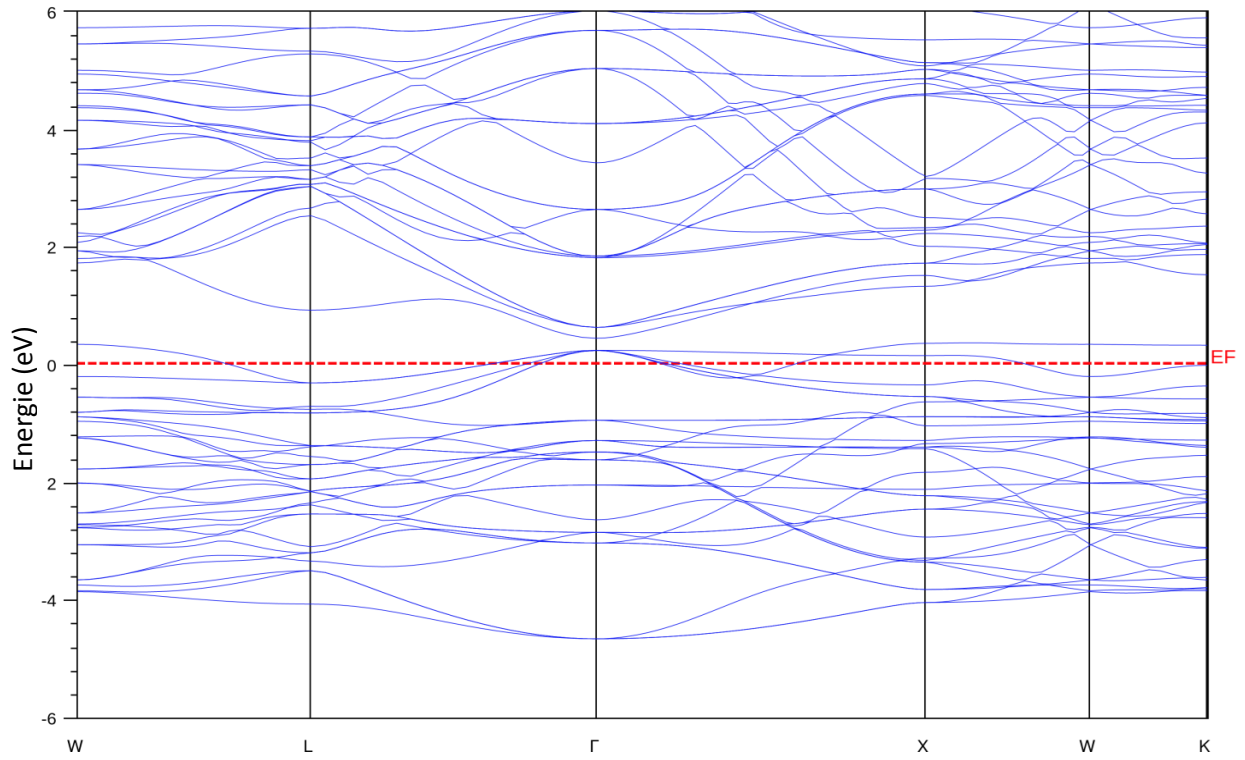


Figure III.7(a) : la structure de bande de spin majoritaire du $\text{Pb}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Se}$.

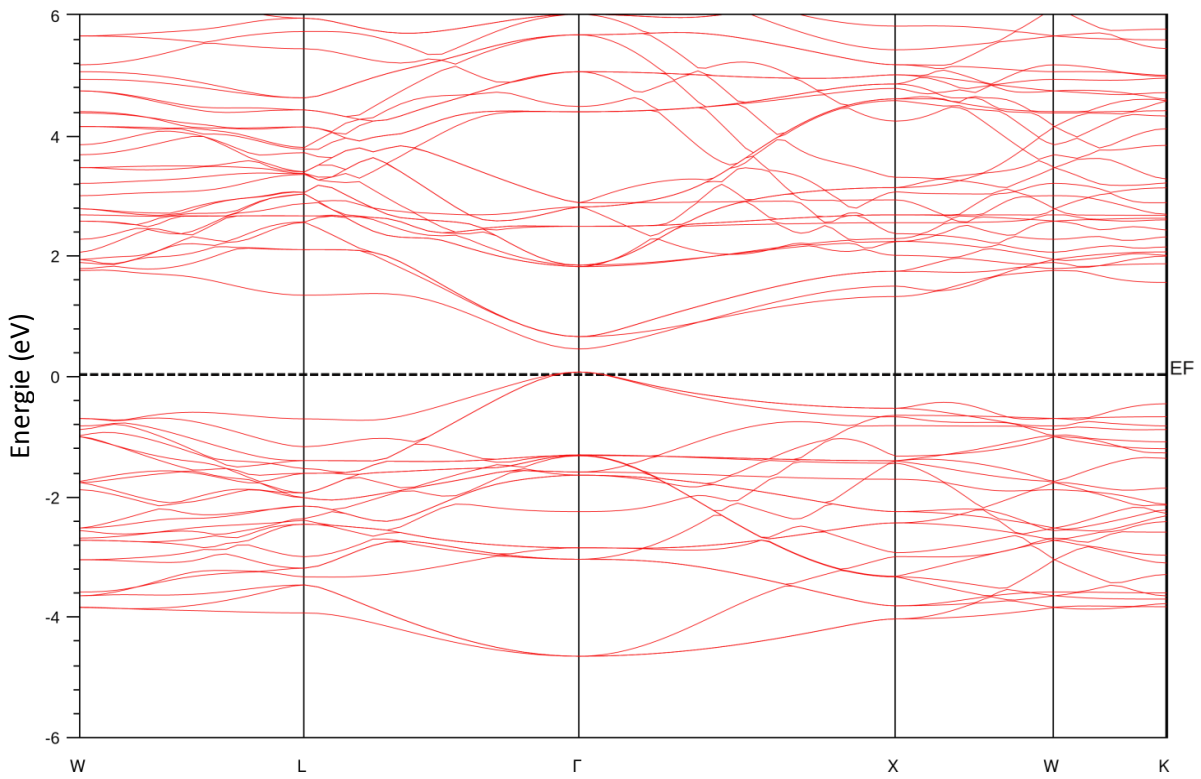


Figure III.7(b) : la structure de bande de spin minoritaire du $\text{Pb}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Se}$.

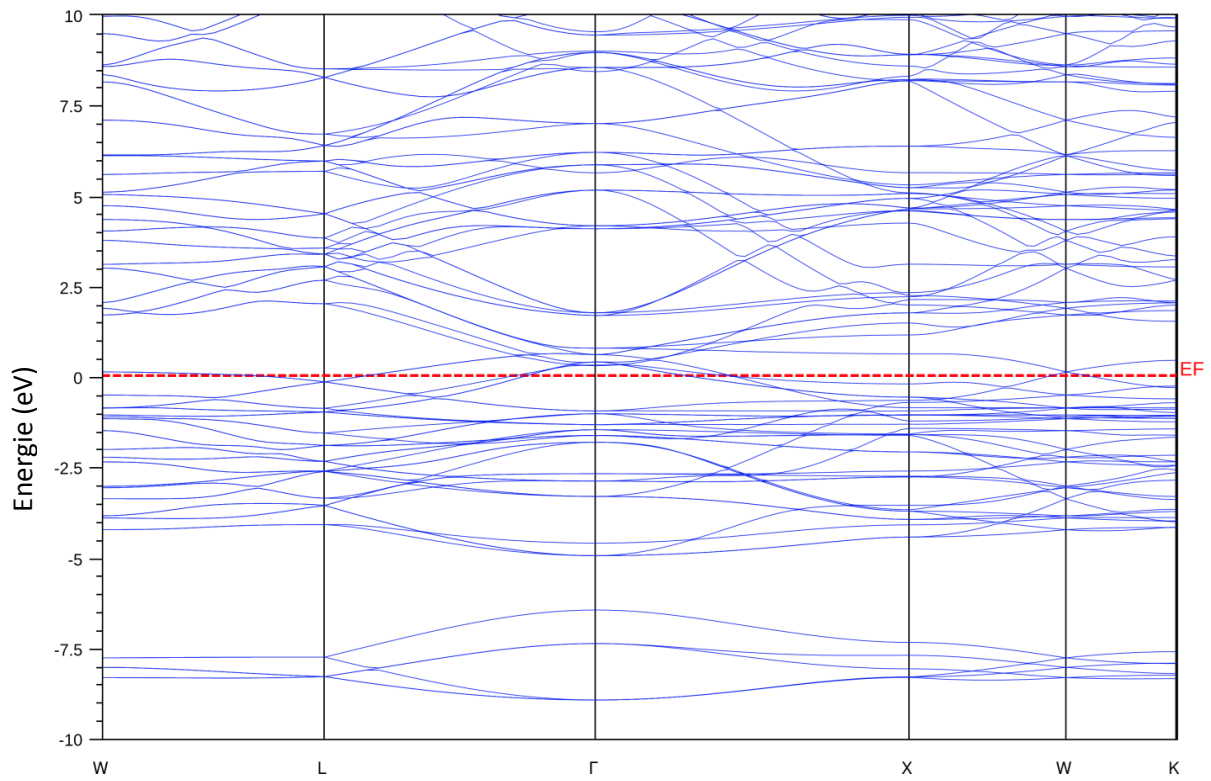


Figure III.7(c) : la structure de bande de spin majoritaire du $\text{Pb}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$.

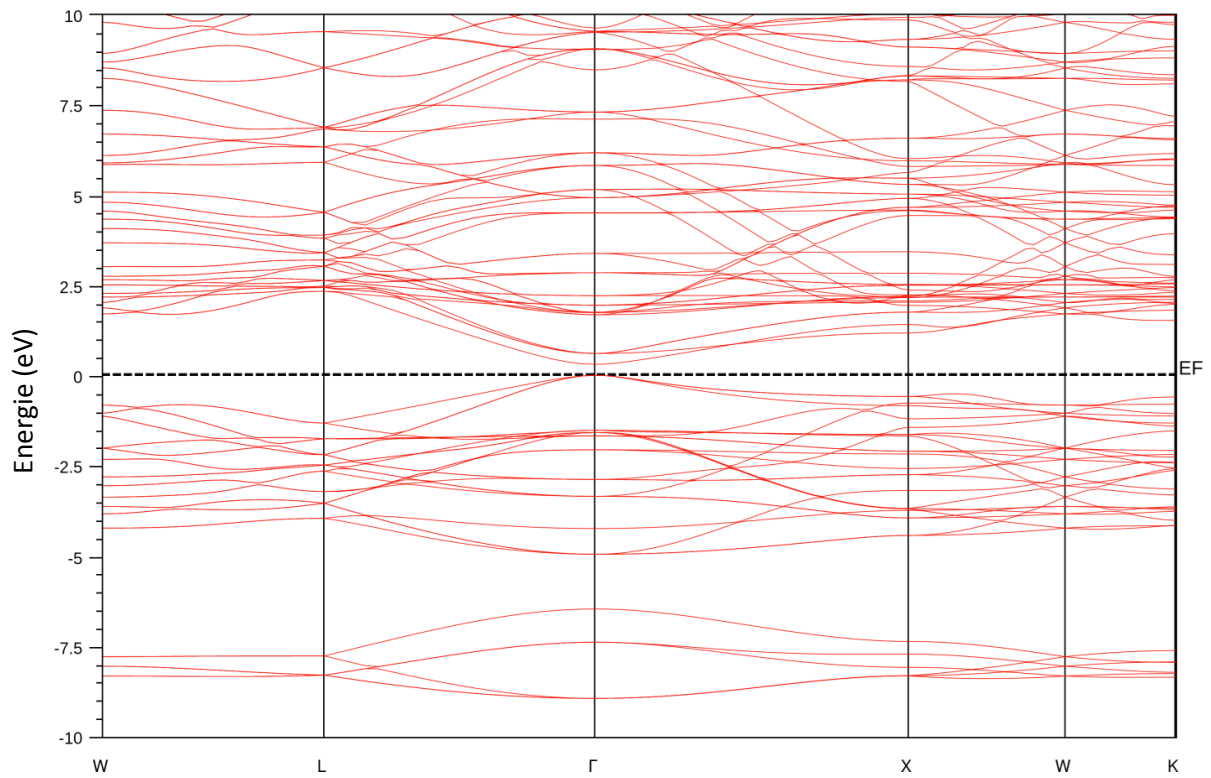


Figure III.7(d) : la structure de bande de spin minoritaire du $\text{Pb}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$.

$Pb_{1-x}Cr_xSe$	$E_{HMF}(eV)$	$E_{HM}(eV)$
$x = 0.125$	0.39	0.07
$x = 0.25$	0.304	0.017

Tableau III.3: le gap demi métallique et le gap demi métallique ferromagnétique pour $Pb_{1-x}Cr_xSe$ pour les deux concentrations.

VI.2.2. Densité d'états électronique :

La densité d'état électronique (DOS), l'une des caractéristiques électroniques les plus essentielles, offre des informations concernant la nature et le comportement électronique du système. De plus, elle permet de déduire la nature des liaisons chimiques existant entre les atomes d'une molécule ou d'un cristal. En analysant les courbes de densités d'états partielles (PDOS), il devient possible de déterminer la prédominance des orbitales électroniques dans chaque plage d'énergie. Afin de mieux comprendre le comportement de ces alliages au voisinage du niveau de Fermi, nous avons entrepris l'étude des densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS) de l'alliage $Pb_{1-x}Cr_xSe$ pour les deux concentrations 0.125 et 0.25.

La Figure III.8 (a, b, c et d) présente les densités d'états totales et partielles pour les états d'orientation du spin (spin-up et spin-down) pour le composé $Pb_{0.875}Cr_{0.125}Se$. Dans le canal de spin-down, les deux flancs de la bande interdite sont principalement constitués d'états 3d des atomes de chrome (Cr) hybridés avec l'état 6p des atomes de plomb (Pb). Les densités d'états autour de l'énergie de Fermi (E_F) se composent principalement d'états Cr-d (Figure III.8 (b)), avec une contribution mineure d'états Se-p. Ces derniers jouent un rôle essentiel en induisant le ferromagnétisme de haute magnétisation (HM) au sein de ces composés.

La diminution de la densité d'états près de E_F dans le canal spin-down est également observable lors de la substitution du chrome (Cr) dans le composé PbSe. L'atome de chrome est entouré d'un environnement tétraédrique, ce qui conduit à la division de ses orbitales d en orbitales t_{2g} et e_g (Figure III.8 (b)).

En raison de la substitution du chrome, l'électron entier dans les états de spin majoritaires Cr-d est généré dans la bande interdite. Les cinq électrons dégénérés de l'atome de Cr dans les états quantiques se divisent en t_{2g} et e_g due au champ cristallin créé par l'environnement

octaédrique de l'atome Se. L'effet de ces deux types d'états symétriques est visualisé dans le TDOS (**Figure III.8 (a)**).

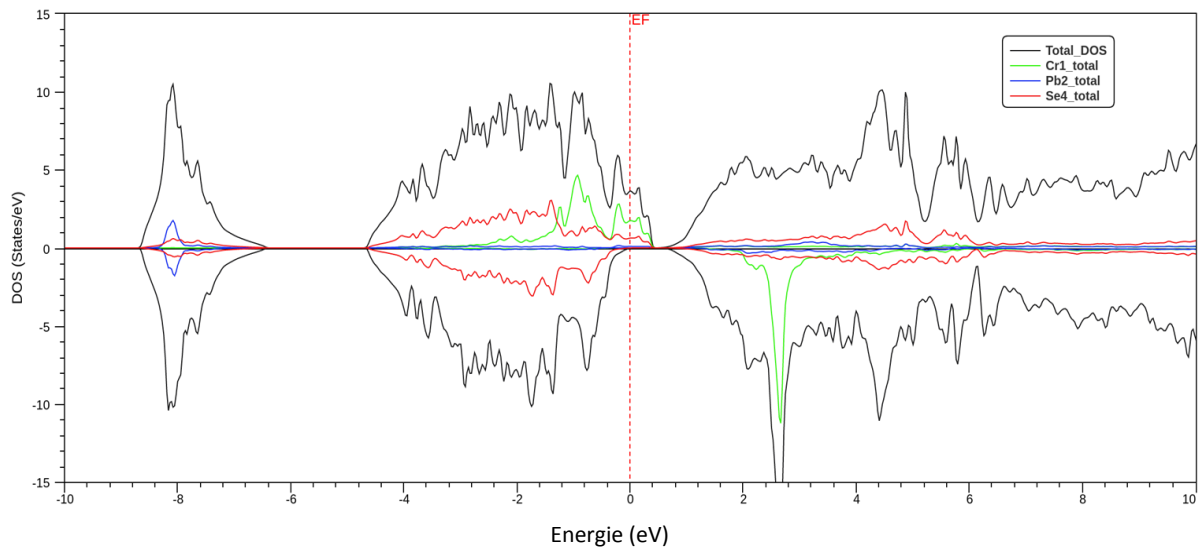


Figure III.8 (a) : la densité d'état totale et partiel du $\text{Pb}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$

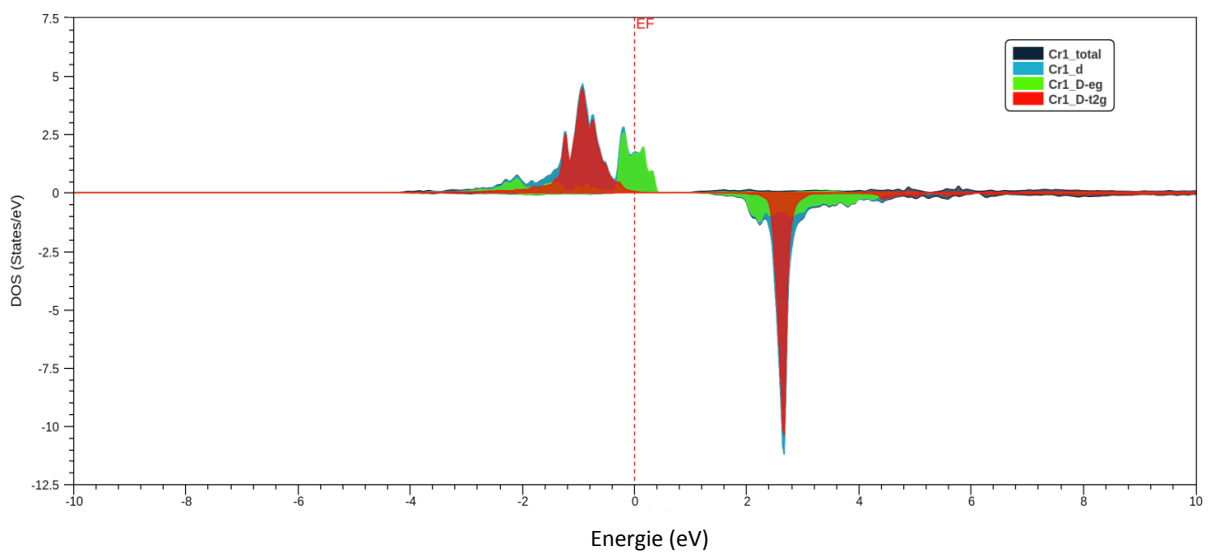


Figure III.8 (b) : la densité d'état partiel du l'atome Cr et les état eg et t2g

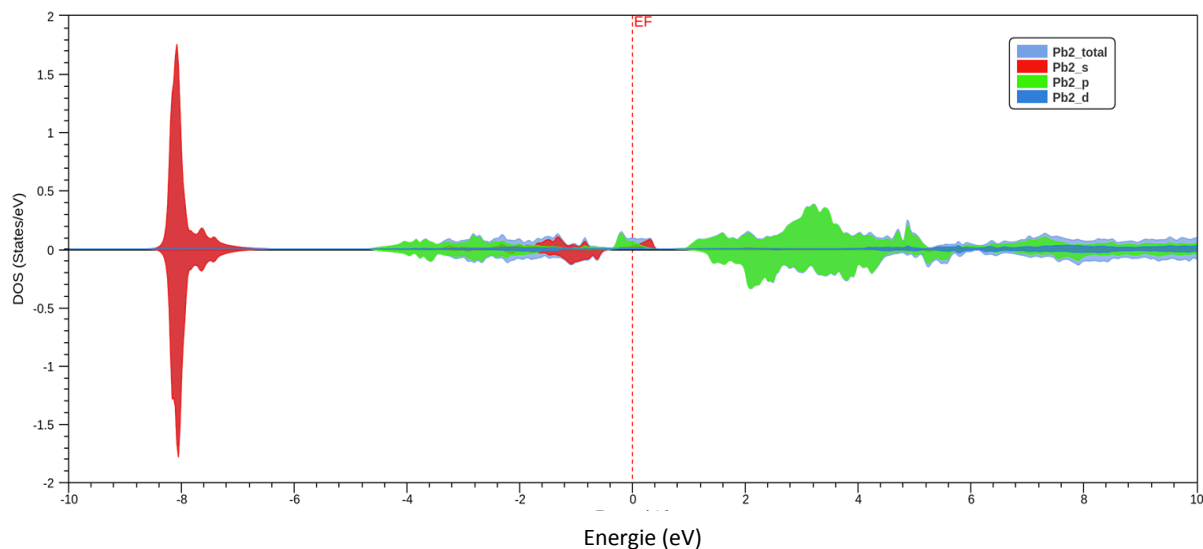


Figure III.8 (c) : la densité d'état partiel du l'atome Pb et les état s,p et d

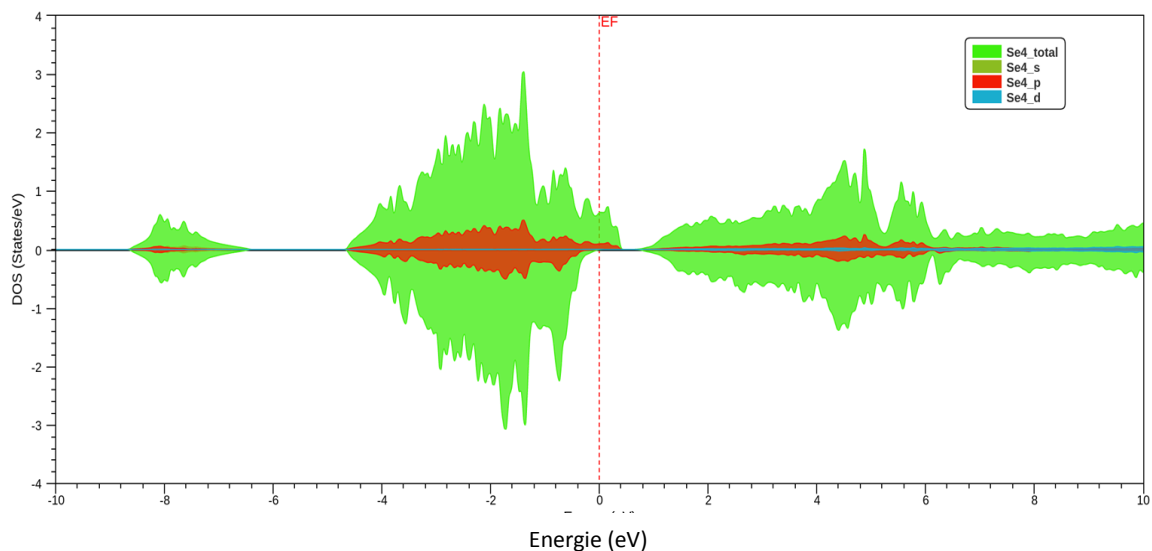


Figure III.8 (d) : la densité d'état partiel du l'atome Se et les état s,p et d

à basse énergie -8 eV, nous observons clairement à la **Figure III.8 (c)**, l'influence des états de l'atome Pb. Pour $\text{Pb}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$, l'analyse du canal minoritaire du DOS, informé que le t_{2g} et e_g contribuer complètement en bande de conduction que la bande de valence.

Figure III.9 (a) montre le DOS totale et par atome qui nous indique qu'il existe un poids de DOS au niveau de Fermi pour les spins majoritaires et par conséquent le caractère métallique. Une lacune à été observé pour les spins minoritaires qui mène le matériau à un comportement demi métallique.

Nous observons sur la **Figure III.9 (b) et (c)** que l'état s de Pb est probablement ne joue pas de rôle autour de l'énergie de Fermi car ils sont séparés par d'autres états par un fossé énergétique d'environ 4eV, alors que les orbitales p–Se et p–Pb résider dans les bandes de conduction et de valence autour de niveau de Fermi, respectivement.

Lorsque l'élément d'impureté Cr est incorporé dans la matrice PbSe, cela produit un changement significatif a la matrice DOS. Les états 3d de Cr et 6p de Pb sont situés dans la bande interdite de spin-up **Figure III.9 (b) et (c)**. Le poids spectral DOS est relativement faible mais non négligeable. Les états 6s de Se sont situés dans le bas énergie de la bande de valence. Par contre, les états 4p sont situés près du niveau de Fermi dans la bande de valence et quasiment symétrique pour les deux canaux, cette situation est constatée pour les deux concentrations **Figure III.9 (d)**.

Ce comportement change dans la bande de conduction où on observe que les états 6p du Pb ont disparu pour la concentration 0,25 en raison de l'augmentation d'impuretés magnétique dans la matrice, qui influencent directement dans le canal minoritaire où l'écart se creuse (**Figure III.9 (a)**).

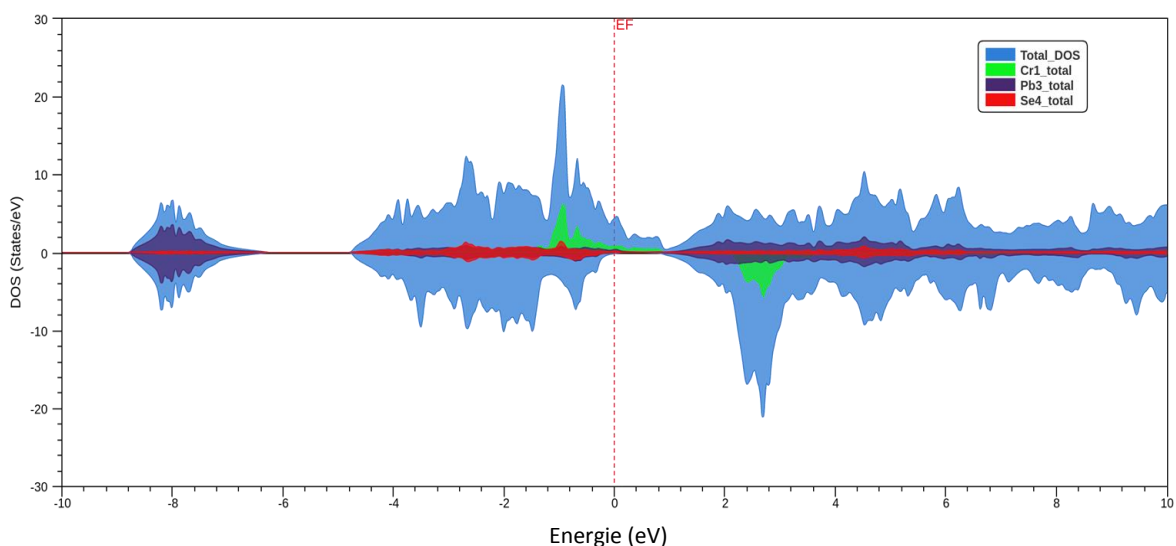


Figure III.9 (a) : la densité d'état totale et partiel du $\text{Pb}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$

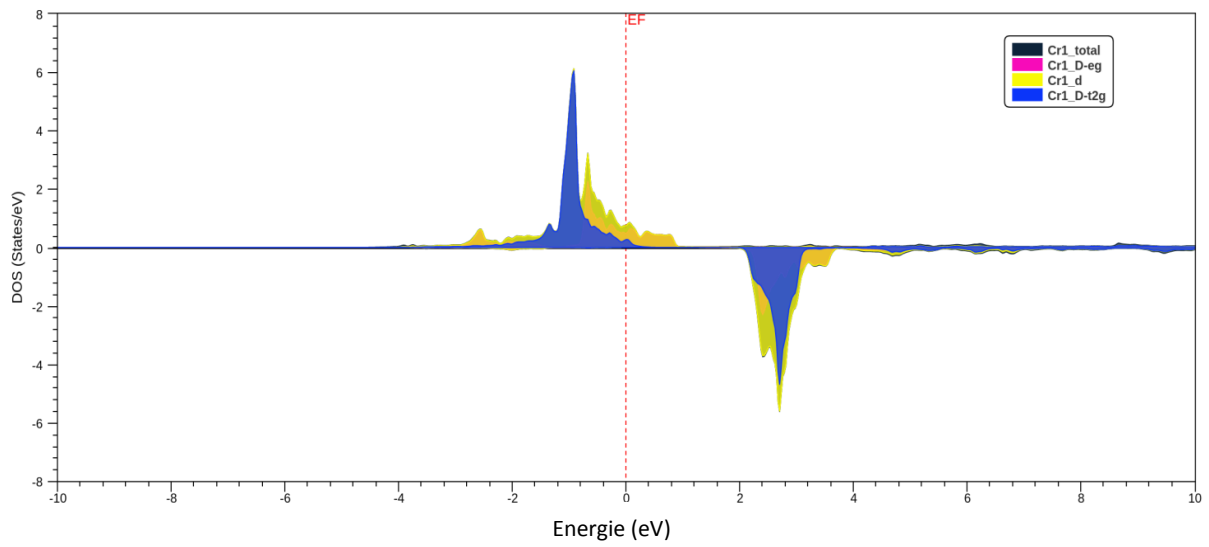


Figure III.9 (b) : la densité d'état partiel du l'atome Cr et les état eg et t2g

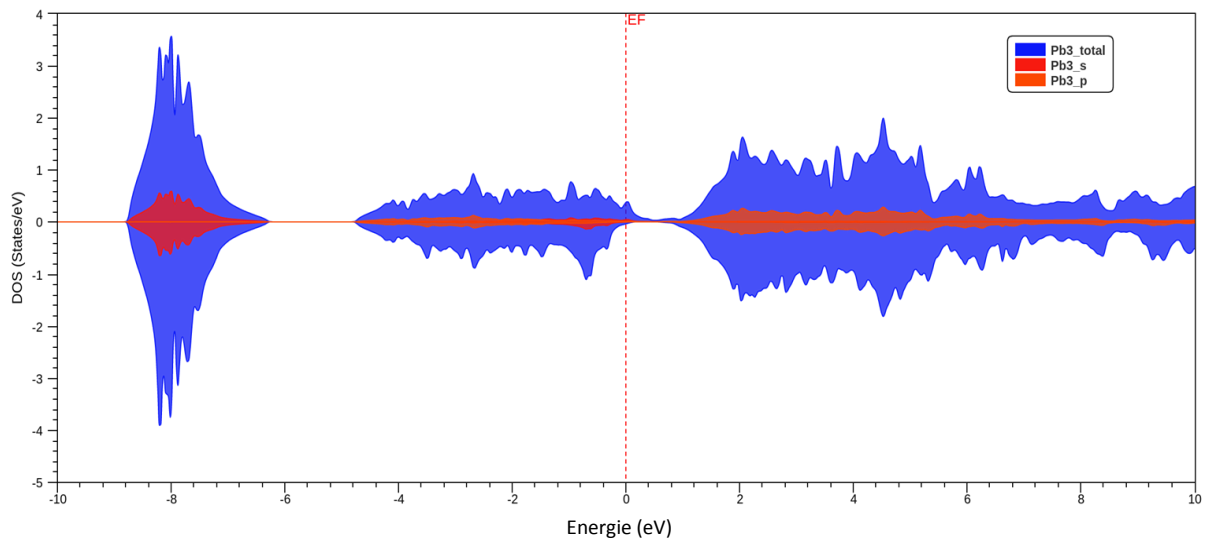


Figure III.9 (c) : la densité d'état partiel du l'atome Pb et les état s et p

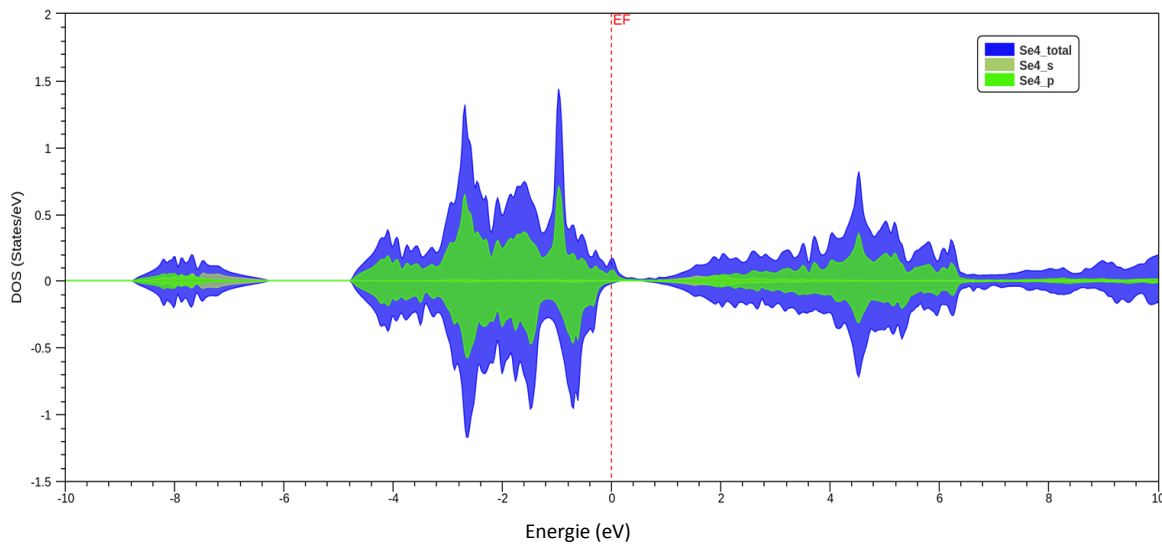


Figure III.9 (d) : la densité d'état partiel du l'atome Se et les état s et p

VI.2.3. Gap de Spin :

Pour introduire un espace de spin ou une énergie de retournement de spin, tel que défini ci-dessous (**Figure III.10**), nous examinons des processus dans lesquels seule la somme totale des spins du système est modifiée, tout en maintenant constant le nombre de particules. Les définitions en termes d'ajout ou de suppression d'énergie des particules ne peuvent pas être appliquées ici, car ces processus impliquent également un changement de charge, ce qui n'est pas l'objectif de la description de l'espace de spin. Autrement dit, le changement des nombres quantiques associés à une inversion de spin est de 1 pour le spin et de 0 pour la charge. Il est important de noter qu'il s'agit d'une excitation énergétique, où l'excitation se produit en maintenant constant le nombre de particules tout en modifiant le spin total d'une unité. Cette distinction majeure par rapport à la section précédente engendre toutes les autres différences qui en découlent.

Premièrement, nous définissons l'énergie de **spin up-flip** et l'énergie de **spin down-flip** en termes d'énergies à plusieurs corps comme suit :

$$E^{sf+}(N) = E(N, S + 1) - E(N, S) \quad (\text{III-8})$$

$$E^{sf-}(N) = E(N, S - 1) - E(N, S) \quad (\text{III-9})$$

Ici $E(N, S)$ est l'énergie la plus basse dans le spin- S des N particules sous-espace, où S est la valeur propre de la composante z de Spin totale, et nous avons supposé que le spin up et down sont de bons nombres quantiques.

Conceptuellement, les différences $E^{sf+}(N)$ et $E^{sf-}(N)$ sont similaires aux concepts d'affinité et d'énergie d'ionisation.

Cependant, les affinités et les énergies d'ionisation sont toujours définies avec la plus petite valeur (de N) comme premier terme dans les différences, alors que les énergies de spin-flip sont classiquement définies comme l'état final moins l'état initial, c'est-à-dire que les deux énergies de spin-flip mesurent un coût énergétique. Par conséquent, down flip est la contrepartie en spin de l'énergie d'ionisation, tandis que up-flip est la contrepartie du spin au moins l'affinité électronique

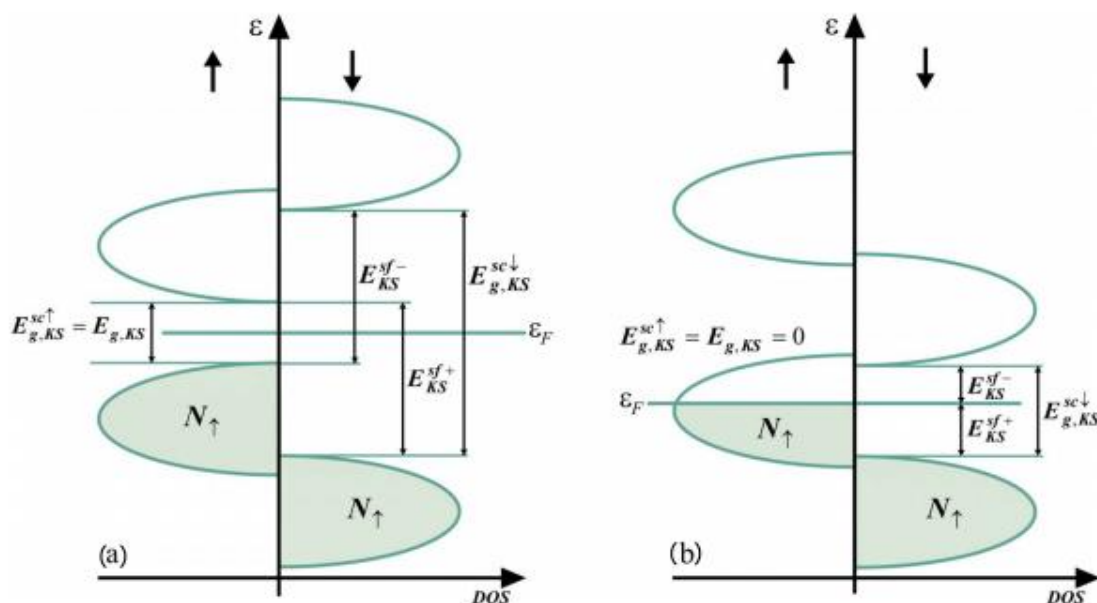


Figure III.10 (a) : densité d'états d'une particule unique (KS) résolue d'un isolant polarisé en spin. Deux énergies de spin-flip et deux gap de conservation de spin peuvent être définies. **(b)** le ferromagnétique semi-métallique est un cas particulier dans lequel l'écart dans un canal de spin, c'est-à-dire le spin up est nul. Dans ce cas, il n'y a qu'un seul gap conservant le spin, égale à la somme des deux énergies de retournement de spin, ($E_s = E^{sf-} + E^{sf+}$) [21].

La dureté chimique est la moitié de la différence entre le potentiel d'ionisation et l'électronégativité d'un atome. Mathématiquement, cela se note comme : $\chi_s = (E^{sf-} - E^{sf+})/2$

La dureté chimique mesure la réactivité d'un système chimique et son incapacité à subir des changements drastiques. Les composés durs (avec une grande dureté) ont tendance à réagir avec d'autres composés durs, tandis que les composés mous (avec une faible dureté) ont tendance à réagir avec d'autres composés mous.

Le tableau **Tableau III.4**, résume les différentes quantités, on a trouvé que l'écart spin-flip E^{sf+} (E^{sf-}) est de 0,39 (0,215) et 0,398 (-0,077 eV) pour les deux concentrations 0.125 et 0.25, respectivement. Ces valeurs indiquées aux transitions intrabandes à travers le pseudogap et les transitions interbandes à travers l'espace de spin. Depuis, l'électronégativité de spin χ est inférieure à l'unité ; on remarque que le down flip est énergétiquement moins coûteux que flip spin-up.

Le détail théorique ainsi que les différentes équations utilisées pour trouver cette quantité physique est trouvé dans la référence [21].

$Pb_{1-x}Cr_xSe$	$E^{sf+} = E_c^\uparrow - E_v^\downarrow$	$E^{sf-} = E_c^\downarrow - E_v^\uparrow$	E_s	$\chi^s = (E^{sf-} - E^{sf+})/2$
$x = 0.125$	0.39	0.215	0.605	-0.0875
$x = 0.25$	0.398	-0.077	0.32	-0.237

Tableau III.4: le gap spin-flip E_{set} le spin électronique χ pour $Pb_{1-x}Cr_xSe$ ($x=0.125$ et 0.25).

VI.3. Propriétés magnétiques :

Généralement, le magnétisme des composés magnétiques à base de Cr est initialement corrélé à la structure cristalline. C'est-à-dire que les modifications de constantes de réseau attribuent fortement les interactions magnétiques entre les ions. Selon la base du modèle d'Heisenberg [22] qui décrit les diverses structures magnétiques.

Les calculs des propriétés magnétiques ont été effectués afin de prédire la nature magnétique et de calculer le moment magnétique total, interstitiel et le moment magnétique pour chaque atome correspondant à notre composé. Pour les résultats sur notre alliage. Nous avons utilisé l'approximation PBE-GGA qui s'est avérée suffisante pour décrire les mécanismes physiques, liés aux échanges et corrélations électroniques pour les métaux de transitions, les moments magnétiques totaux et partiels (en magnéton de Bohr μ_B) pour les deux concentrations sont répertoriés dans le **tableau III.5**.

On remarque que le couplage dans nos composés est ferromagnétique car le type de l'interaction magnétique est une interaction d'échange entre l'ion Cr^{+3} de spin $3d^5$ et le plus proche voisin. En effet, le magnétisme est dû à l'apparition du moment magnétique partiel des atomes de Chrome.

Le moment magnétique de l'atome de Chrome pour les deux concentrations reste autour de $\approx 3\mu_B$, ce qui est presque égale au moment magnétique totale.

Lorsque vous introduisez des impuretés magnétiques dans un matériau cristallin, tel qu'un cristal ionique, les électrons des impuretés peuvent interagir avec les électrons du matériau hôte, entraînant des modifications dans les niveaux d'énergie et les orbitales des électrons. Ce phénomène peut être expliqué en termes de symétrie cristalline et de théorie de champ cristallin. Les orbitales 3d sont souvent associées aux métaux de transition et se trouvent dans les ions de ces métaux. Lorsque vous introduisez une impureté magnétique dans un site cationique d'un cristal, les orbitales 3d de cette impureté peuvent interagir avec les orbitales des ions hôtes du cristal. Cette interaction dépend de la géométrie de coordination de l'impureté et de la symétrie cristalline environnante.

Dans certains cas, en raison de la symétrie cristalline particulière du matériau hôte, les orbitales 3d de l'impureté peuvent se diviser en deux groupes d'orbitales distincts : les états t_{2g} (triplement dégénérés) et les états e_g (doublement dégénérés). Ces états t_{2g} et e_g se forment en raison de l'effet de champ cristallin induit par l'arrangement des ions hôtes autour de l'impureté. Les états t_{2g} sont généralement de plus basse énergie que les états e_g en raison de leur symétrie, et les électrons ont tendance à occuper d'abord les états t_{2g} avant les états e_g en accord avec le principe d'Aufbau. Cette division des niveaux d'énergie dans les orbitales 3d de l'impureté magnétique peut avoir des conséquences importantes sur les propriétés magnétiques et électroniques du matériau, notamment sur son comportement magnétique et sa conductivité électrique.

En résumé, lors de l'introduction d'impuretés magnétiques dans un site cationique d'un matériau cristallin, les orbitales 3d de l'impureté peuvent se diviser en des états t_{2g} triplement dégénérés et des états e_g doublement dégénérés en raison de l'interaction avec les ions hôtes et de la symétrie cristalline du matériau. Cette division des niveaux d'énergie a un impact sur les propriétés électroniques et magnétiques du matériau.

Les atomes Pb et Se montrent une très faible contribution au moment magnétique total, des valeurs presque négligeables, ce qui prouve que le composé PbSe est un semi-conducteur. Les principales contributions au moment magnétique total proviennent de l'atome de Cr, où son moment magnétique est de $3.129 \mu_B$ et $3.185 \mu_B$ pour $x = 0.125$ et 0.25 respectivement.

Les valeurs négatives du moment magnétique des atomes Pb et Se réduisent le moment magnétique total et confirme qu'ils sont alignés antiparallèlement aux cations de Cr. La nature ferromagnétique du $Pb_{1-x}Cr_xSe$ est essentiellement due aux atomes de Chrome qui est la principale source d'aimantation dans ce composé due à ses orbitales Cr-3d non remplies. La

valeur entière du moment magnétique du composé ferromagnétique affirme sa nature demi-métallique et sa possibilité d'être exploités dans le domaine de la spintronique.

Dans les composés magnétiques, l'interaction par laquelle les moments magnétiques atomiques partiels essaient de s'aligner mutuellement est appelée l'interaction d'échange. Cette interaction est un concept fondamental en physique de la matière condensée et est responsable de la ferromagnétisme, de l'antiferromagnétisme et d'autres phénomènes magnétiques observés dans divers matériaux [23], Si les moments magnétiques s'alignent de manière parallèle, le matériau est ferromagnétique ; si les moments magnétiques aligner de manière antiparallèle, le matériau est antiferromagnétique.

D'après les recherches bibliographiques, aucune étude théorique ou expérimentale n'exprime le moment magnétique ou la phase magnétique de notre composé. Donc, nos résultats magnétiques sont des portes ouvertes pour des études futures dans le domaine théoriques ou expérimentales.

Utilisons l'approche du champ moyen qui consiste à remplacer l'opérateur de spin par sa valeur moyenne proportionnelle à l'aimantation dans l'Hamiltonien de Kondo [24], nous pouvons exprimer les constantes d'échange $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ en fonction du spin aux bords de la bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction. Ces constantes sont déterminées par la relation III.10 : [25-26] :

$$N_{0\alpha} = \frac{\Delta E_C}{x} \quad \text{Et} \quad N_{0\beta} = \frac{\Delta E_V}{x} \quad \text{(III-10)}$$

Avec : $\Delta E_C = E_C^\downarrow - E_C^\uparrow$ est la variation entre les énergies des spins minoritaires et majoritaires de la bande de conduction

$\Delta E_V = E_V^\downarrow - E_V^\uparrow$ est la variation entre les énergies des spins minoritaires et majoritaires de la bande de valence au point de haute symétrie Γ

x est la concentration du Chrome

D'après le **tableau III.6**, le dédoublement de la bande de valence est antiferromagnétique car sa valeur est négative, d'autre part la bande de conduction est ferromagnétique car sa valeur est positive.

Sur le diagramme des **figures III.8(b)** et **III.9(b)**, de la densité d'état pour les spins résolus t_{2g} et e_g pour la configuration ferromagnétique, le pic apparaitre pour $x=0.125$ et l'existence de deux séparations différentes pour $x=0.25$ sont caractérisées par un état localisé ou lié à l'impureté magnétique du caractère 3d du Cr.

Le fractionnement ΔE_V est une division entre la bande de valence de spin down et l'état de spin localisé qui correspond à la constante d'échange $N_{0\beta}$ fortement antiferromagnétique (valeur

négative). Nous déclarons ici que L'effet de taille finie dans les matériaux peut en effet avoir un impact significatif sur la structure électronique, notamment sur les bandes d'énergie. Lorsque la taille d'un matériau devient comparable à la longueur d'onde des électrons (effet de taille finie), plusieurs phénomènes se produisent, dont l'élargissement des bandes 3d des métaux de transition est un exemple. Lorsque la taille du matériau diminue, les interactions entre les électrons dans les atomes de surface et les électrons voisins deviennent plus importantes en raison de la proximité accrue. Cela peut entraîner un chevauchement plus important des états électroniques, y compris les états 3d des métaux de transition, avec les états de la bande de valence. L'effet de chevauchement accru des orbitales électroniques peut conduire à une plus grande dispersion des niveaux d'énergie, ce qui se traduit par une augmentation de la largeur des bandes d'énergie. Cette élargissement des bandes électroniques peut avoir des conséquences sur les propriétés électroniques, optiques et de transport du matériau.

$Pb_{1-x}Cr_xSe$	M_{tot}	M_{Cr}	M_{Pb}	M_{Se}	M_{Inter}
$x = 0.125$	4.0148	3.129	0.0025	-0.042	1.047
$x = 0.25$	8.026	3.185	-0.0045	0.078	1.048

Tableau III.5 : Les moments magnétiques totales et partielles (en μ_B) pour $Pb_{1-x}Cr_xSe$

$Pb_{1-x}Cr_xSe$	$\Delta E_C = E_C^{\downarrow} - E_C^{\uparrow}$	$\Delta E_V = E_V^{\downarrow} - E_V^{\uparrow}$	$N_0\alpha$	$N_0\beta$
$x = 0.125$	0.21562	-0.17417	0.5513	-0.4453
$x = 0.25$	-0.076	-0.39827	-0.193	1.00

Tableau III.6: Les paramètres de conduction et les constantes d'échanges pour $Pb_{1-x}Cr_xSe$ ($x=0.125$ et 0.25)

VI.4. Propriétés thermoélectriques :

VI.4.1. Introduction :

Les considérations liées à l'énergie n'ont jamais été aussi prépondérantes. Le changement climatique se manifeste de manière indéniable, tandis que le coût des ressources fossiles atteint des sommets. Il devient donc impératif de découvrir de nouvelles sources d'énergie qui n'affectent pas notre climat et qui puissent répondre à la crise énergétique. De nombreuses options sont en cours d'examen ou de développement.

Parmi ces nouvelles approches de génération d'électricité, la thermoélectricité émerge comme une alternative. Son concept est élémentaire : un matériau convertit directement la chaleur en électricité et vice versa. Ces applications englobent le refroidissement et la production d'électricité à partir de sources de chaleur résiduelle. Cependant, les modules thermoélectriques affichent actuellement des rendements modestes, et leurs coûts élevés restreignent leur utilisation à grande échelle.

La performance thermoélectrique d'un matériau est évaluée à travers un paramètre de qualité, appelé figure de mérite ($ZT = \sigma S^2 T / \kappa$), qui intègre trois grandeurs physiques : le coefficient de Seebeck (S), la conductivité électrique (σ) et la conductivité thermique (κ). Le coefficient de Seebeck mesure la génération de volts par degré de variation de température. La conductivité électrique détermine la capacité d'un matériau à conduire l'électricité, tandis que la conductivité thermique évalue son aptitude à transmettre la chaleur.

Pour étudier les propriétés de transport de notre alliage dopé, nous utilisons le code BoltzTrap[27], implémenté dans le logiciel Wien2k, qui offre la possibilité de calculer les coefficients de transport semi-classiques en se servant d'expansions de Fourier pour résoudre les équations de Boltzmann. Pour assurer une convergence satisfaisante, nous employons un grand nombre de points k . Dans le contexte actuel, nous calculons les propriétés thermoélectriques sur une plage de température allant de 50 à 800 K.

VI.4.2. Résultats:

Les figures III.11, III.12, III.13 et III.14 représentent la variation du coefficient de Seebeck, la conductivité électrique, le facteur de puissance, et le facteur de Mérite en fonction du potentiel chimique pour les trois températures pour les deux concentrations ($x=0.125$ et 0.25) respectivement. Le temps de relaxation est de : $\tau=10^{-14}$ s.

VI.4.2.1. Le coefficient de Seebeck :

Le coefficient de Seebeck, souvent appelé « pouvoir thermoélectrique » (en anglais thermo power), est le rapport entre le potentiel électrique et le potentiel thermique et est fourni par la formule suivante :

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (\text{III.11})$$

Il est exprimé en $\mu\text{V/K}$. Une valeur positive indique un type-p ou les porteurs sont les trous, tandis qu'une valeur négative indique un type -n et les porteurs sont les électrons.

Le coefficient de Seebeck est dérivé de la conductivité électrique, et chaque matériau est défini par un coefficient de Seebeck. Pour les métaux, le coefficient de Seebeck est présenté de

seulement quelque $\mu\text{V/K}$, contrairement aux semi-conducteurs et grâce à leurs faibles conductivités électriques, son coefficient de Seebeck est un peu plus significatif.

L'effet Seebeck à été remarqué pour la première fois par le physicien Allemand Thomas Johann Seebeck en 1821. C'est l'apparition d'un courant électrique chaque fois qu'un transfert de chaleur se produit à l'intersection de deux conducteurs ou semi-conducteurs de types différents [28-29]. La relation entre le champ électrique et le gradient de température est donné par :

$$E = S_{AB} \nabla_r T \quad (\text{III.12})$$

Où : S_{AB} est la différence des coefficients de Seebeck des deux matériaux

E le champ électrique induit par le gradient de température $\nabla_r T$.

L'évolution du coefficient de Seebeck en fonction du potentiel chimique pour un choix de trois températures 300, 500 et 700 K est illustré sur la figure III.11(a) pour la concentration 0.125, cette figure montre que le coefficient de Seebeck a des valeurs significatives dans les régions des énergies négatives et positives, Ce qui implique que les deux porteurs de charges (les électrons et les trous) sont responsables au transport thermique.

On remarque une connexion pour les faibles valeurs du potentiel chimique et des valeurs grandes de l'énergie thermoélectrique. Il existe deux pics, le premier pic se trouve à une énergie 0.017 eV qui correspond une valeur de $7.125 \times 10^{-4} \text{ V/K}$ pour la température 300K, ce pic diminue à une valeur de $4.64 \times 10^{-4} \text{ V/K}$ pour la température 500K, nous constatons que cette diminution en raison de l'augmentation de l'énergie thermique. Le deuxième pic est localisé à l'énergie 0.023eV, c'est un pic négatif avec une valeur de $-6.09 \times 10^{-4} \text{ V/K}$. L'augmentation de la température rampe ce pic à $-3.89 \times 10^{-4} \text{ V/K}$.

La situation pour la concentration 0.25 est presque similaire mais avec des valeurs de S différentes.

L'analyse de la figure III.11(b), montre qu'il y a deux pics. Le premier pic à la même énergie que la concentration 0.125 sauf que leur valeur est moine que la première (une valeur de $5.75 \times 10^{-4} \text{ V/K}$ a été enregistré à 300K).

L'accroissement de la concentration d'ions de chrome dans le PbSe entraîne une réduction du coefficient de Seebeck, ce qui rend le matériau moins efficace pour les applications thermoélectriques.

Le total de coefficient de Seebeck S est donné par la relation suivante : $S = \frac{\sigma^\uparrow S^\uparrow + \sigma^\downarrow S^\downarrow}{\sigma^\uparrow + \sigma^\downarrow}$

Où σ^\uparrow (σ^\downarrow) représente la conductivité des spins majoritaires (minoritaires) et S^\uparrow (S^\downarrow) est le coefficient de Seebeck pour les spins majoritaires (minoritaires), respectivement.

Le total de coefficient de Seebeck reste positif ce qui indique que les trous sont les porteurs majoritaires, cela recommande qu'il s'agisse d'un matériau de type P.

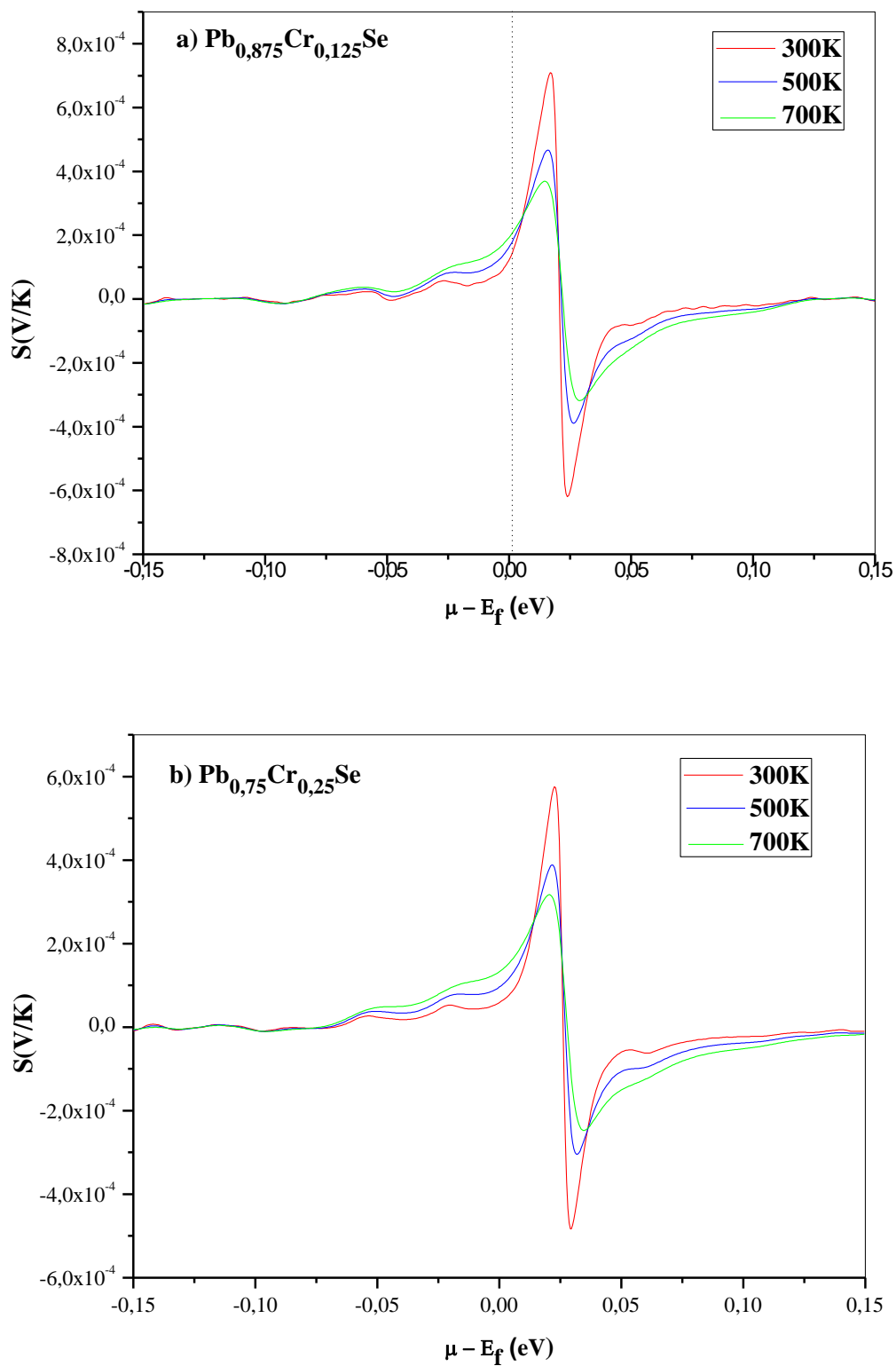


Figure III.11 : le coefficient de Seebeck pour trois températures a) $\text{Pb}_{0,875}\text{Cr}_{0,125}\text{Se}$ et

b) $\text{Pb}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$ **VI.4.2.2. La conductivité électrique :**

L'une des propriétés fondamentales d'un matériau est la conductivité électrique, c'est la capacité d'un matériau à laisser circuler librement des charges électriques, ce qui permet le passage d'un courant électrique. Pour avoir une bonne efficacité des dispositifs thermoélectriques, la valeur de la conductivité électrique doit être élevée contrairement à la résistivité, qui ralentit le courant en lui résistant.

Le mouvement des électrons des régions à haute température vers les régions à basse température provoque un courant électrique. Les tracés de la conductivité électrique de nos composés en fonction du potentiel chimique à des températures de 300K, 500K et 700K sont affichés dans Les figures (III.12(a), III.12(b)). La conductivité électrique dans la région de potentiel chimique négatif est plus élevée que dans la région positive.

Ce résultat montre que le dopage des trous dans nos alliages sera plus avantageux pour leur performance thermoélectrique que le dopage des électrons. Parallèlement, la valeur de la conductivité électrique est maximale au potentiel chimique $-0,081$ eV et $-0,066$ eV pour une concentration de 0,125 et 0,25 respectivement, pour une température de 300K, et elle se décroît. On perçoit que l'augmentation de la température diminue légèrement la conductivité électrique de ces alliages, ce qui peut s'expliquer par l'augmentation de la concentration de porteurs qui provoque une augmentation de la mobilité, plus les collisions et le phénomène de diffusion à des températures élevées.

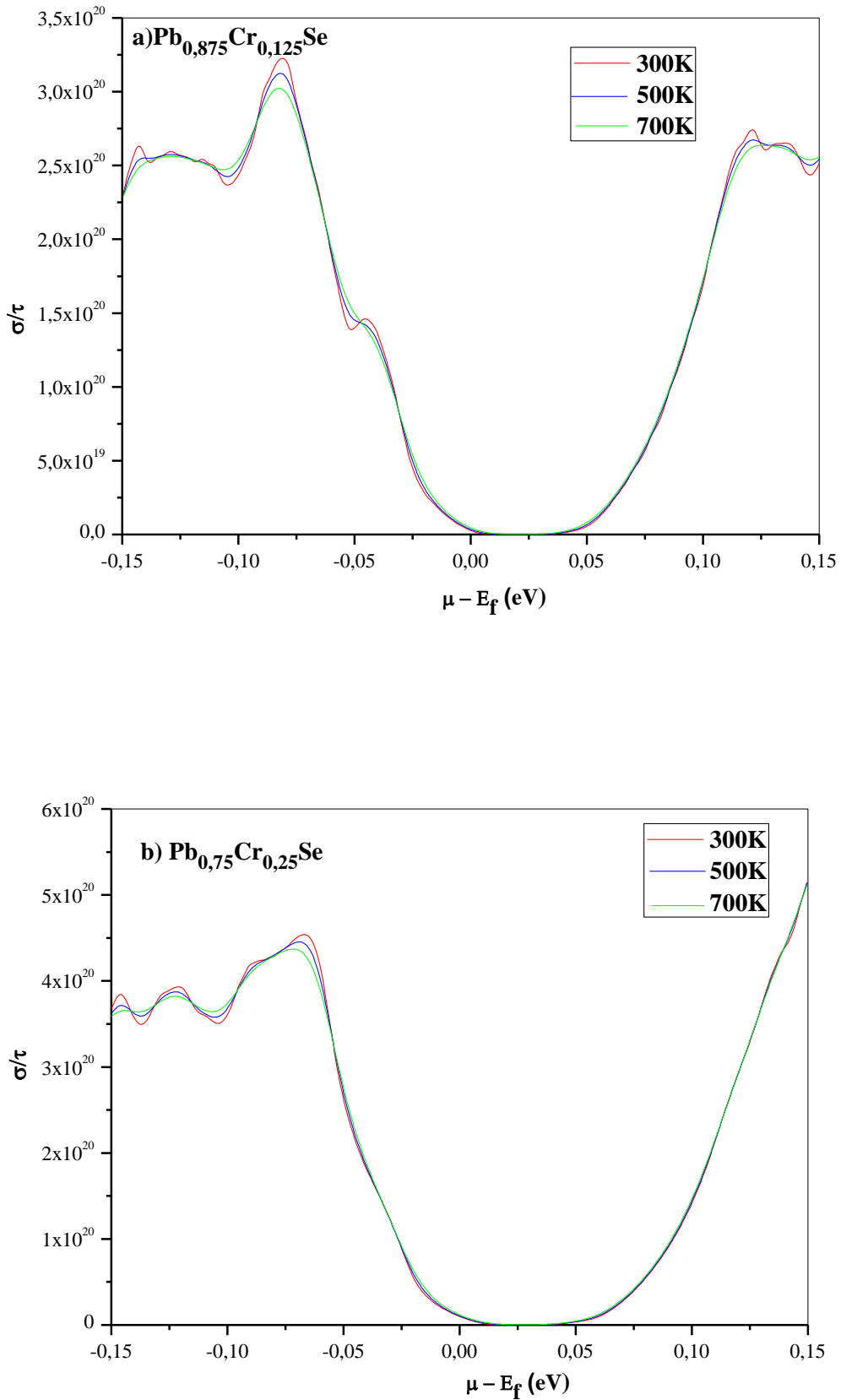


Figure III.12 : La conductivité électrique pour trois températures a) $\text{Pb}_{0,875}\text{Cr}_{0,125}\text{Se}$ et
 b) $\text{Pb}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{Se}$

VI.4.2.3. Le facteur de puissance :

Le facteur de puissance PF (pour Power Factor en anglais) est calculé à l'aide du coefficient Seebeck (S) et de la conductivité électrique (σ) par l'expression suivante :

$$PF = \frac{S^2 \sigma}{\tau} \quad (\text{III.13})$$

Le facteur de puissance détermine l'intérêt du matériau pour les appareils et les applications thermoélectriques. L'un des aspects les plus importants dans le domaine des composés thermoélectriques est le niveau optimal de dopage auquel le facteur de puissance atteint la valeur maximale. Les figures III.13(a) et III.13(b) montrent les graphiques du facteur de puissance calculé par rapport au temps de relaxation en fonction du potentiel chimique pour les deux concentrations $\text{Pb}_{0,875}\text{Cr}_{0,125}\text{Se}$ et $\text{Pb}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{Se}$ respectivement, pour les trois températures.

Pour $T=300\text{K}$, les courbes montrent les valeurs minimums du facteur de puissance. Cependant, nous remarquons que si la température augmente les valeurs du facteur de puissance augmentent également et deviennent un maximum à 700K . La valeur maximale du facteur de puissance est située dans la zone énergétique $[-0,046, 0,02\text{ eV}]$ pour une teneur de Cr égale à 0.125, et dans la zone $[-0,075, -0.037]$ pour la teneur de 0.25.

Les matériaux basés sur un alliage de Plomb et en combinaisons avec le sélénium sont des matériaux promoteurs pour les applications de commercialisation telles que les générateurs thermoélectriques (TEGs).

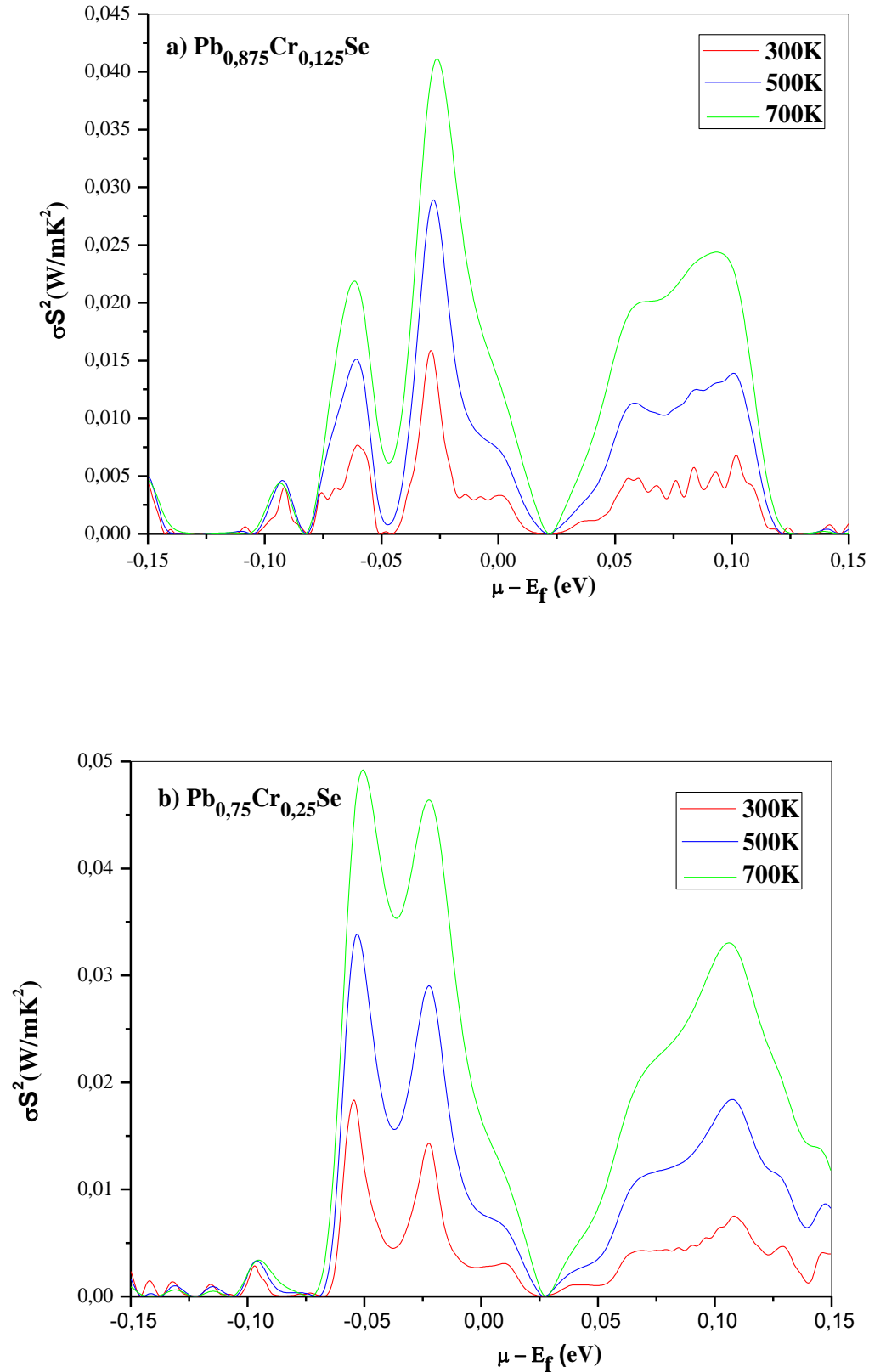


Figure III.13 : Le facteur de puissance pour trois températures a) $\text{Pb}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Se}$ et b) $\text{Pb}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$

VI.4.2.4. Le facteur de mérite :

Le facteur de mérite doit être aussi élevé que possible pour avoir un rendement de conversion maximal. Le facteur de mérite ZT est déterminé par les propriétés de transport de deux matériaux du couple thermoélectrique élémentaire. Mais c'est difficile d'optimiser deux matériaux en même temps. Pratiquement, on ne s'intéresse seulement à une seule branche (un matériau suffisant) du couple thermoélectrique élémentaire. Le facteur de mérite d'un seul matériau est décrit de la forme :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad \text{(III.14)}$$

où: S est le coefficient de Seebeck.

T est la température absolue.

σ la conductivité électrique.

κ est la conductivité thermique.

Le terme facteur de mérite ZT fait référence à la difficulté d'optimiser les propriétés de transport d'un matériau thermoélectrique. Il est difficile d'avoir à la fois une bonne conductivité électrique et une mauvaise conductivité thermique dans un matériau, comme c'est généralement le cas typique pour les isolants. Un matériau thermoélectrique idéal doit donc avoir à la fois la conductivité électrique d'un métal, la conductivité thermique d'un verre et un pouvoir thermoélectrique élevé.

Afin de quantifier l'efficacité thermoélectrique du composé étudié dans cette thèse nous avons calculé la variation du facteur de mérite pour différentes valeurs de température en fonction du potentiel chimique pour les concentrations de 0,125 et 0,25 affichées sur les figures III.14(a) et III.14(b) pour vérifier si le système pouvait se rendre avec des températures supérieures.

Nous observons deux figures principales du mérite avec des pics ZT augmentant légèrement avec dopage au Cr.

Les résultats obtenus à partir du calcul des premiers principes révèlent que le PbCrSe est un matériau thermoélectrique très prometteur à haute températures.

Nous avons résumé dans le tableau III.7, les différentes propriétés thermoélectriques à température ambiante pour les deux concentrations par comparaison avec les résultats trouvés dans la littérature.

Le calcul des valeurs de la conductivité électrique, du coefficient de Seebeck, du facteur de puissance et le facteur de mérite ZT pour la concentration de 0,125 sont raisonnablement bon accord avec le résultat rapporté dans la référence [30], Citons ici que la concentration de référence traitée [31] est très faible presque la moitié.

La diminution des valeurs de ZT à température ambiante montre que nous avons perdu les performances de notre matériau par l'augmentation de la concentration de Cr ce qui prouve que l'alliage $\text{Pb}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Se}$ est plus performant d'être promoteur pour des applications thermoélectrique que l'alliage $\text{Pb}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$.

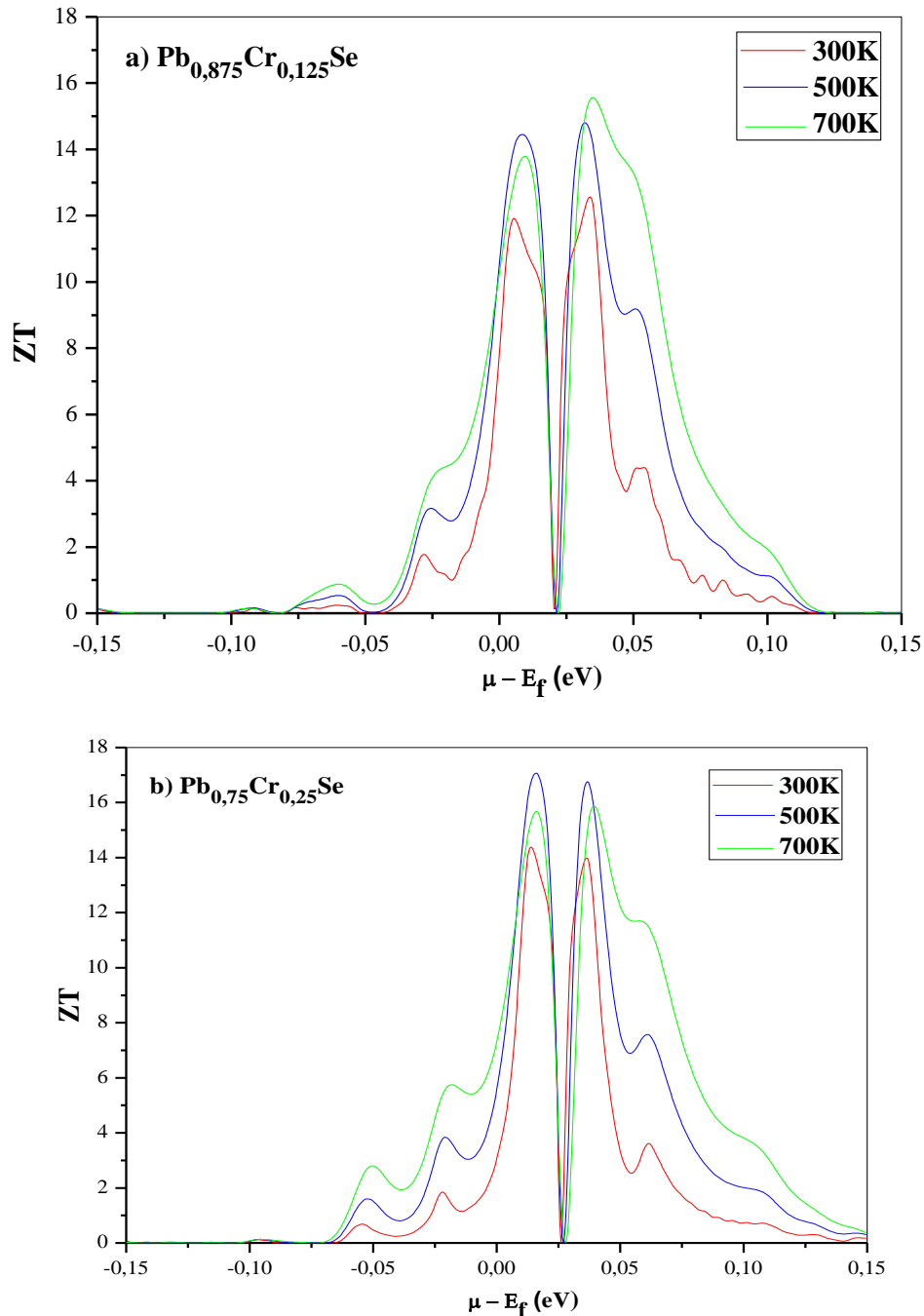


Figure III.14 : Le facteur de mérite pour trois températures a) $\text{Pb}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Se}$ et b) $\text{Pb}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$


$\text{Pb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$	σ (10^4 S m^{-1})	S ($\mu\text{V K}^{-1}$)	PF dn ($10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$)	PF up ($10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$)	ZT (dn)	ZT (up)
$x = 0.125$	2.263	149.65	3.32	1.36	8.26	0.083
	4.03[31]	-154[30]	3.04[30]		0.42[30]	
$x = 0.25$	7.87	668.6	2.74	0.34	3.06	0.018

Tableau III.7: la conductivité électrique (σ/τ), le coefficient de Seebeck, le facteur de power et la figure de Merit a 300K pour $\text{Pb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($x=0.125$ et 0.25)

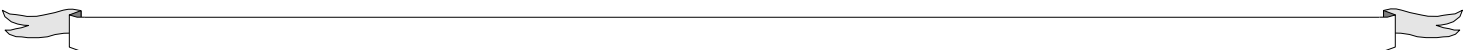
Références bibliographiques :

- [1] A. Liu, M. Cohen, *Science* 245, 841, (1989).
- [2] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Ed. Dunod Université (1983) 287.
- [3] N. Bouarissa, *Matter. Chem. Phys.* 72 (2001) 387.
- [4] L. Vegard, *Z. Phys.* 5 (1921) 17.
- [5] A. Zunger, S. Wei, L.G. Ferreira, JE Bernard, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 353.
- [6] SIFI Chahra, *Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés PbS, PbSe, PbTe et leurs alliages Pb(1-x)CaxS, Pb(1-x)CaxSe et Pb(1-x)CaxTe*, universitebadjimokhtar, 2010.
- [7] J.P. Perdew , K. Burke , M. Ernzerhof , *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [8] H.J. Monkhorst , J.D. Pack , *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188 .
- [9] J.D. Pack , H.J. Monkhorst , *Phys. Rev. B* 16 (1977) 174 8 .
- [10] M.Lach-hab et al. *Journal of physics and chimistry of solide* 63 (202) 833-841
- [11] O.Madelung, M.Schulz, H.Weiss (Eds) *Numerical data and functional relationships in science and technology Landolt-Bornstei*,New Series vol 17 spriniger Berlin 1983
- [12] F.D.Murnaghan,*Proc.Natl.Acad.Sci.USA*, 30,5390(1944).
- [13] S.B. Zhang, J.E. Northrup, *Phys. Rev. Lett.* 67, 2339 (1991)
- [14] J. Jobst, D. Hommel, U. Lunz, T. Gerhard, G. Landwehr, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 97.
- [15] F. El Haj Hassan, 2005 *Phys. Stat. Sol.B* 242 (2005) .909.
- [16] A. Mauger, C. Godart, *Solid State Commun.* 35(10), 785–788 (1980).
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(80\)91074-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(80)91074-1)
- [17] P. Sinjukow, W. Nolting, *arXiv:cond-mat/0309369*(2003)
- [18] M. Shafer, J. Torrance, T. Penney, *J. Phys. Chem. Solids* 33(12), 2251-IN2251 (1972)
- [19] P. Koidl, *Phys. Rev. B* 15(5), 2493 (1977)
- [20] X. Wang et al., *Phys. Rep.* 888(13), 1–57 (2020)
- [21] Capelle, vignale, and ullrich *physical review B* 81, 125114 2010.
- [22] H. Raebiger, A. Ayuela, R.M. Nieminen, *J. Phys. Condens. Matter* 16, L457 (2004)
- [23] A. Aharoni, *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*,2nd edn. (Oxford Science Publications, Oxford,2000).
- [24] B.E. Larson, K.C. Hass, H. Ehrenreich, A.E. Carlsson,*Phys. Rev. B* 37, 4137 (1988).
- [25] S. Sanvito, P. Ordejon, N.A. Hill, *Phys. Rev. B* 63,165206 (2001).
- [26] H. Raebiger, A. Ayuela, R.M. Nieminen, *J. Phys. Condens.Matter* 16, L457 (2004).
- [27] G.K. Madsen, D.J. Singh, *Comput. Phys. Commun.* 175, 67–71 (2006)

- [28] G.S.Nolas, J.Sharp, and H.J.Goldsmid. Thermoelectrics - Basic Principles and New Materials Developments. (2001).
- [29] Marc BONNISSEL, Adsorption de gaz modulée en température par des éléments thermoélectriques à effet Peltier, thèse doctorat, institut national polytechnique de Lorraine, France (1997).
- [30] D.J. Singh, Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. 81, 1–6 (2010).
- [31] X. Wang et al., Mater. Today Phys. 6, 45e52 (2018).



Conclusion
Générale



Conclusion générale :

Par l'utilisation d'un calcul de premier principes précis des ondes plane augmenté et linéarisé au potentiel totale FP-LAPW, nous avons exploré les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, et thermoélectriques des composés $Pb_{1-x}Cr_xSe$ pour $x=0,125$, et $0,25$.

L'insertion de Cr dans la matrice de PbSe change le comportement de ce matériau et par suite change le domaine d'application.

L'analyse des propriétés électroniques pour la structure de bande d'énergie et de la densité d'état électronique dépendante de spin montrent que ces matériaux ont un caractère demi-métallique ferromagnétique avec une polarisation de spin de 100 % à E_F , et montrent aussi que l'état ferromagnétique est plus favorable que l'état antiferromagnétique dans nos alliages.

Les densités d'états autour de l'énergie de Fermi (E_F) se composent principalement d'états Cr-d, avec une contribution mineure d'états Se-p. Ces derniers jouent un rôle essentiel en induisant le ferromagnétisme de haute magnétisation (HM) au sein de ces composés.

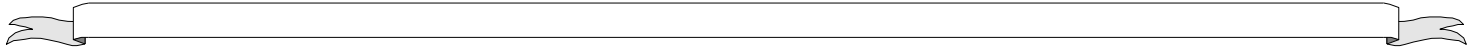
Nous avons remarqué que la bande interdite directe au point de haute symétrie Γ dans le canal minoritaire égal à 0,39, 0,304 eV pour $x = 0,125$ et $x = 0,25$ respectivement, qui provoquent le déplacement des états Cr- dt_{2g} éloignés de E_F dans les canaux de spin descendant pour les deux concentrations.

Les valeurs des moments magnétiques totaux par supercellule proviennent principalement de l'atome de Cr avec une petite contribution presque négligeable provenant de Pb et de Se.

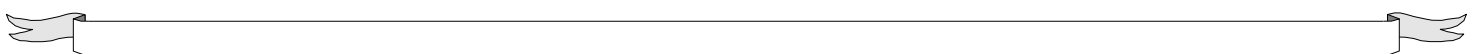
Les constantes d'échange ont prouvé la stabilité de l'état fondamental ferromagnétique pour nos composés.

Nos résultats donnent une très grande valeur de coefficient de Seebeck qui influence directement le facteur de puissance et donc la figure de Mérite ZT, qui donnent une importance à ces alliages pour des applications industrielles dans le champ thermoélectrique.

A partir des résultats obtenus dans cette thèse, nous recommandons ce composant pour des applications spintroniques, optoélectroniques et thermoélectroniques.



**Articles
Publiés**





Improvement electronic and magnetic properties of Cr impurity doped PbSe for optoelectronic devices applications: a first-principles proposal

Amel Benkada^{1,4}, Salem Habri², Bouzouira Nour Eddine³, Djillali Bensaid^{1,4,a}, Meryem Hamli¹, and Bencherif Kaddour¹

¹ Faculty of Science and Technology, University Belhadj Bouchaib, BP 284, 46000 Ain-Temouchent, Algeria

² Ecole Normale Supérieure d'Oran, BP 1063 Saim Mohamed, 31003 Oran, Algeria

³ University Centre Nour Bachir El Bayadh, El Bayadh, Algeria

⁴ Laboratory Physico-Chemistry of Advanced Materials, University of Djillali Liabes, Sidi-Bel-Abbes 22000, Algeria

Received 18 February 2021 / Accepted 19 April 2021

© The Author(s), under exclusive licence to EDP Sciences, SIF and Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2021

Abstract. To produce innovative spintronics components, we are now looking for ferromagnetic semiconductors at room temperature. The aim of this work is to study the electronic structures and the magnetic properties is to trigger ferromagnetism and to improve the band gap of PbSe. The study of the electronic structure and the magnetic properties of diluted magnetic semiconductors (DMS) type IV–VI PbSe doped Cr is investigated in detail. Our results are as follows. We then calculated the sp - d exchange couplings between electrons (holes) of the conduction (valence) band and magnetic impurities. The topology of the band structure shows that our material is half metal, which has a direct gap in the minority channel due to the nature of sp - d coupling. The values of $N\alpha$ ferromagnetic and $N\beta$ antiferromagnetic obtained in the mean-field approximation are of the order of 0.551 and -0.445 eV respectively. The Thermoelectric Conversion Efficiency focuses on a single dimension parameter, the figure of merit ZT . We have seen that doping with Cr can also have a beneficial effect on thermal conductivity and consequently on ZT . This leads our material among the best compounds to thermoelectric applications.

1 Introduction

Doped impurities in semiconductors provoke significant modification in their electronic, magnetic and optical properties, necessitating their industrial applications. Magnetic semiconductors involve doping magnetic elements in traditional semiconductors. Particularly, they can be used in the field of spintronics. In this context, the combination of charge and spin at the same time in new devices opened up a loophole in logic and information storage capacities.

The lead-based IV–VI semiconductor family possesses special electronic characteristics due to the interaction of the strongly occupied cation band with the p -valence electrons of the anion, elicited to sweep a large number of different properties that can be used in different fields of application such as optics, superconductivity, or even magnetism. Due to their semiconductor property, these compounds have proven to be essential in thermoelectricity. The introduction of a magnetic element such as chromium in the host semiconductor leads the material to new characteristics. Type II–VI diluted

magnetic semiconductors form an important class of DMS in which electrical doping and magnetic doping can be controlled independently. Lead-based chalcogenides doped with a magnetic ion are a new class of DMS that is still poorly understood and the nature of the magnetic interactions remains to be elucidated. The p -type doping of type IV–VI DMS is a challenge and the control of magnetic interactions by electrical doping could result in a ferromagnetic DMS at room temperature [1–4]. Cr-doped n -type PbSe with small carrier concentration is a thermoelectric (TE) material which attracts increased attention for larger average merit figures ZT value wide temperature range (300–873 K) [5], another similar material as Cr rich PbSe has long range FM coupling order and becomes half metallic, this is Cr doped PbS [6]. Transition metal-doped IV–VI semiconductors, accuracy Ge–Sb–Te-based materials (TM-GST) have gained attention for their high performance and reliability. In the work of Wang et al. [7], where they combine the experimental and the DFT proved that doping with chromium leads to a $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ type structure. These results provide a novel approach for the fabrication of chalcogenide superlattices which are the best candidates for the next generation of nonvolatile data storage [7].

^a e-mail: djizer@yahoo.fr (corresponding author)

2 Computational method

In the DFT framework, we have performed calculations using the FP-LAPW method implemented in the WIEN2k [8]. The structural stability, half-metallic ferromagnetic and magnetic properties are treated by the exchange-correlation potential the generalized gradient approximation (GGA) was used in the form proposed by Perdew et al. [9]. In this computation, a unit cell was divided into two regions where the plane waves is used in the interstitial region and spherical harmonic expansion was used for atomic spheres. The muffin tin sphere radiuses (RMT) are chosen in such ways to ensure that the charge will leak the atomic sphere. The muffin-tin sphere radii RMT were taken to be 2.5, 1.7 and 2.1 atomic units (au) for Pb, Cr and Se, respectively. $RMT \times K_{max} = 9$ was used for the number of plane waves, and the expansion of the wave functions was set to $l_{max} = 10$ inside of the muffin tin spheres, while the charge density was Fourier expanded up to $G_{max} = 12$ a.u.⁻¹, where G_{max} is the largest vector in the Fourier expansion. A $12 \times 12 \times 12$ point mesh was used as base for the integration in The Brillouin zone sampling. The energy convergence criterion was set to 10^{-7} Ry

3 Results and discussion

3.1 Structural properties and stability of the Cr-doped PbSe

The binary IV–VI semiconductor PbSe crystallizes in the NaCl(B1) structure with a space group of 225(Fm3m), where the Pb atom occupies the top of the cube and the atom Se located at the center of the cube. For the $Pb_{1-x}Cr_xSe$ compounds, we used a super cell of 16 atoms and substituting one and too Pb cation sites by the Cr atoms to obtain the following frac-

tions $Pb_{1-x}Cr_xSe$ ($x = 0.125$ and 0.25). For example in Fig. 1. We present the structure which corresponds to $x = 0.125$ and $x = 0.25$. To have the thermodynamic stability of the solid-state phase of doped systems, we calculate the formation energy by the following relation [10]:

$$E_F = E(\text{doped}) - E(\text{pure}) + \mu_{Pb} - \mu_{Cr}$$

Where the terms $E(\text{doped})$, $E(\text{pure})$, μ_{Pb} and μ_{Cr} are the total energy of the doped PbSe, the total energy of the pure PbSe, the chemical potentials for Pb and Cr atoms, respectively. By using this definition the formation energy is negative for all fractions Cr confirms that the Cr-doped PbSe exhibits a good structural stability. The calculated negative formation energies are -17.7 and -17 eV of $Pb_{1-x}Cr_xSe$ ($x = 0.125$ and 0.25) compounds illustrate that the compounds formation in the FM state is more favorable (see Table 1). The curve analysis $E(V)$ ($E = \text{total energies}$, $V = \text{cell volumes}$) with adjustment by the empirical Murnaghan equation of state [11] leads to determine the equilibrium lattice constant (a), the volume modulus (B) and its pressure derivative (B'). Figure 2 Show the linearity of decrease the lattice constant with increase fraction doped-Cr. The decrease of the lattice parameters with Mn concentration may be attributed to the large ionic radius of Cr^{3+} (1.66 Å) compared to that Se^{2+} (1.03 Å). This decrease in lattice parameter can be further explained by a start of the formation of the secondary phase and a decrease in the default concentration. The replacement of Cr by Pb influences the bond length which causes a small crystal distortion in the crystal structure, The calculated lattice parameter a (Å) versus concentration was fitted by a polynomial order 3 equation gives a very small deviation:

$$a(\text{Å}) = 6.2711 - 0.925x - 0.066x^2 - 0.0042x^3$$

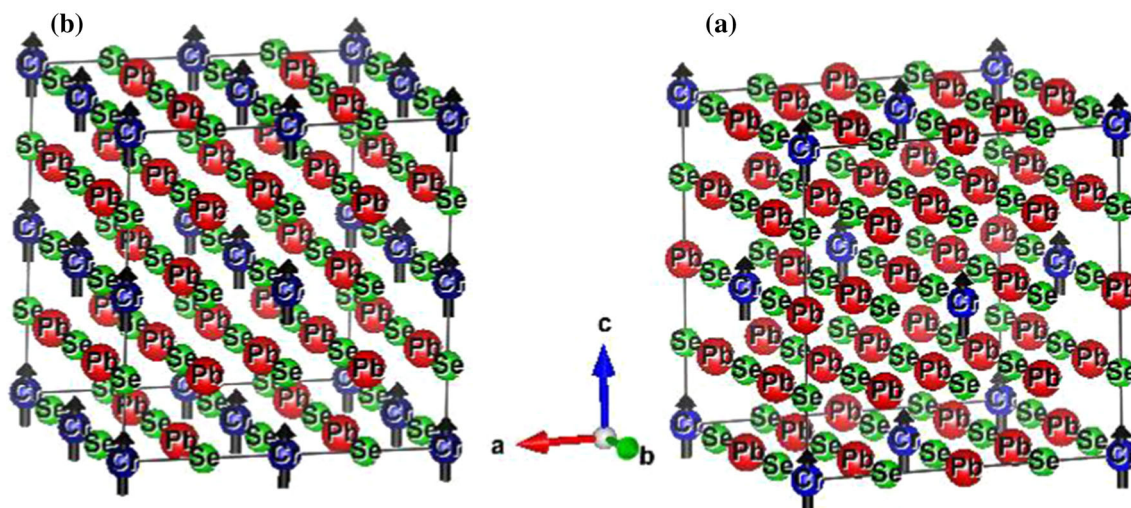
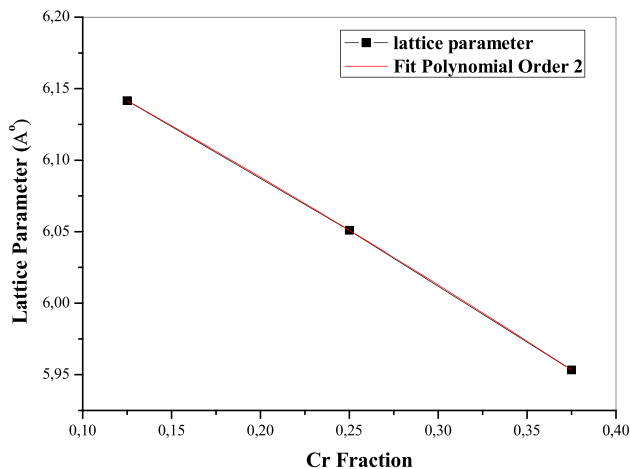


Fig. 1 The crystal structures of $Pb_{1-x}Cr_xSe$ compounds with : **a** $x = 0.125$, **b** $x = 0.25$ supercell of 16 atoms

Table 1 Calculated lattice constant (a), bulk modulus (B), half-metallic ferromagnetic band gap E_g and half-metallic gap for $\text{Pb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$

$\text{Pb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$	a (Å)	B (GPa)	B'	E_F (eV)	E_{HMF} (eV)	E_{HM} (eV)
$x = 0.125$	6.1416	49.47	3.77	-17.704	0.39	0.07
$x = 0.25$	6.051	51.69	3.38	-17	0.304	0.017

**Fig. 2** Variation in lattice constants a of $\text{Pb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ as a function of composition x

3.2 Band structure and density of states property

The study of electronic properties consists of analyzing the band structure to know the effect of the magnetic impurity. The band structure is determined in the along the high symmetry directions in the Brillouin zone. The existence of a high symmetry between majority and minority spin and the position of EF in gap of minority channel proves that the system is a half-metallic character (see Fig. 3a). The $\text{Pb}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Se}$ have an direct gap at Γ point. The half-metallic ferromagnetic band (HMF) gap E_g value obtained is 0.39 eV and half-metallic (HM) gap G_{hm} equal 0.07 eV this last one is very important in spintronic applications. The increases of Cr ions in the crystal lattice provoke the growth of electrons in the conduction band which leads to the insulator-metal transition [12, 13]. the addition 0.125 of Cr quantity induce a decrease in the band gap (EHFM) by 0.09 eV and a slight increase in the half-metallic gap by a 0.01 eV (see Table 1), this overlap in the gap is due to the increase in spd exchange interaction between band electrons and localized 3d electrons of the transition metal atom [14, 15].

We can see a gap in the majority spins if we move the fermi level towards the conduction band which leads the materials to a semiconductor character. this is a new class of materials called Spin-gapless semiconductors and according to Wang et al. [16] the practical use of SGS type II made by Fermi level tuning to achieve easy switching between electron and hole modes.

Chromium is the chemical species with the fewer electrons in the system, with the d orbital's unfilled. Therefore, this atom makes the main contribution to the occupied states of the minority spin states. The Fermi level is located in the band gap of the minority spin electrons, between the occupied d bands of the Cr atoms and of the states resulting from the hybridization of the d orbital's of the Cr and the p Pb. this hybridization provoke the double exchange interaction which is the principal cause of introducing ferromagnetism in the IV–VI doped Cr.

The chemical environment of the Cr atoms will be determining for the conservation of the half-metallicity. This information is consistent with that described in Fig. 3a, b, which show the contribution of Cr, Pb and Se atoms to energy bands, for majority and minority spin electrons

The spin up-flip energy ($E^{\text{sf}+}$) and the spin down-flip energy ($E^{\text{sf}-}$) measure an energy cost, whereas the down-flip is the spin counterpart to the ionization energy, while the up-flip is the spin counterpart to minus the electron affinity [17]. We calculated the difference of the spin-flip energies by the relationship: $E_s = E^{\text{sf}-} + E^{\text{sf}+}$

The chemical hardness in quantum chemistry is defined as the half between the deferece of finite and ionization energy; similarly, we designate E_s as spin gaps stiffness. All this quantity is displayed in Table 3.

The calculations generally show the spin-flip gaps $E^{\text{sf}+}$ ($E^{\text{sf}-}$) is 0.39 (0.215) and 0.398 (-0.077 eV) for $\text{Pb}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$, and $\text{Pb}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$ respectively (Table 2). These values indicated to intraband transitions across the pseudogap, and interband transitions across the spin gap. Since, the spin electronegativity χ is less than unity; we note that the down flip is energetically cheaper than to flip a spin up. Figure 4 shows the total and partial density of states for spin-up and spin down patterns for the $\text{Pb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($x = 0.125$ and 0.25) compounds.

the both edges of the band gap in the spin-down channel is principally composed of the hybridized 3d states of Cr and 6p states of Pb atoms, The DOS around EF are mainly participated by Cr-d states with small attribution of Se-p states which play the important role to provoke HM ferromagnetism in these compounds.

The reduced DOS near EF in spin-down channel is also seen in when substituting Cr in PbSe.

The Cr atom is surrounded by a tetrahedral environment, their d-orbital split into both orbitals t_{2g} and e_g . Owing to the substitution of the chromium, the entire electron in majority spin states Cr-d gets generated in

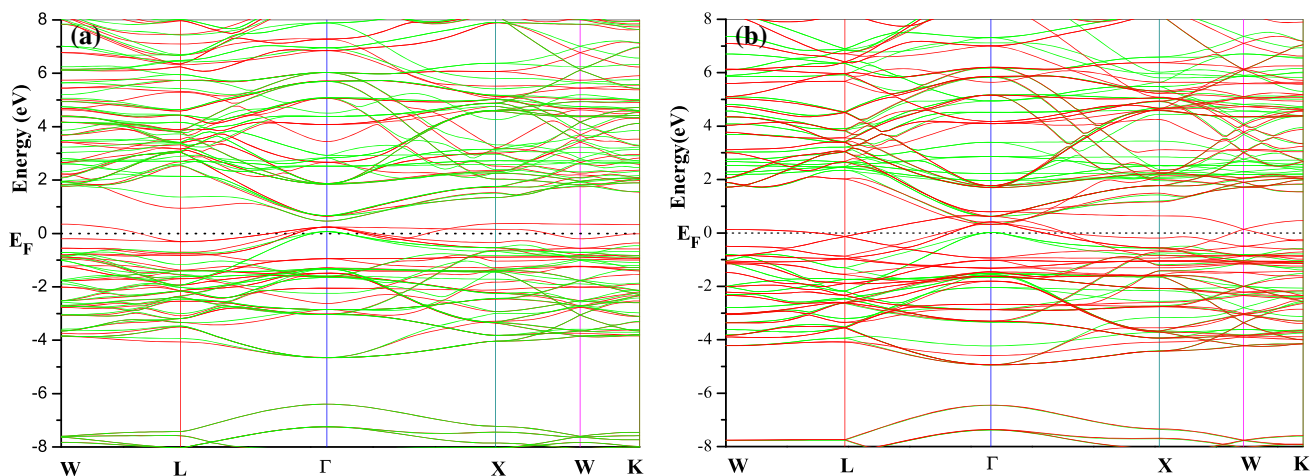


Fig. 3 Spin-polarized band structures for majority spin (up) (red line) and minority spin (dn) (green line) for $Pb_{1-x}Cr_xSe$. (a $x = 0.125$ and b 0.25)

Table 2 Calculated spin-flip gap E_s and the spin electronegativity χ for $Pb_{1-x}Cr_xSe$ ($x = 0.125$ and 0.25)

$Pb_{1-x}Cr_xSe$	$E^{sf+} = E_c^\uparrow - E_v^\downarrow$	$E^{sf-} = E_c^\downarrow - E_v^\uparrow$	E_s	$\chi^s = (E^{sf-} - E^{sf+})/2$
$x = 0.125$	0.39	0.215	0.605	-0.0875
$x = 0.25$	0.398	-0.077	0.32	-0.237

Table 3 Calculated total and local magnetic moment (in μ_B) within the muffin-tin spheres and in the interstitial sites for $Pb_{1-x}Cr_xSe$

$Pb_{1-x}Cr_xSe$	M_{tot}	M_{Cr}	M_{Pb}	M_{Se}	M_{inter}
$x = 0.125$	4.0148	3.129	0.0025	-0.042	1.047
$x = 0.25$	8.026	3.185	-0.0045	0.078	1.048

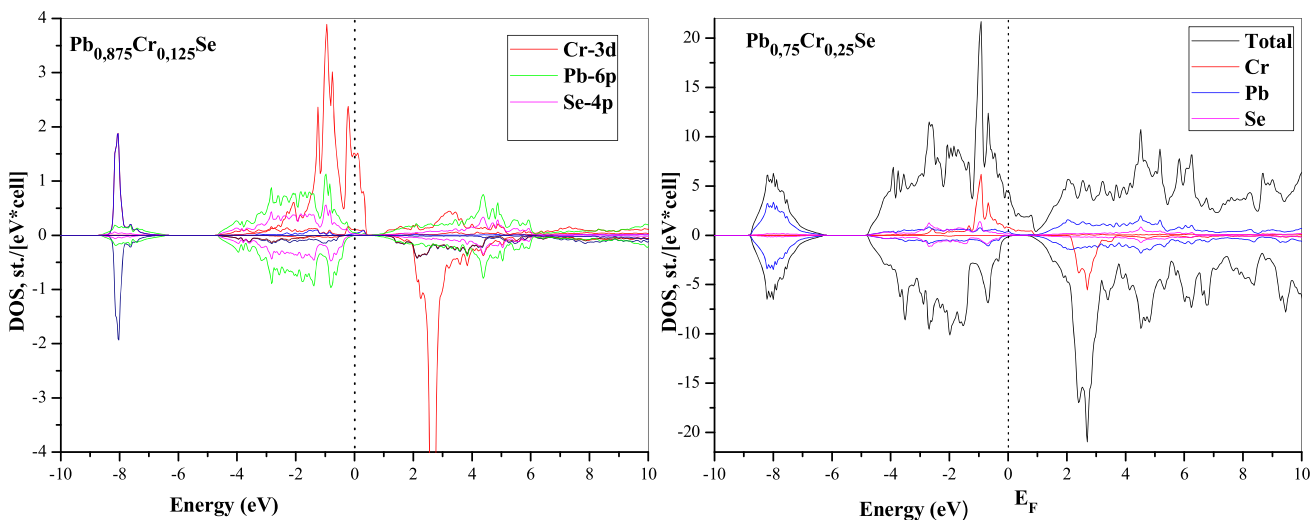


Fig. 4 Calculated spin polarized total and partial density of states for $Pb_{1-x}Cr_xSe$. ($x = 0.125$ and 0.25)

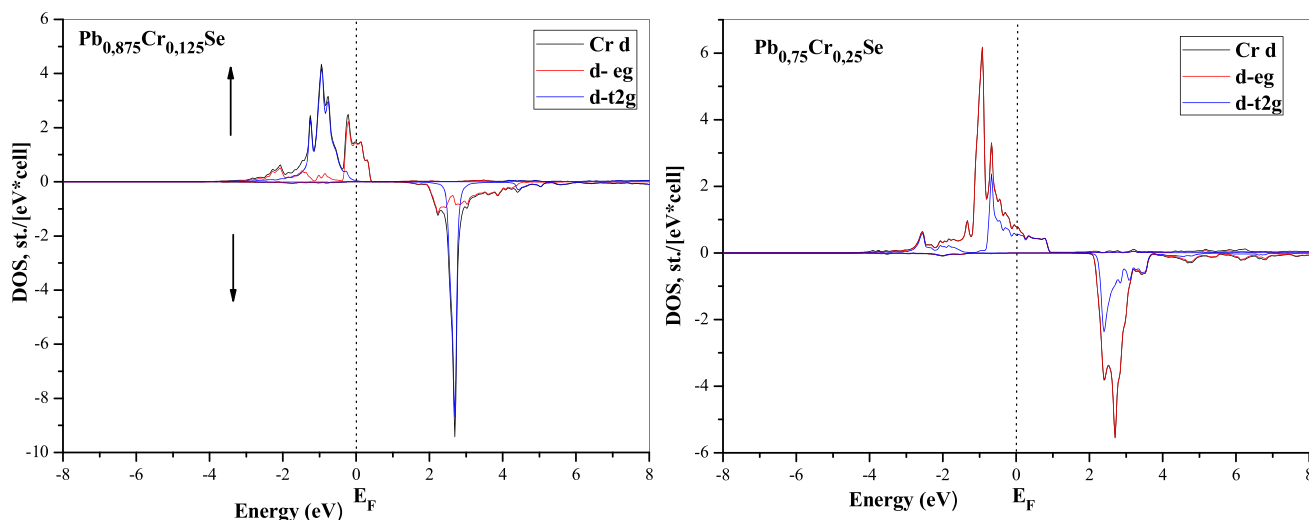


Fig. 5 Spin-resolved t_{2g} and e_g DOS of $Pb_{1-x}Cr_xSe$. ($x = 0.125$ and 0.25) in the FM configuration

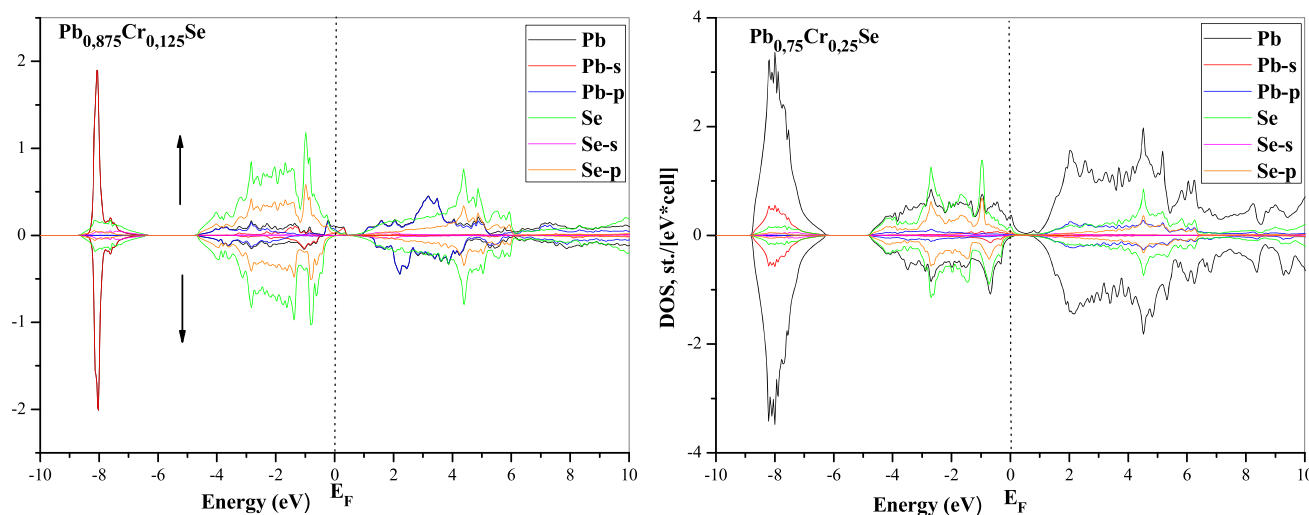


Fig. 6 Partial density of states (DOS) for Pb and Se atoms of $Pb_{1-x}Cr_xSe$. ($x = 0.125$ and 0.25) compound in the FM configuration

band gap. The five degenerate electrons of Cr atom in quantum states divide into t_{2g} and e_g states due the crystal field created by octahedral environment of Se atom. The effect of these two types of symmetric states is visualized in the TDOS (Fig. 5) for $Pb_{1-x}Cr_xSe$ at $x = 0.125$ and 0.25 . the analysis of minority channel of the DOS, informed that the t_{2g} and e_g to contribute completely in CB for both the dopant concentrations and absent at E_F but in majority channel the fraction for this state's crosses E_F which indicate the metallic behavior.

We observe in Fig. 6, that the states s of Pb is probably does not play a role around Fermi energy because they are separated by other states by an energy gap of about 4 eV, Whereas the P–Se and P–Pb orbitals reside in conduction and valence bands around Fermi level, respectively.

When the impurity element Cr is incorporated into the matrix PbSe, it produces a significant change to the DOS of the matrix. The Cr 3d and Pb 6p states are located in the spin-up band gap, and the DOS spectral weight is relatively small but not negligible. the 6s states of Se are located in the low energy of the valence band on the other hand the 4p states are located near the fermi level in the valence band and almost symmetric for the two channels, this situation is noticed for both concentration. This behavior changes in the conduction band where we observe that the Pb 6p states have disappeared for the concentration 0.25 due to the increase magnetic impurities in the matrix which directly influences in the minority channel where the gap widens (see Fig. 6).

Table 4 Calculated conduction and valence band-edge spin splitting ΔE_C and ΔE_V and exchange constants $N_0\alpha$ and $N_0\beta$ for $\text{Pb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($x = 0.125$ and 0.25)

$\text{Pb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$	$\Delta E_C = E_C^{\downarrow} - E_C^{\uparrow}$	$\Delta E_V = E_V^{\downarrow} - E_V^{\uparrow}$	$N_0\alpha$	$N_0\beta$
$x = 0.125$	0.21562	-0.17417	0.5513	-0.4453
$x = 0.25$	-0.076	-0.39827	-0.193	1.00

4 Magnetic properties and exchange coupling

Generally, the magnetism in Cr-based magnetic compounds is initially correlated with the crystal structure. i.e., lattice constant modifications strongly assign the magnetic interactions between the ions. according to the basis of the Heisenberg model which describes the various magnetic structures, we note that the coupling in our compounds is ferromagnetic because the type of the magnetic interaction is an exchange interaction between the Cr^{+3} ion with spin $3d^5$ and the a nearest neighbor. Indeed, the magnetism is due to the appearance of locale moment on Cr atoms. We have displayed in Table 3, the total magnetic moments for the two concentrations as well as the local magnetic moments of the Pb, Cr and Se atoms. We notice that the magnetic moment of Cr atom for the different concentrations remains around $\approx 3\mu_B$, which brings the total magnetic moment invariant. When introducing magnetic impurities into a cation site and due to crystal field, the 3d orbital's of the magnetic impurity split into the triply degenerate t_{2g} states and doubly degenerate e_g states. The magnetic moment of the atom Pb and Se is neglected which proves that the parents material is a semiconductor.

In magnetic compounds, The phenomenon where by individual atomic magnetic moments will attempt to align all other atomic magnetic moments within a material with itself is known as the exchange interaction [18], If the magnetic moments align in a parallel fashion, the material is ferromagnetic; if the magnetic moments align antiparallel, the material is antiferromagnetic.

The approximation of the mean field consists in replacing the spin operator in the Kondo Hamiltonian [19] by its mean value proportional to the magnetization. Reintroducing the translational invariance of the system and by neglecting the inter-band words.

With this approach, we can express the exchange constants $N_0\alpha$ and $N_0\beta$ as a function of the band edges spin splitting of the valence and conduction bands. These last constants are determined by the following relation [20, 21]:

$$N_0\alpha = \frac{\Delta E_C}{x} \quad \text{and} \quad N_0\beta = \frac{\Delta E_V}{x}$$

With $\Delta E_C = E_C^{\downarrow} - E_C^{\uparrow}$ is the conduction band-edge spin splitting and $\Delta E_V = E_V^{\downarrow} - E_V^{\uparrow}$ is the valence band-edge spin splitting at the Γ symmetry point, x is the

concentration of Cr, and $\langle s \rangle$ is half of the computed magnetization per Cr ion

According to Table 4, the splitting of the valence band is antiferromagnetic because its value is negative; on the other hand the splitting of the conduction band is ferromagnetic (positive).

The peak appears on the diagrams of the density of state (Fig. 3) is characterized by a localized state or linked to the magnetic impurity of 3d character of Cr. the existence of two different splittings which mark the appearance of this localized stat. The splitting ΔE_V is a splitting between the spin down valence band and the localized spin up state which corresponds to the exchange $N_0\beta$ strongly antiferromagnetic (negative). Here we declare, that the effect of finite size translates by an increase in the width of the 3d bands of the transition metals caused by a greater overlap of the 3d states with the states of the valence band, which implies a decrease in the localization effect

5 Thermoelectric properties

The half-metallic compounds have been widely studied as promoter candidates in thermoelectricity for converting waste heat into electricity. Among this family of half-metallicity materials, heuslers and diluted magnetic semiconductors compounds which are possess a high power factor. The figure of merit ZT is parameter of the performance of the thermoelectric in materials, their relation is given by the formula: $\kappa ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa}$.

A better thermoelectric performance was given by a high value of ZT, three variables are responsible for the thermoelectric performance the high density of states au round the Fermi level, the flat-dispersive band structures and the high valence band degeneracy.

We perform calculations of thermoelectric properties using the Boltztrap code [22] within relaxation time approximation, a constant relaxation time approximation, with universal $t = 10^{-14}$ s independent of the compound, was used for all calculations. This approximation is based on an assumption that relaxation time that determines electrical conductivity is not very strong at the energy scale of $k_B T$ [23].

An ample mesh of $41 \times 41 \times 41$ is used for Brillouin zone (BZ) integration. The relation of power factor (PF = σS^2) and figure of merit contains a dynamic parameter, its The Seebeck coefficient so it's useful to see the influence of this parameter.

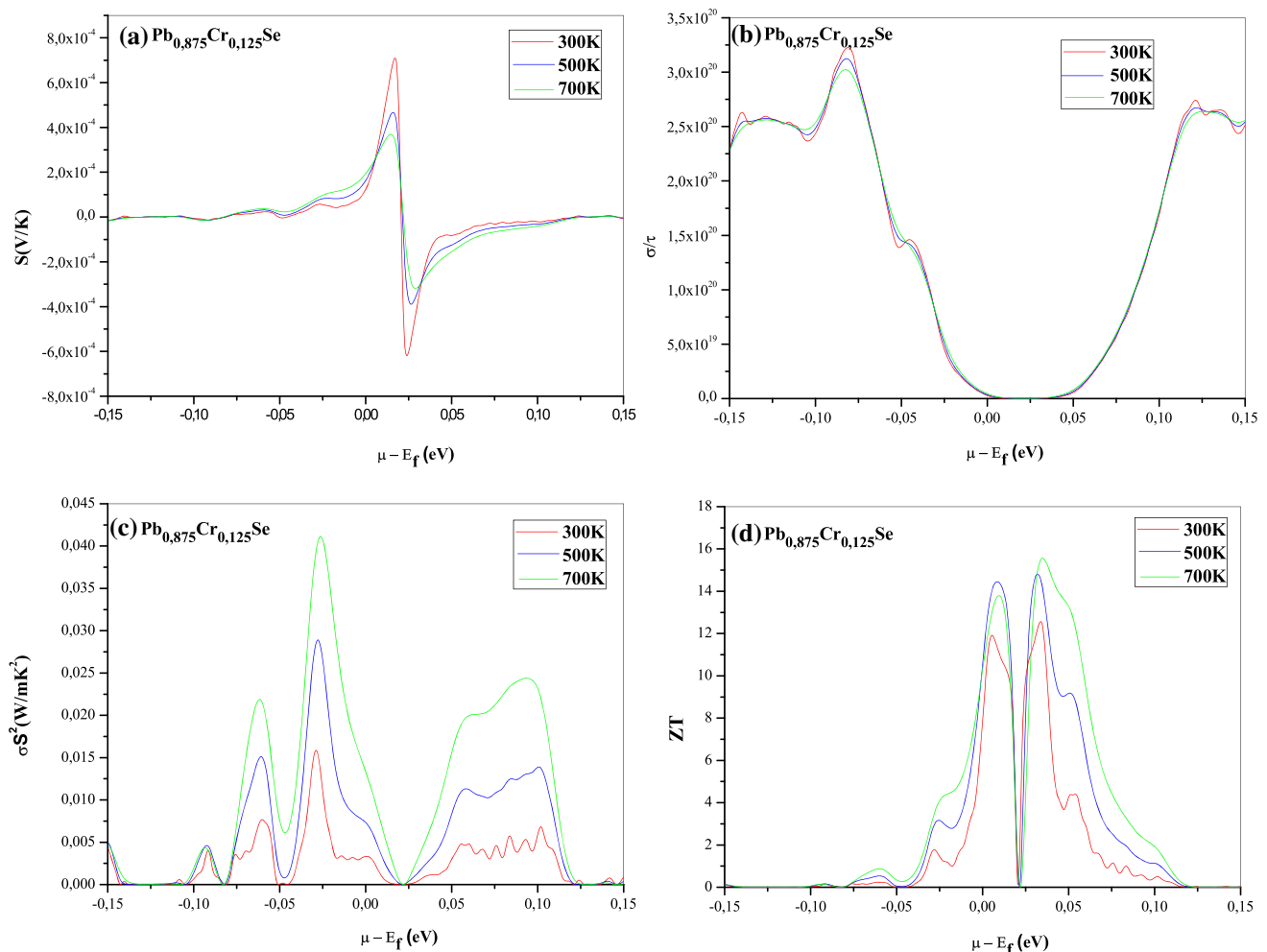


Fig. 7 Dependence of **a** Seebeck coefficients, **b** the electrical conductivity, **c** the power factor and **d** the electronic figure of merit as a function of chemical potential for three temperature of $\text{Pb}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Se}$

To maximize the efficiency of thermoelectric generators, it is necessary to achieve a good thermoelectric material. Three parameter influences the importance of thermoelectric materials. First, high electrical conductivity causes charge carriers to diffuse from the hot side to the cold side and this contributes to the creation of a thermoelectric field, second a low thermal conductivity and a high Seebeck coefficient.

The Figs. 7 and 8 represents the variation of S as a function of $(\mu - E_f)$ for three temperatures. it is clear that Figs. 7a and 8a presents two peaks, which are located at energies 0.017 and 0.025 eV (0.022 and 0.028 eV) for the concentration 0.125 and 0.25 respectively. Past this interval the S tends rapidly towards zero.

At the same time, it is observed that the increase in temperature causes a decrease in S due to the increase in thermal energy. This indicates that this material has good thermoelectric performance. The negative and positive S peaks for $\text{Pb}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Se}$ ($\text{Pb}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$) are -609 and $725 \mu\text{V K}^{-1}$ (-479 and $583 \mu\text{V K}^{-1}$) at 300 K, respectively. The total S stays positive which

indicate that the holes as the majority carriers, this recommends that this is p-type material.

The effect of the electrical conductivity (σ/τ) as a function of $(\mu - E_f)$ and the variation of the temperature is projected on Figs. 7 and 8. According to Fig. 7b, the electrical conductivity reaches a minimum value in the chemical potential range $[0.017, -0.022 \text{ eV}]$ for the three temperatures 300, 500 and 700 K.

At the chemical potential -0.081 eV (-0.066 eV) at $T = 300 \text{ K}$ for 0.125 (0.25) concentration (see Figs. 7b, 8b), the electrical conductivity is maximum due to the increase in the concentration of carriers which causes an increase in mobility and consequently increases the conductivity.

Figures 7c and 8c shows the power factor PF Dependence of the chemical potential for three temperatures of $\text{Pb}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Se}$ ($\text{Pb}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$). According to Fig. 7c (Fig. 8c), as the temperature increases, power factor also increases. The maximum value of power factor is located in the energy area $[-0.046, 0.02 \text{ eV}]$. At room temperature, we found a value of the power factor equal $158.5 \mu\text{V K}^{-1}$. The materials-based alloys of Lead and

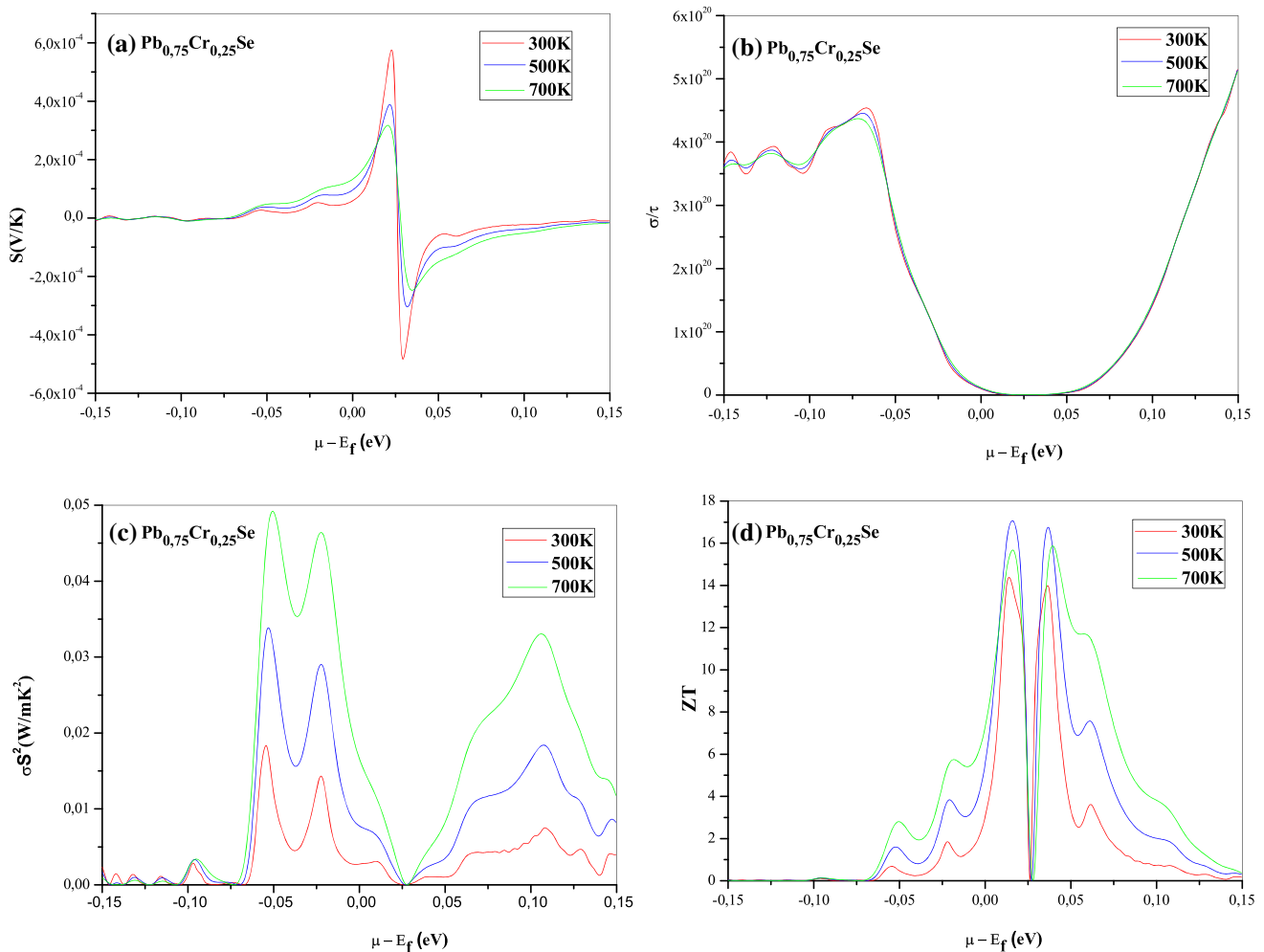


Fig. 8 Dependence of **a** Seebeck coefficients, **b** the electrical conductivity, **c** the power factor and **d** the electronic figure of merit as a function of chemical potential for three temperature of $Pb_{0.75}Cr_{0.25}Se$

Table 5 Calculated the electrical conductivity (σ/τ), The Seebeck coefficient, the power factor and the figure of merit at 300 K for $Pb_{1-x}Cr_xSe$ ($x = 0.125$ and 0.25)

$Pb_{1-x}Cr_xSe$	σ (10^4 Sm^{-1})	S ($\mu\text{V K}^{-1}$)	PF ($10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$)	ZT
$x = 0.125$	2.263	149.65	3.32 dn (1.36 up)	8.26 dn (0.083 up)
	4.03 [24]	-154 [23]	3.04 [23]	0.42 [23]
$x = 0.25$	7.87	668.6	2.74 dn (0.34 up)	3.06 dn (0.018 up)

in combinations Selenium are promoters for the commercial applications such as thermoelectric generators (TEGs). Next, we figure out the variation of the figure of merit as a function of chemical potential with different temperatures

For 0.125 and 0.25 concentration displayed in Fig. 7d (Fig. 8d). We see two main figures of merit ZT peaks increasing with temperature and decreasing slightly with Cr doping and then moving towards the high doping zone.

We have summarized in Table 5, the different thermal properties at room temperature for the two concentrations with comparison to the results found in literature.

The calculated the electrical conductivity, the Seebeck coefficient, the power factor and the figure of merit Z_t values for the 0.125 concentration is in reasonably good agreement with reported result in reference [24], let us quote here that the treated concentration of reference [25] is very low (0.5%).

The improvement in thermal properties such that ZT does not go through increasing the concentration of

Cr because we have lost the performance of material through the decrease in ZT .

6 Conclusion

In this manuscript, we have explored the electronic structure, magnetic and the thermoelectric properties of a $\text{Pb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ semiconductor with $x = 0.125$ and 0.25 from a DFT approach and Boltzmann transport theory calculations. Our analysis of Cr as dopant studied confirmed the half-metallic characteristic for our compounds with 100% spin polarization at E_F . We found a the direct band gap at Γ point in minority channel equal $0.39, 0.304$ eV for $\text{Pb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($x = 0.125$ and 0.25), respectively which provoke the moving of Cr- dt_{2g} states away from EF in down spin channels for both concentration. The total magnetic moments are integral Bohr magneton with values $4 \mu_B$, the exchange constants proven the ferromagnetic ground state stability in these compounds. Our results give a very high seebeck value which directly influences on the power factor and therefore ZT which give an importance of these alloys for these application industrial in the thermoelectric field. to keep a high performance, we had to do with a small fraction of Cr. From the results obtained in this paper, we recommend this material studied for spintronic, optoelectronic, thermoelectronic devices.

Data Availability Statement This manuscript has no associated data or the data will not be deposited. [Authors' comment: Data is available upon request from the Authors.]

References

1. H. Ohno et al., Nature **408**, 944–946 (2000)
2. A.H. MacDonald, P. Schiffer, N. Samarth, Nat. Mater. **4**, 195–202 (2005)
3. Y. Matsumoto et al., Science **291**, 854–856 (2001)
4. T. Dietl, Nat. Mater. **9**, 965–974 (2010)
5. Q. Zhang, E.K. Chere, K. McEnaney, Adv. Energy Mater. **140**, 2015 (1977)
6. Y. Lu, S. Dong, B. Zhou, Mater. Sci. Eng. B **228**, 1–6 (2018)
7. Wang et al., J. Phys. Chem. C **123**, 30640 (2019)
8. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvanicka, J. Luitz, *WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna University of Technology, Vienna, 2002).
9. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996)
10. S.B. Zhang, J.E. Northrup, Phys. Rev. Lett. **67**, 2339 (1991)
11. F.D. Muranghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30**, 244–247 (1944)
12. A. Mauger, C. Godart, Solid State Commun. **35**(10), 785–788 (1980). [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(80\)91074-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(80)91074-1)
13. P. Sinjukow, W. Nolting, [arXiv:cond-mat/0309369](https://arxiv.org/abs/cond-mat/0309369) (2003)
14. M. Shafer, J. Torrance, T. Penney, J. Phys. Chem. Solids **33**(12), 2251-IN2251 (1972)
15. P. Koidl, Phys. Rev. B **15**(5), 2493 (1977)
16. X. Wang et al., Phys. Rep. **888**(13), 1–57 (2020)
17. K. Capelle, G. Vignal, C.A. Ullrich, J. Phys. Rev. B **81**, 125114 (2010)
18. A. Aharoni, *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*, 2nd edn. (Oxford Science Publications, Oxford, 2000).
19. B.E. Larson, K.C. Hass, H. Ehrenreich, A.E. Carlsson, Phys. Rev. B **37**, 4137 (1988)
20. S. Sanvito, P. Ordejon, N.A. Hill, Phys. Rev. B **63**, 165206 (2001)
21. H. Raebiger, A. Ayuela, R.M. Nieminen, J. Phys. Condens. Matter **16**, L457 (2004)
22. G.K. Madsen, D.J. Singh, Comput. Phys. Commun. **175**, 67–71 (2006)
23. D.J. Singh, Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. **81**, 1–6 (2010)
24. X. Wang et al., Mater. Today Phys. **6**, 45e52 (2018)
25. H. Peng, J.-H. Song, M.G. Kanatzidis, A.J. Freeman, Phys. Rev. B **84**, 3650e3754 (2011)

FULL PAPER

Theoretical investigation of novel half Heusler compounds MRhSb (M = Nb & Ta): For optoelectronic and thermoelectric applications

Meryem Hamli¹ | Djillali Bensaid¹  | Amel Benkada¹ | Nour eddine Bouzouira² | Kadour Bencherif^{1,3} | Fathi Benzoudji⁴

¹Faculty of Sciences and Technology, University Belhadj Bouchaib, Ain-Temouchent, Algérie, Algeria

²University Centre Nour el Bachir El Bayadh, El Bayadh, Algeria

³Laboratory of the Study of Materials and Optical Instrumentation, Faculty of Science, University of Sidi-Bel-Abbes, Sidi-Bel-Abbes, Algeria

⁴Faculty of Exact Science, University of Djillali Liabes, Sidi-Bel-Abbes, Algeria

Correspondence

Djillali Bensaid, Institute of Science, University Belhadj Bouchaib, BP 284, Ain-Temouchent 46000, Algeria.

Email: djizer@yahoo.fr, djillali.bensaid@cuniv-aintemouchent.dz

Abstract

The main objective of this work is to make a detailed study on a new class of half heuslers which possess a 19 valence electron and which are sought for perpetually because of their thermoelectric performances. The mechanical, electronic structures, optical, and electrical transport properties are studied using full potential linearized augmented plane wave (LAPW) + local orbitals (lo) scheme, in the framework of density functional theory (DFT) with generalized gradient approximation (GGA) for the purpose of exchange correlation energy functional. The electronic structure is treated by the TB-mBJ exchange-correlation potentials. The independent elastic constants and the related mechanical properties are investigated. From the energy bands and density of states it is observed that the 3d-states of Nb, Ta, and Rh atoms contribute mainly to the conduction band, which results in increase in electrical and thermal conductivity of NbRhSb and TaRhSb. The optical constants as the dielectric function, refractive index, optical reflectivity, and absorption coefficient were calculated and discussed in detail. The dependence of Seebeck coefficient, electrical conductivity, and power factor on the Fermi level is investigated.

KEYWORDS

electronic structure, half-Heusler alloys, optical properties, thermoelectric transport properties

1 | INTRODUCTION

Thermoelectricity is proposed as one of the possible ways to address energy problems (the energy crisis and the environmental impact) [1–3]. For this reason, research in recent decades is concentrated on the thermoelectric half-Heusler materials, since they possess a wide variety of interesting physical properties [4–8]. The advantage of these materials is to convert heat directly into electricity without any other means. For reaching such material it is necessary that the material bears a maximum value of figure of merit ZT (At this time, the best reliable maximum thermoelectric figure of merit ZT_{\max} for MNiSn-related compounds is about .7 [9] with one reported $ZT_{\max} > 1$ [10]). Generally, half-Heusler materials are considered to be promising thermoelectric materials due to their high temperature stability and because of their relatively large Seebeck coefficient and electrical conductivity, and therefore, high power factors. Among the half-Heusler alloys which possess a maximum power factor and which are determined experimentally, the alloys based on TiCoSb, $\text{TiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Sb}$ [11], and the ZrNiSn-based alloys, [9] their power factor are $23 \mu\text{W}/\text{cmK}^2$ at 850 K and $34 \mu\text{W}/\text{cmK}^2$ at 750 K, respectively. Based on the first-principles calculations J. Yang et al [12] concludes that the HHs of Co, Rh, Fe, and LaPdBi are good the thermoelectric materials due their maximum power factors. On purely experimental techniques Lkhagvasuren et al

[13] determined the thermal diffusivity, the Seebeck coefficient (S) and the electrical conductivity of the half-Heusler compound TiNiSn is inferred that the introduction of Mn is proven to be an effective way to reduce the lattice thermal conductivity and enhance the electronic properties for these compounds to be that favored for thermoelectric applications. In the light of the work of Shashwat Anand et al [14], we consider that NbRhSb and TaRhSb are stable and have interesting thermoelectric and magnetic properties. These two alloys among the group of 19-electron half-Heuslers which have high thermoelectric performance, these systems allow opening a breach for improved and manufactured devices according to our needs.

Using the *ab initio* calculations and the Boltzmann transport equation under the constant relaxation time approximation, the mechanical parameters have been evaluated and the electronic structures, in particular the band deviations with two approaches, their optical properties and electrical transport are studied.

This article is organized as the following. The computational method was explained in Section 2. Detailed results of the mechanical, electronic structures, optic and the transport properties are given in Section 3. We summarize the paper in Section 4.

2 | COMPUTATIONAL APPROACH

First-principles calculations of NbRhSb and TaRhSb half-Heusler compounds were performed within the density functional theory (DFT) framework as implemented in Wien2k code [15] based for the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) Scheme [16]. This method is among one of the most accurate methods for calculation of electronic structure, for the treatment of exchange and correlation and provides a relatively efficient and accurate method to evaluate ground state energy states of condensed materials. The latest generalized gradient approximation (GGA) proposed by Perdew–Burke–Ernzerhof [17] for the exchange and correlation potential is used. The gap correction is predicted in the electronic properties with the recent Tran and Blaha-modified Becke–Johnson potential (TB-mBJ) [18]. We choose a value of cut-off parameter $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}} = 7$ for controlled the interstitial plane wave part of the basis, where K_{max} is the magnitude of the largest k -vectors, the maximum radial expansion l_{max} is set to be 10 and R_{MT} corresponds to the minimum of the muffin tin radii of the atoms in the unit cell. The Muffin tin radii (R_{MT}) are chosen to be 2.37, 2.2, 2.22, 2.1, and 2.24 a.u for Nb, Ta, Rh, and Sb, respectively. We have used $10 \times 10 \times 10$ Monkhorst–Pack k -point mesh [19, 20]. We used the energy convergence criterion of 10^{-6} eV for self-consistent FP-LAPW calculation. In this work the calculation of transport coefficients, are based the semi-classical Boltzmann theory and the rigid band approach implemented in the BoltzTraP code [21].

3 | RESULTS AND DISCUSSION

3.1 | Structural properties

The typical crystal structure of half-Heusler compound XYZ is a zinc-blende (ZnS-type) lattice with space group $F\bar{4}3m$ (space gr. no. 216), where there are three atoms, X, Y, and Z in the primitive unit cell. X and Y is located at one of the two body diagonal positions (1/4, 1/4, 1/4) in the cell, leaving the other one (3/4, 3/4, 3/4) unoccupied. In the literature there are varieties documents that discuss the atomic position of HH in the network [22, 23].

In order to determine the fundamentals state properties of the compound MRhSb using the approximation GGA. We have calculated of the total energy according to the volumes of unit cell with different volumes around the equilibrium and we adjusted the curve (E , V) by the Murnaghan equation of state [24] which takes the following expression:

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

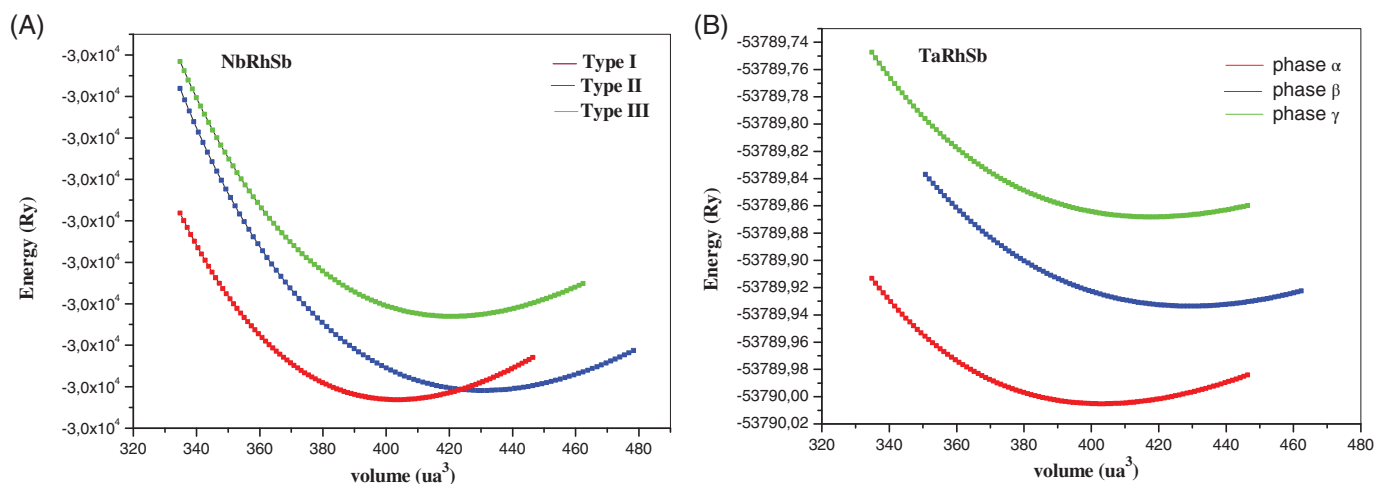
where P is the pressure, V_0 is the equilibrium volume, V is the deformed volume, B is the bulk modulus, and B' is the derivative of the bulk modulus.

First, we posed the three phases α, β , and γ for our compounds according to atomic configuration (see Table 1), Second we have calculated the total energy for three phase.

We show in Figure 1(A), (B) the variation of the energy as a function of volume for the three phases α, β , and γ respectively of MRhSb ($M = \text{Nb, Ta}$). The optimized lattice constants indicate that they $a_\alpha < a_\beta < a_\gamma$ for two compounds. We are summarized in Table 1, the lattice constant (a), bulk modulus (B), pressure derivative (B') and total energies. The phase which possesses the most energetically favorable atomic arrangement is the phase α , while the γ -phase has a smaller lattice constant, We find that our results are caused to the facts: (i) Effect of the first nearest neighbors of the atoms Nb (Ta), Rh, and Sb. (ii) The size of Rh is smaller than that of Ta and is equal to Nb. Thus, a strong bond is formed

TABLE 1 The calculated lattice constants, bulk modulus (B), bulk modulus's pressure derivatives (B'), and energy of the MRhSb ($M = \text{Ta}, \text{Nb}$)

Compounds	Phase	Atomic positions	$a(\text{\AA})$	$B(\text{GPa})$	B'	$E_{\text{min}}(\text{Ry})$
NbRhSb	Phase α	Nb(.5,.5,.5) Rh (.25,.25,.25) Sb (0,0,0)	6.2157	152.74	4.53	− 30178.844416
	Phase β	Nb(.25,.25,.25) Rh (0,0,0) Sb (.5,.5,.5)				− 30178.761812
	Phase γ	Nb(0,0,0) Rh (.5,.5,.5) Sb (.25,.25,.25)				− 30178.725973
Exp			6.117 ^a			
TaRhSb	Phase α	Ta(.5,.5,.5) Rh (.25,.25,.25) Sb (0,0,0)	6.2055	161.47	4.73	− 53790.005217
	Phase β	Ta(.25,.25,.25) Rh (0,0,0) Sb (.5,.5,.5)				− 53789.933571
	Phase γ	Ta(0,0,0) Rh (.5,.5,.5) Sb (.25,.25,.25)				− 53789.868129
Exp (TaRuSb)			6.135 ^a			

^aIn Reference [24].**FIGURE 1** Calculated total energy for (A) NbRhSb and (B) TaRhSb with half-Heusler structure as a function of the volume for three phase α , β , and γ

between Sb and Ta (Nb) resulting in the lowest total energy in the α phase. We will mention that the relative error of volume between the two materials in the α phase is of the order .01.

One can see from Table 1 that the parameter for NbRhSb is deviated to 1.61% compared of the available experimental lattice parameter [25]. We have not found the literature articles concerning the material TaRhSb, that is why we compared our results with values of another similar material, and we find that our results can be cited as references in the next works.

The bulk modulus B represents the resistance to fracture. From Table 1, the calculated bulk modulus B of TaRhSb is larger than the bulk modulus of NbRhSb. It can be note that the replacement of the atom which occupies the X-site by another atom of the transition metal of low electro-negativity increases the rigidity of material.

3.2 | Elastic properties

The study of elastic property is among the most important physical properties of materials, which provide important information on the bonding characteristic between adjacent atomic planes. Generally, in ab initio calculations the elasticity of a solid can be described within a continuous displacement field. The continuum theory of elasticity is derived from the theory of lattice vibrations [26].

From the elastic constants C_{ij} it is possible to obtain information on the phonon normal modes, the Debye temperature and the mechanical (dynamic) stability of the crystal.

For a single-crystal, the bulk modulus (B) can be determined by fitting the curve which gives the total energies for a set of atomic volumes using the Murnaghan Equation [24]. Then, these elastic constants C_{ij} allow us to have other mechanical properties as the shear modulus, Young's modulus (E), Poisson ratio (ν), and Debye temperature (θ_D). For obtaining the elastic constants from their known structure a popular approach [27, 28], which is based on the analysis of the changes in calculated total energy values resulting from changes in the strain, is used.

Since NbRhSb and TaRhSb are cubic compounds, so only there are three independent elastic stiffness constants C_{11} , C_{12} , and C_{44} are needed to evaluate all the elastic moduli using the following expressions: [29].

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}, \quad (2)$$

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}), \quad (3)$$

$$E = \frac{9GB}{G + 3B}, \quad (4)$$

$$\nu = \frac{1}{2} \left[\frac{(B - \frac{2}{3}G)}{(B + \frac{2}{3}G)} \right], \quad (5)$$

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}), \quad (6)$$

$$\frac{5}{G_R} = \frac{4}{C_{11} - C_{12}} + \frac{3}{C_{44}}, \quad (7)$$

$$G = 1/2(G_R + G_V), \quad (8)$$

the computed elastic constants values for NbRhSb and TaRhSb are listed in Table 2. It is well known that C_{11} measures the unidirectional compression induced along principal crystallographic directions.

The dynamical or mechanical stability condition of a lattice implies that the energy change $\Delta E \sim C_{ij}e_i e_j$ upon any small deformation is positive. This condition can be formulated in terms of elastic constants .the stability criteria for cubic crystal [30, 31]:

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, (C_{11} + 2C_{12}) > 0, \text{ and } C_{11} > B > C_{12}.$$

From our calculations, we note that the theoretical elastic constants of cubic NbRhSb and TaRhSb satisfy all of the conditions (see Table 2).

Also, the values of the elastic constants show that TaRhSb is rigid than NbRhSb.

Note that the elastic constants of these compounds were not measured experimentally. The present work is a useful prediction study and may be used as a reference in future investigations on these compounds.

In comparison, the anisotropy parameter A to the values of A listed in Table.2, we see that A are greater than one for our compounds, so NbRhSb and TaRhSb are anisotropic.

The computed results on Young's modulus (E), the shear modulus (G), and Poisson's ratio (ν) of the three compounds using GGA are listed in Table.2. From these results, the obtained values of the Young's modulus (E) and the shear modulus (G) are big, this means that our compounds are of great stiffness. We note that E and G for NbRhSb are larger than TaRhSb, so NbRhSb is more resistant to tensile and shear strength than TaRhSb.

Poisson's ratio used to measures the stability of the crystal against shear deformation and gives a useful idea about the nature of the bond. The obtained values of the Poisson's ratio (ν) for TaRhSb and NbRhSb compounds are .352, .223, respectively. When Poisson's ratio (ν) is larger than $1/3$, the material behaves in a ductile nature; otherwise, it behaves in a brittle nature. In comparison these values to the criterion of Frantsevich et al [32] rule, the Poisson's ratio (ν) values obtained indicate the ductile behavior for TaRhSb and a brittle nature for NbRhSb. Also, when we compare the values of ratio (B/G) for our compounds to Pugh's index [33] criterion, we found the same result, TaRhSb a compound is a ductile nature and the NbRhSb compound is a brittle nature.

Finally, one can point that the value of B (bulk modulus) calculated from the elastic constants has nearly the same value as the one obtained from the determination of the minimum energy lattice constant using GGA approximation. It allows us to observe the accuracy and the efficiency of the calculated elastic constants of TaRhSb and NbRhSb compounds.

TABLE 2 The calculated elastic constants, bulk modulus (B), Young's modulus (E), shear modulus (G , G_V , G_R) (in GPa), Poisson's ratio and anisotropic ratio (A) and the ratio (B/G) corresponding to the MRhSb ($M = \text{Ta}$ and Nb) compounds in the cubic phase using the GGA

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	E	G_V	G_R	G	ν	A	B/G
TaRhSb	193.84	140.88	81.66	158.53	140.77	59.58	44.54	52.06	.352	3.08	3.04
NbRhSb	192.63	134.93	77.321	154.166	154.16	57.932	129.198	93.565	.223	2.68	1.64

Abbreviation: GGA, generalized gradient approximation.

3.3 | Electronic properties

3.3.1 | Band structure

To determine the electronic properties, we have calculated energy band structure for materials semiconductors NbRhSb and TaRhSb at equilibrium lattice parameters, along the high symmetry directions in the Brillouin zone using the GGA approximation proposed by J. P. Perdew and Y. Wang [16] and the modified for the Becke–Johnson (mBJ) exchange functional correlations [34, 35]. The Figure 2(A), (B) displays the band structure of NbRhSb and TaRhSb respectively with GGA approximation, and the band structure of NbRhSb and TaRhSb, respectively, with mBJ potential approximation is depicted in Figure 2(C), (D) for majority and minority spin.

The gap value obtained from our band structure calculations for NbRhSb and TaRhSb, respectively, using GGA and the new mBJ are summarized in Table 3.

The band profiles with GGA approximation are quite similar for the both studied compounds. The semiconductors character for our compounds NbRhSb and TaRhSb are confirmed by their band structures.

From the Figure 2(A), (B) and near the Fermi level E_F , the valence band maximum is located at Γ point and is derived primarily from Rh states or the conduction band minimum is located at X point and is dominated by the Ta or Nb states. Therefore, our compounds display an indirect band gap semiconductor at ($\Gamma \rightarrow X$), and their value are .97 eV for NbRhSb and 1.15 eV for TaRhSb. This gap value considerable making them ideal candidates for thermoelectric applications. In the absence of the literature values, we proposed the gap values of the others half Heusler which are similar to our compounds [36].

To evaluate the exactitude of the calculated band gaps, the results band gaps obtained with mBJ for our compounds are compared with the theoretical calculations of this work with GGA approximation. It is clear from the Table 3, that the results obtained by mBJ made a correction. No literature results were found to compare our gap values. Therefore we chose half-Heusler materials similar to ours for comparison.

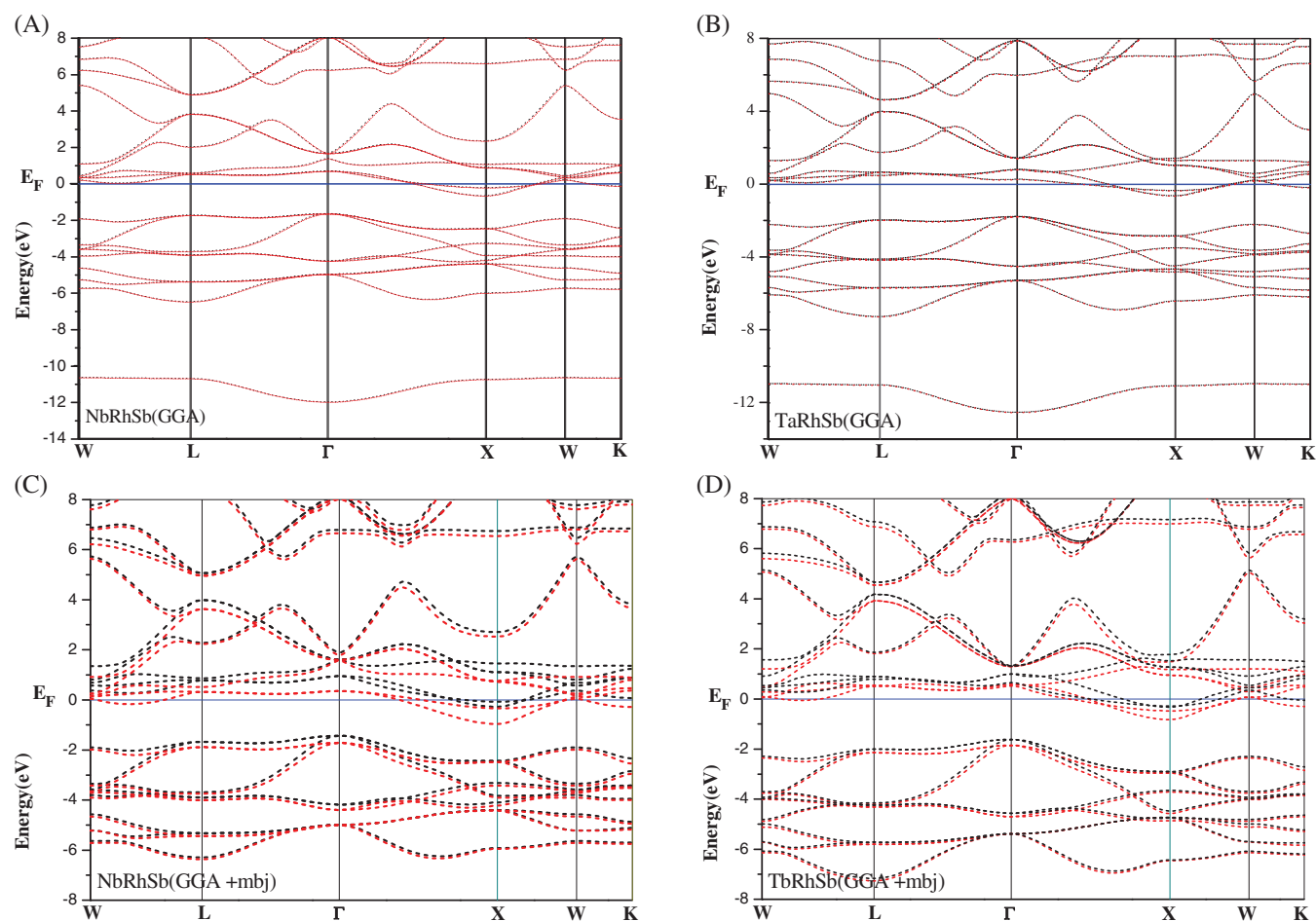


FIGURE 2 Energy bands for majority-spin (dotted red line) and minority-spin (dotted black line) electrons of (A, C) NbRhSb (B, D) TaRhSb with generalized gradient approximation (GGA) and GGA + mBJ approach, respectively

TABLE 3 Band gap, static refractive index, refractive index, and transport properties of NbRhSb and TaRhSb compounds at room temperature

	E_g		$\epsilon(0)$	$n(\omega)$	$\sigma(\Omega\text{m})^{-1}$	$S(\text{V K}^{-1})$	$\chi(\text{m}^3/\text{Mol})$	$C_p(\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}})$
	GGA	MBJ						
NbRhSb	.978	1.018	93.45	9.78	3.28×10^5	1.44×10^{-4}	5.43×10^{-10}	1.036
(ZrRhSb)	1.215 ^a							
TaRhSb	1.153	1.37	55.10	7.45	2.17×10^6	1.77×10^{-5}	5.86×10^{-10}	1.102
(HfRhSb)	1.145 ^a							

Abbreviation: GGA, generalized gradient approximation; MBJ, modified Becke–Johnson.

^aIn Reference [24].

To shed light on the spin effect, we have plotted the band structure for both directions (up and down) (see dotted red and black line in Figure 2). We observe that the spins up bands are coincident with spin down for the NbRhSb and TaRhSb compounds for the two approaches. But in the mBJ approach, we notice a small bursting between the bands above the Fermi level because of mBJ potential.

We conclude that the calculated results MRhSb (M = Nb and Ta) by mBJ are an efficient theoretical technique for the calculation of the band structures. The technique is much superior to the commonly used GGA.

It is also revealed that the efficient results provided by mBJ are due to the proper treatment of the electronic states, the results predict that mBJ will be a successful tool for the semiconductors with a narrow-gap.

3.3.2 | Electronic densities of states

To understand the nature of the bonding in the half-Heusler MRhSb (M = Nb and Ta) compounds, we have calculated the electronic densities of states (DOS). The electronic DOS (total and partial) in the (1 1 0) plane of MRhSb (M = Nb and Ta) is shown in Figure 3(A), (B). The total and partial DOS for all studied gives information about the influence of electronic properties of constitutional atoms on their chemical bonding.

The DOS profiles are quite similar for our compounds NbRhSb (Figure 3(A)), TaRhSb (Figure 3(B)). From the Figure 3(A), (B) the total DOS and local DOS for MRhSb (M = Nb and Ta), and at the Fermi level we can see that there is band with narrow gap for our compounds. This band demonstrates the semiconductor character for the both compounds. One clearly sees some peak bands around the Fermi level of mostly d character, these bands are essentially composed through hybridization of Rh-d states with the states d of Ta or Nb. Below E_f mainly from the states of Rh-d states while the states above E_f are mainly due to the Ta, Nb d-states. Figure 3(A), (B) show that the states corresponding to Ta 5d for example, Nb 3d and preserve similar features in these compounds. We conclude that the electrons of M = (Ta, Nb) give the main contribution to conductivity of MRhSb (M = Nb and Ta) compound. The only difference between these important compounds is the peak position of states d above E_f .

The states for Sb atoms are located below the Fermi level E_f . The s orbital of the antimony (Sb) atoms contributes strongly between -12.5 and -7.5 eV and -14 , -9 eV for TaRhSb, NbRhSb compound, respectively, and between -8.67 eV and the Fermi level the contribution comes essentially from the p orbital of the antimony atoms for the NbRhSb compound and between -7.2 eV and the Fermi level for TaRhSb compound.

3.4 | Optical properties

On the basis of calculated electronic structure of the fcc MRhSb (M = Nb and Ta) compounds using the approximation GGA proposed by Perdew–Burke–Ernzerhof [17], we computed the real and the imaginary part of the dielectric function. In fact, the real and imaginary part of the dielectric function is performed by the Kramers–Kronig relationship. [37, 38]:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (9)$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (10)$$

thus, for the other optical properties that the refractive index $n(\omega)$, we can be calculated from the dielectric function.

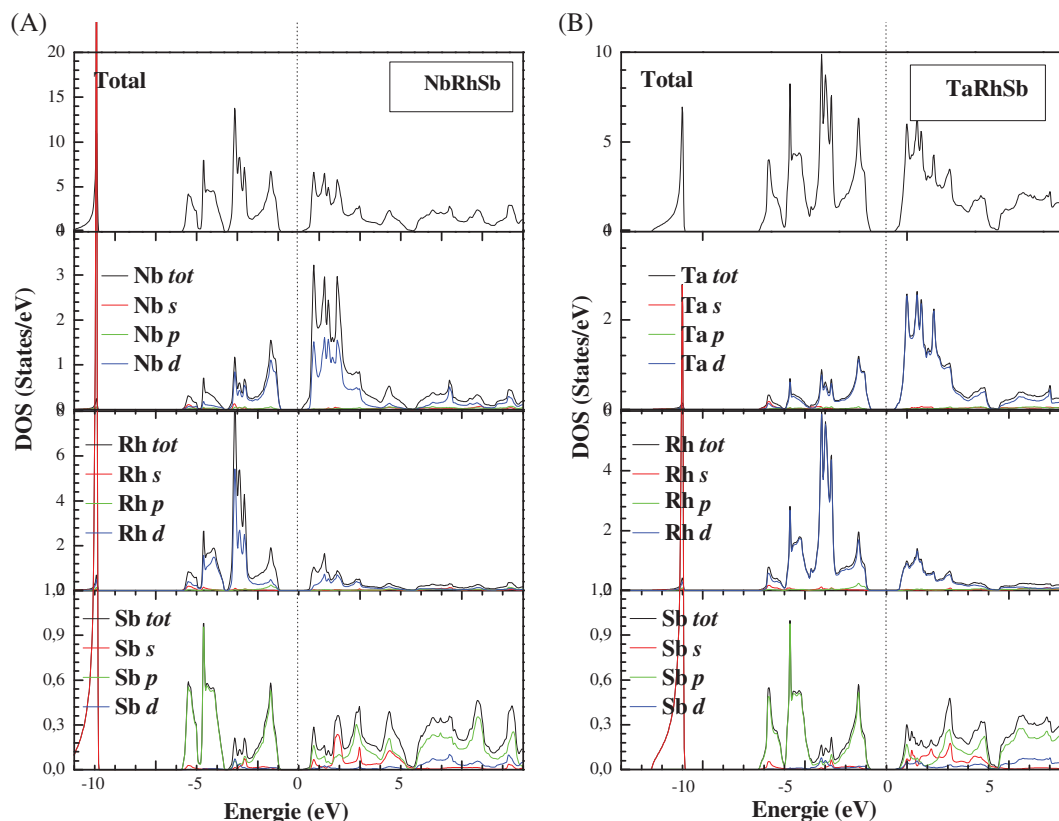


FIGURE 3 Total and partial densities of states (TDOS, PDOS) for (A) NbRhSb and (B) TaRhSb in its stable phase calculated using the generalized gradient approximation (GGA) approximation

The optical parameters: $\varepsilon_1(\omega)$, $\varepsilon_2(\omega)$, and $n(\omega)$, was calculated and are summarized in Table 3.

Figure 4(A), (B) displays the calculated real and imaginary for the both materials NbRhSb and TaRhSb, respectively.

From Figure 4, we can see that the critical points in the imaginary part of the dielectric function occur at about .205 and .149 eV for the TaRhSb and NbRhSb compounds, respectively. It is noted that $\varepsilon_2(\omega)$ determine the absorption behavior and it is similar for the both of compounds. Behavior principal in the imaginary part of the dielectric function is localized with a peak maximum around 2.65, 2.40 eV for TaRhSb and NbRhSb, respectively. The occurrence of the peaks at the energy range of approximately 2.8–9 eV for our compounds is due to the electronic transitions into the conduction bands from the valence bands.

We present also in Figure 4 the real part. From the spectra presented in Figure 4, for the real part of the dielectric function $\varepsilon_1(\omega)$, we can see clearly that the static dielectric constant at a frequency equal to zero are: $\varepsilon_1(\omega) = 93.45, 55.10$ for TaRhSb and NbRhSb, compounds, respectively.

The real part of the dielectric function becomes zero to 2.82, 2.58 eV for the TaRhSb and NbRhSb, respectively. These energies coincide with the most intense peak in the variation of the refractive index.

The behavior of the real part of the dielectric function $\varepsilon_1(\omega)$ is subdivided into three regions: Main peaks located at 2.32, 2.43 for TaRhSb and NbRhSb, compounds, respectively. Begin to decrease and become negative to attaining a minimum value at 6.41, 4.63 eV for the both materials of TaRhSb and NbRhSb compounds, respectively. The sharp decrease in $\varepsilon_1(\omega)$ indicate that the materials do not interact with the photon. Then a slight increase to zero at high energies.

Knowing $\varepsilon_1(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$, the refractive index of a medium can be expressed by an index complex refractive:

$$n(\omega) = \frac{1}{2} \left[\left(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2 \right)^{1/2} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}, \quad (11)$$

the refractive index $n(\omega)$ are displayed in Figure 4. At zero frequency, the refractive index $n(0)$ are 7.45, 9.78 for the TaRhSb, NbRhSb compounds, respectively. The results obtained for the static refractive index from the real part of the dielectric function are found to be satisfying the condition $n(0) = \varepsilon_1(\omega)^{1/2}$, which also validates the results obtained from Figure 4. The refractive index increases from the static value to attain a maximum of 2.34 at .23 eV for the TaRhSb and 4.039 at .2 eV for the NbRhSb. This maximum refractive index coincides with the energy that cancels the real part of the dielectric function.

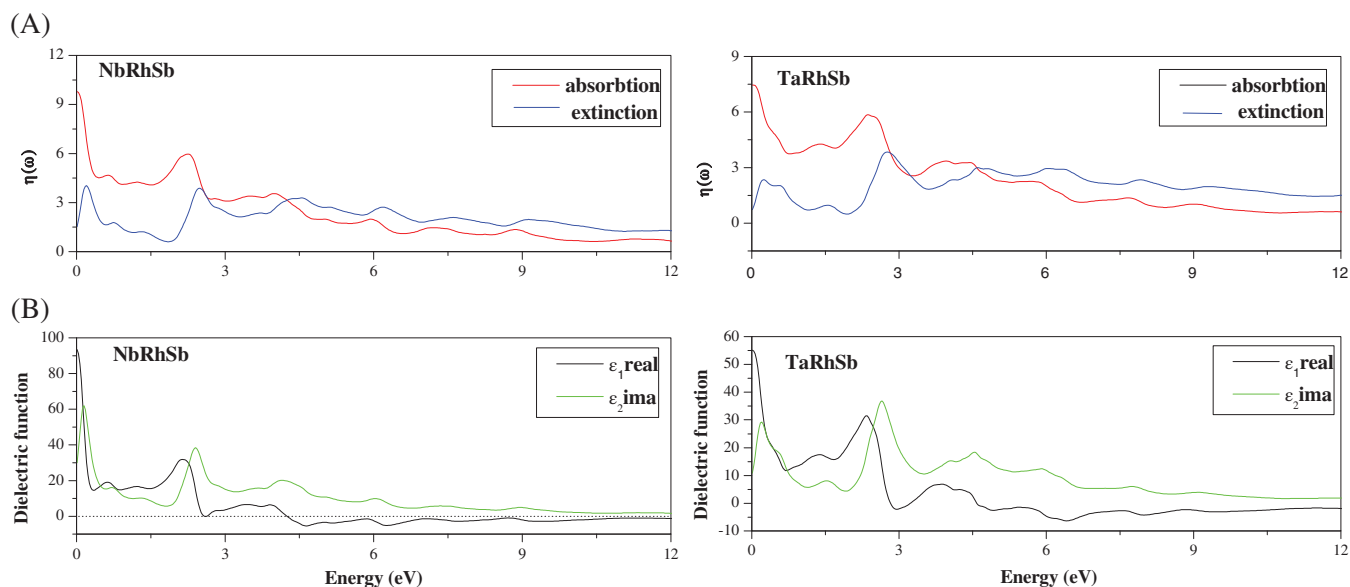


FIGURE 4 Dielectric and refractivity function and for NbRhSb and TaRhSb

Then decreases rapidly to its minimum value which is smaller than one. As the values of the refractive indices are greater than one for our compounds, the photons entering these materials are slowed down by the interactions with the electrons in the materials.

3.5 | Transport properties

Material is suitable for a specific application it is necessary to study their fundamental properties such as electrical and thermal conductivity. For example, a piezoelectric material should be an electrical insulator to avoid current leakages when an electric field is applied [39].

Thermal and electrical transports are among the properties of crystal transport and are currently being studied intensively in the literature due to the interest in finding more efficient thermoelectric materials to be used for energy harvesting and waste heat recovery [1, 40–43].

Next, we move on to study thermoelectric properties employing the BoltzTraP [20] code. Under rigid band approximation [44], depending on the type of doping, the Fermi level moves up or down, but the underlying band structure is not allowed to change.

To assess the performance of a thermoelectric material it is necessary to calculate thermoelectric power factor ($PF = \sigma S^2$), the values for Seebeck coefficient (S) and electrical conductivity (σ), all these parameters are linked by the figure of merit ZT , defined by

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa}, \quad (12)$$

where κ is the thermal conductivity, which consists of the electron thermal conductivity (κ_e) and the lattice thermal conductivity (κ_l). Both components can be separated by the Wiedermann–Franz law [45], and T is the temperature [46]. To achieve better thermoelectric performance the ZT value must be higher which requires a maximum power factor value (PF) and the minimum thermal conductivity.

The Figure 5(A)–(D) shows the chemical potential dependence of the, power factor, electrical conductivity, Seebeck coefficient and densities of states at the room temperatures 300 K of NbRhSb and TaRhSb, respectively .

It is clear that the thermopower value S is large in the area of the chemical potential .65–.74 eV, because the material must have a high DOS as can be seen in Figure 5(C), while the power factor σS^2 is small due the very low DOS at the CBM (conduction band minima) for n-type doping (We mention that the level of fermi E_f is localized to an equal energy .69 Ry). The maximum power factor for p-type doping is obtained for NbRhSb.

In the rigid-band approximation, the number of carriers (electrons and holes) is changed by varying the chemical potential. For NbRhSb (TaRhSb) a sharp transition in S around .7(.57) Ry is observed because this energy corresponds to the doping domain of the main carriers. In the case of n-type doping, the Fermi level gets up-shifted, which corresponds to positive S . For p-type doping, the Fermi level shifts down and the corresponding S is negative. (see Figure 5(C)).

At 700 K, there are two peaks in the vicinity of the Fermi level which are located at .653 and .776 eV and that corresponding the values of the thermoelectric power factors 1.74×10^{12} W/K²m et 6.49×10^{11} W/K²m, respectively, for NbRhSb (see Figure 6(B)).

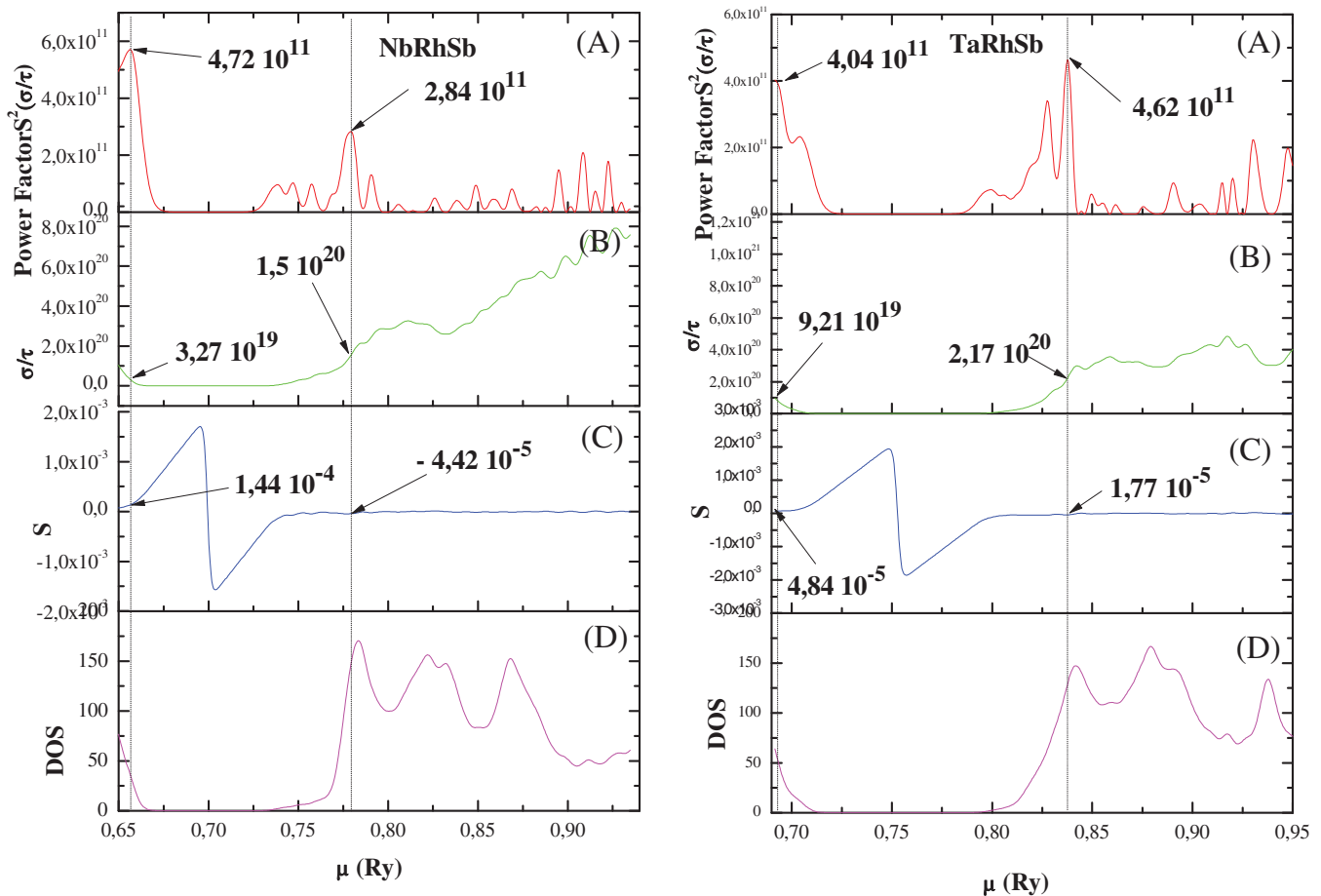


FIGURE 5 Density of states and electrical transport properties versus the Fermi levels for NbRhSb and TaRhSb. The units for DOS, σ/τ , S , and $S^2\sigma/\tau$ are state $\text{eV}^{-1}\text{u. c}^{-1}$, $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}$, V K^{-1} , and $\mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}\text{s}^{-1}$, respectively

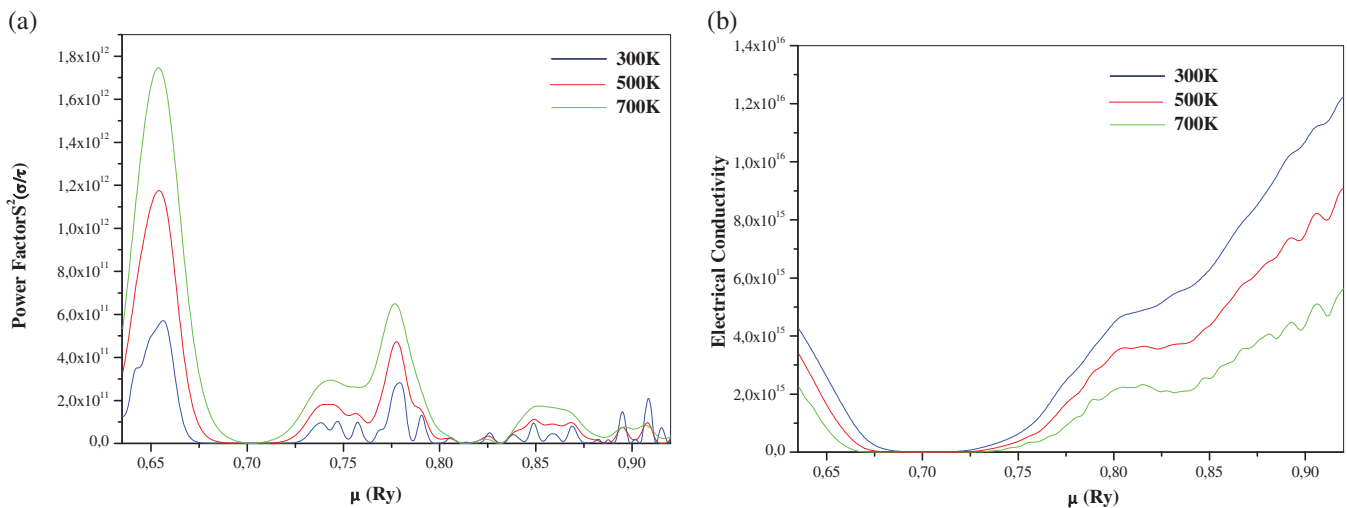


FIGURE 6 The variation of (A) power factor and (B) electrical conductivity at three temperature for NbRhSb

At 300 K the Seebeck coefficient which corresponds a maximum value of power factor equal to $131.83 \mu\text{V/k}$, our result is in good agreement with the value of the Seebeck coefficient of the well-known thermoelectric material PbTe ($150 \mu\text{V/k}$) [47].

In Figure 6(A), we show the variation of the electrical conductivity as a function of chemical potential at three temperatures indicate the values of the electrical conductivities decrease until null at the Fermi level and then increase. The values of the electrical conductivity decrease with increasing temperature. We find that the lower values of NbRhSb and TaRhSb are in agreement with their semiconductor character, illustrated by their respective density of states.

The calculated resistivity value at room temperature is 3.04×10^{-6} and $4.6 \times 10^{-7} \Omega\text{cm}$ for NbRhSb and TaRhSb, respectively, which is in the same order of magnitude as the previously reported values for other Heusler compounds.

We summarize the different transport properties at ambient temperature for the two materials in Table 3.

4 | CONCLUSION

In the course of our systematic investigation from first-principles calculations using the FP-LAPW method within the GGA approximation to describe the structural, electronic, elastic, optical and transport properties of MRhSb ($M = \text{Ta, Nb}$). The calculated equilibrium lattice constants for NbRhSb are in good agreement with the experiment value. It is noted that the GGA approximation underestimate the results. For the compounds TaRhSb we do not have experimental or theoretical data in the literature for compared. Also for the other properties, such as bulk modulus B and its pressure derivative B' , there are no experimental or theoretical data in the literature for comparison. Then, we have calculated the band gap for MRhSb ($M = \text{Ta, Nb}$), and compare the mBJ results with those calculated GGA approximation, it is concluded that mBJ approximation presents better band gap than obtained by GGA approximation. The results predict that mBJ will be a successful tool for the semiconductors with a narrow-gap. The total and partial DOS for our compounds, show that d-electrons of $M = (\text{Ta, Nb})$ and d-electrons Rh give the main contribution to conductivity of MRhSb ($M = \text{Ta \& Nb}$) compounds. The study of elastic properties, such as the computation of the elastic constants, anisotropy factor, shear modulus G , Young's modulus E , and Poisson's ratio satisfy the criteria of mechanical stability of a cubic phase. Also, the B/G ratio indicates that the NbRhSb compound is brittle in nature while the TaRhSb compound is ductile in nature. Also The investigation of optical properties, of various parameters (the dielectric function, refractive index) are calculated and analyzed. Finally the transport properties (electrical conductivity, Seebeck coefficient, factor power) as a function of chemical potential at room temperature are calculated. The maximum power factors are estimated and should be able to provide useful guidance to the experimental search for good thermoelectric compounds.

AUTHOR CONTRIBUTIONS

Hamli Meryem: Methodology; software. **Djillali Bensaid:** Investigation; methodology; software; writing-original draft. **Amel Benkada:** Software; writing-review & editing. **Nour eddine Bouzouira:** Writing-review & editing. **Kadour Bencherif:** Writing-original draft. **Fathi Benzoudji:** Methodology; supervision.

ORCID

Djillali Bensaid  <https://orcid.org/0000-0003-2165-2406>

REFERENCES

- [1] G. J. Snyder, E. S. Toberer, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 105.
- [2] H. Alam, S. Ramakrishna, *Nano Energy* **2013**, *2*, 190.
- [3] M. K. Yadav, B. Sanyal, *Mater. Res. Express* **2014**, *1*, 015708.
- [4] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D. T. Morelli, G. P. Meisner, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 8615.
- [5] H. Hohl, A. P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, E. Brcher, *J. Phys.: Condens. Matter* **1999**, *11*, 1697.
- [6] P. Larson, S. D. Mahanti, S. Sportouch, M. G. Kanatzidis, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 15660.
- [7] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. Van Engen, K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 2024.
- [8] J. Pierre, R. Skolozdra, J. Tobola, S. Kaprzyk, C. Hordequin, M. A. Kouacou, I. Karla, R. Currat, E. Lelievre-Berna, *J. Alloys Compd.* **1997**, *262-263*, 101.
- [9] Q. Shen, L. D. Chen, T. Goto, T. Hirai, J. Yang, G. P. Meisner, C. Uher, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 4165.
- [10] S. Sakurada, N. Shutoh, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 082105.
- [11] T. Wu, W. Jiang, X. Y. Li, Y. F. Zhou, L. D. Chen, *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 103705.
- [12] J. Yang, H. Li, T. Wu, W. Zhang, L. Chen, J. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2880.
- [13] Lkhagvasuren et al., *AIP Adv.* **2017**, *7*, 045010.
- [14] S. Anand, K. Xia, V. I. Hegde, U. Aydemir, V. Kocovski, T. Zhu, C. Wolverton, G. J. Snyder, *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 1480.
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties, Karlheinz Schwarz Technical University, Wien, **2001**.
- [16] D. J. Singh, L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, 2nd ed., Springer, Berlin **2006**.
- [17] P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [18] F. Tran, P. Blaha, M. Betzinger, S. Blügel, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 226401.
- [19] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188.
- [20] J. D. Pack, H. J. Monkhorst, *Phys. Rev.* **1977**, *16*, 1748.
- [21] G. K. H. Madsen, D. J. Singh, *Comput. Phys. Commun.* **2006**, *175*, 67.
- [22] Y. Ono, S. Inayama, H. Adachi, T. Kajitani, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, 8740.
- [23] P. Villars, L. D. Calvert, *Pearson's Handbook on Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2nd ed., ASM International, Materials Park, Ohio, USA **1991**.
- [24] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. U S A* **1944**, *30*, 244.

- [25] C. B. H. Evers, C. G. Richter, K. Hartjes, W. Jeitschko, *J. Alloys Compd.* **1997**, 252, 93.
- [26] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia, PA **1976**. https://www.fzu.cz/~knizek/literatura/Ashcroft_Mermin.pdf.
- [27] M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 2493.
- [28] R. Khenata, A. Bouhemadou, A. H. Reshak, R. Ahmed, B. Bouhafs, D. Rached, Y. Al Douri, M. Rérat, *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 195131.
- [29] M. Born, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1940**, 36, 160.
- [30] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon Press, Oxford **1956**.
- [31] E. Schreiber, O. L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, McGraw-Hill, New York **1973**.
- [32] I. N. Frantsevich, F. F. Voronov, S. A. Bokuta, in *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators* (Ed: I. N. Frantsevich), Naukova Dumka, Kiev **1983**, p. 60.
- [33] S. F. Pugh, *Philos. Mag.* **1954**, 45, 823.
- [34] A. D. Becke, M. R. Roussel, *J. Phys. Rev. A* **1989**, 39, 3761.
- [35] A. D. Becke, E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 221101.
- [36] S. Ouardi, G. H. Fecher, C. Felser, J. Hamrle, K. Postava, J. Pištora, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 99, 211904.
- [37] J. S. Tell, *Phys. Rev.* **1956**, 104, 1760.
- [38] C. Ambrosch-Draxl, J. O. Sofo, *Comput. Phys. Commun.* **2006**, 175, 1.
- [39] R. Armiento, B. Kozinsky, M. Fornari, G. Ceder, *Phys. Rev. B* **2011**, 84, 014103.
- [40] S. Wang, Z. Wang, W. Setyawan, N. Mingo, S. Curtarolo, *Phys. Rev. X* **2011**, 1, 021012.
- [41] G. D. Mahan, J. O. Sofo, *Proc. Nat. Acad. Sci. U S A* **1996**, 93, 7436.
- [42] C. J. Vineis, A. Shakouri, A. Majumdar, M. G. Kanatzidis, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3970.
- [43] J. F. Li, W. S. Liu, L. D. Zhao, M. Zhou, *NPG Asia Mater.* **2010**, 2, 152.
- [44] M. S. Lee, S. D. Mahanti, *Phys. Rev. B* **2012**, 85, 165149.
- [45] G. Wiedermann, R. Franz, *Ann. Phys.* **1853**, 89, 497.
- [46] J. W. Sharp, E. C. Jones, R. K. Williams, P. M. Martin, B. C. Sales, *J. Appl. Phys.* **1995**, 78, 1013.
- [47] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **2010**, 81, 195217.

How to cite this article: Hamli M, Bensaid D, Benkada A, Bouzouira Ne, Bencherif K, Benzoudji F. Theoretical investigation of novel half Heusler compounds MRhSb (M = Nb & Ta): For optoelectronic and thermoelectric applications. *Int J Quantum Chem.* 2021;e26656. <https://doi.org/10.1002/qua.26656>



**Communications
nationales et
internationales**



Communications internationales :

- 1- **A.Benkada**, D.Bensaid, F.Kail
Participation orale dans DZ ENERGY INTERNATIONAL CONFERENCE le 26 Mars 2021 dans le thème : L'influence de la dilution de l'Hydrogène pour la métastabilité (Application photovoltaïque).
- 2- **A.Benkada**, D.Bensaid, M.Hamli
Participation avec poster dans 1st INTERNATIONAL CONFERENCE ON SUSTAINABLE ENERGY AND ADVANCED MATERIALS le 21 Avril 2021 dans le theme Half metallicity conversion during substituting a magnetic impurity (case : $Pb_{1-x}Mn_xSe$ $x=0.125,0.25$).
- 3- M.Hamli, **A.Benkada**, D.Bensaid
Participation avec poster dans 1st INTERNATIONAL CONFERENCE ON SUSTAINABLE ENERGY AND ADVANCED MATERIALS le 22 Avril 2021 dans le theme Investigation theoretical study of the physical properties evolution of new Half-heuslers compounds MRhSb(M= Nb, Ta).
- 4- S.Djoumi, **A.Benkada**, F.Kail,L.Chahed
Participation Orale dans la 4th international symposium on materials and sustainable development le 12 Novembre 2019 dans le thème : Metastability and hydrogen diffusion under illumination in silicon thin film elaborated by RF magnetron sputtering: influence of hydrogen dilution.
- 5- S.Djoumi, F.Kail, **A.Benkada**,L.Chahed
Participation Oral dans la 13eme JOURNEES MAGHREBINES DES SCIENCES DES MATERIAUX JMMS2020 le 09 Mars 2020 dans le thème : Hydrogen and metastability in hydrogène amorphous silicon thin films (a-Si:H) elaborated by Rf magnetron sputtering : effect of hydrogen dilution.

Communications nationales:

- 1- **A.Benkada**, D.Bensaid
Participation à la journée Doctorale le : 16 novembre 2020 avec un thème intitulé : La demi métallicité dans le semi-conducteur PbSe substitue par Mn (cas : 0.125 et 0.25).
- 2- M.Hamli, **A.Benkada**, D.Bensaid
Participation avec poster dans 1st NATIONAL CONFERENCE ON MATERIALS SCIENCES : FROM RESEARCH TO TEACHING Le 24 Février 2021 dans le thème : Investigation théorique des nouveaux composés demi-Heusler MRhSb (M = Nb , Ta).