

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

Universite Ain Témouchent-Belhadj Bouchaib



Faculté : Sciences et de la Technologie
Département : Science de la Matière
Laboratoire : Sciences des Matériaux et
Applications



THESE

Présentée pour l'obtention du **diplôme de DOCTORAT LMD 3^{ème} Cycle**

Domaine : Science de la Matière

Filière : Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

Par : ADDOU Oussama

Intitulé de la thèse

**Etude comparative des propriétés structurales,
électroniques, optiques et thermoélectriques des alliages à
base de bismuth et à base de lanthanides**

Soutenue publiquement, le 04/12/2024, devant le jury composé de :

Nom & Prénom(s)	Grade	Qualité	Etablissement de rattachement
Mr. MERADI Kada Abdelhafid	MCA	Président	U.B.B - Ain Temouchent
Mme. TOUIA Amina	MCA	Rapporteur	U.B.B - Ain Temouchent
Mme. BENYAHIA Karima	Pr	Co-rapporteur	U.B.B - Ain Temouchent
Mme. HAMAIDA Kheira	MCA	Examinatrice	U.B.B - Ain Temouchent
Mme. TAYEBOUN Fatima	Pr	Examinatrice	Université Djillali LIABES Sidi-Bel-Abbès

Année Universitaire : 2024/2025

Dédicaces

Je dédie ce travail

À mon père, pour son soutien et la confiance qu'il m'a accordée.

À ma mère, pour ses encouragements et ses sacrifices.

À mes chers frères.

À mes amies.

À tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près à réaliser ce travail.

À tous ceux qui aiment le bien pour tout le monde.

Remerciement

Tout d'abord, je remercie Dieu de m'avoir donné la force d'atteindre cette étape et ce moment, et c'est grâce à lui que ce présent travail a vu le jour.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Sciences des Matériaux et Applications, Faculté des Sciences et de la Technologie, l'Université "d'Aïn Témouchent- Belhadj Bouchaïb.

Je tiens à remercier mes chers parents qui m'ont consacré leur vie, qui m'ont soutenu durant mes études.

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé à compléter cette thèse.

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma grande gratitude et mes remerciements à ma superviseuse Dr. TOUIA Amina, elle m'a guidé dans mon travail à travers des conseils, des orientations, des travaux pratiques et théoriques à chaque étape de ma préparation au doctorat, m'aidant à trouver des solutions pour avancer et comprendre les circonstances entourant l'étudiant.

Je tiens à remercier chaleureusement Pr. BENYAHIA Karima, qui m'a aidé par ses observations, ses orientations et ses conseils dans la préparation de mon doctorat.

J'exprime mes remerciements au Dr. MERADI Kada Abdelhafid pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements et mon profond respect au Pr. TAYEBOUN Fatima et Dr. Hamaida Kheira d'avoir accepté d'examiner mon travail et me faire l'honneur de participer au jury.

Je remercie tous les membres de l'administration pour leurs efforts au service des étudiants, notamment le Pr. BENCHERIF Kaddour. Il a tout notre respect, notre appréciation et notre gratitude.

Table des matières

Introduction Générale	01
CHAPITRE I	
Généralités sur les alliages Heusler	06
I-1. Introduction	07
I.2. Généralités sur les alliages Heusler	07
I.2.1. Découvert	07
I.2.2. Structure cristalline.....	08
I.2.2.1. Alliages Half-Heusler	08
I.2.2.2. Alliages Full-Heusler	09
I.2.2.3. Les alliages d’Heusler quaternaires	10
I.2.2.4. Superstructure	11
I.2.2.5. Superstructures en mélanges Heusler	11
I.3. Semi-conducteur	12
I.3.1. Structure de bande	13
I.3.2. Statistiques de Fermi-Dirac	14
I.3.3. Semi-conducteurs directs et indirects ...	15
I.3.4. Types de semi-conducteurs	16
I.3.4.1. Semi-conducteurs intrinsèques	16
I.3.4.2. Semi-conducteurs extrinsèques	18
I.3.4.2.1. Semi-conducteurs de type n	18
I.3.4.2.2. Semi-conducteurs de type p	20
I.3.5. Recombinaison des porteurs	22
I.3.6. Jonction $p-n$	23
I.4. Thermoélectricité	24

I.4.1. Effets thermoélectriques	24
I.4.2. Effet Seebeck et coefficient Seebeck.....	25
I.4.3. Transport thermique	26
I.4.3.1. Conductivité thermique	26
I.4.3.1.1. Conductivité thermique du réseau	27
I.4.3.2. Chaleur spécifique	28
I.4.4. Transport de charges	28
I.4.4.1. Conductivité électrique	28
I.4.5. Facteur de mérite (ZT)	29
I.4.6. Facteur de puissance	32
I.4.7. Optimisation du transporteur	32
I.4.8. Applications technologiques	32
I.5. Optoélectronique	34
I.5.1. Lasers à semi-conducteur (Diode laser)	34
I.5.1.1. Le principe d'un laser	34
I.5.1.2. Principe d'un laser semi-conducteur	35
I.5.1.3. Hétérostructures	36
I.5.1.4. Processus de recombinaison	37
I.5.2. Physique des cellules solaires	39
I.5.2.1. Effet photovoltaïque	39
I.5.2.2. Principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque	39
I.5.2.2.1. Génération de porteurs de charge due à l'absorption de photons	40
I.5.2.2.2. Séparation des porteurs de charge photo générés	41
I.5.2.2.3. Extraction des porteurs de charge photo générés	41
I.5.2.3. Rayonnement solaire	42

I.6. Magnétisme.....	43
I.6.1. L'interprétation des phénomènes magnétiques dans les solides.....	44
I.6.2. Magnétisation	44
I.6.3. Classification des matériaux magnétique.....	45
I.6.3.1. Paramagnétisme.....	46
I.6.3.2. Diamagnétisme.....	47
I.6.3.3. Ferromagnétisme.....	48
I.6.3.3.1. Hystérésis magnétique.....	49
I.6.3.4. L'antiferromagnétisme.....	50
I.6.3.5. Ferrimagnétisme.....	51
I.6.4. La spintronique.....	52
I.6.4.1. Théorie de la spintronique.....	53
I.6.4.2. Applications technologiques de la spintronique.....	54

CHAPITRE II

Présentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	56
II.1.1. Introduction	56
II.1.2. L'équation de Schrödinger	56
II.1.3. L'approximation de Born Oppenheimer.....	57
II.1.4. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn	57
II.1.4.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn	57
II.1.4.2. Deuxième théorème de de Hohenberg et Kohn	58
II.1.5. Equations de Kohn et Sham	59
II.1.6. Résolution des équations de Kohn et Sham.....	61
II.1.7. La fonctionnelle d'échange-corrélation	62

II.1.7.1. Approximation de la densité locale (LDA)	63
II.1.7.2. Approximation de la densité de spin locale (LSDA).....	63
II.1.7.3. Approximation du gradient généralisé (GGA)	64
II.1.7.3.1. Approximation de Becke et Johnson modifié (<i>mBJ</i> -GGA)....	64
II.1.7.3.2. Approximation de Wu Cohen (GGA-WC).....	66
II.1.7.3.3. Approximation de GGA-PBE.....	66
II.1.7.3.4. Approximation de GGA-PBEsol.....	67
II.2. Les méthodes des ondes planes	67
II.2.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	67
II.2.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP- LAPW).....	69
II.2.2.1. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	69
II.2.2.2. La méthode LAPW+LO.....	70
II.2.2.3. La méthode APW+lo.....	70
II.2.2.4. Méthode mixte LAPW/APW+lo.....	71
II.2.2.5. Principe de la méthode FP-LAPW.....	73
II.3. Le code WIEN2K.....	74

CHAPITRE III

Aboutissements et Discussions	77
III.1. Étude comparative des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des composés <i>LaNiZ</i> ($Z = Sb, Bi$).....	78
III.1.1. Introduction.....	78
III.1.2. Approche de calcul	79
III.1.3. Propriétés structurales.....	80

III.1.4. Propriétés électroniques	83
III.1.4.1. Structures de bandes d'énergie	83
III.1.4.2 Densité d'état	84
III.1.5. Propriétés optiques.....	85
III.1.6. Propriétés thermoélectriques	93
III.1.7. Conclusion	102
III.2. Synthèse, propriétés structurales, électroniques, magnétiques, optiques et thermoélectriques de XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$) pour les dispositifs de spintronique.....	104
III.2.1. Introduction	104
III.2.2. Approche de calcul	105
III.2.3. Propriétés structurales.....	105
III.2.4. Propriétés électroniques et magnétiques	108
III.2.4.1. Structures de bandes d'énergie.....	108
III.2.4.2. Densité d'état.....	110
III.2.4.3. Moments magnétiques.....	112
III.2.5. Propriétés optiques.....	112
III.2.6. Propriétés thermoélectriques.....	127
III.2.7. Conclusion.....	130
Conclusion Générale.....	132
Bibliographie.....	136

Liste des Figures

Figure I.1	La structure cristalline des alliages Half-Heusler (a) et full-Heusler (b).	08
Figure I.2	Structure de Half-Heusler (a) et sa relation avec la structure de blende de zinc (b) et avec la structure de sel gemme (c).	09
Figure I.3	Structure de Full-Heusler (a) et sa relation avec la structure de blende de zinc (b) et avec la structure de sel gemme (c).	10
Figure I.4	Évolution de la superstructure en $Co_8Mn_8Sb_8$ à partir de la structure Half-Heusler $CoMnSb$.	12
Figure I.5	Bande d'énergie des matériaux.	13
Figure I.6	Fonction de distribution de Fermi-Dirac $f(E)$ versus $(E - E_F)$ pour différentes températures.	15
Figure I.7	Illustration d'exemples de deux semi-conducteurs, l'un avec une bande interdite directe et l'autre avec une bande interdite indirecte.	16
Figure I.8	Semi-conducteur intrinsèque, (a) Diagramme de bande schématique, (b) Densité d'états, (c) Fonction de Fermi Dirac, (d) Concentration de porteurs.	17
Figure I.9	Semi-conducteur de type n , (a) Diagramme de bande schématique, (b) Densité d'états, (c) Fonction de Fermi Dirac, (d) Concentration de porteurs.	20
Figure I.10	Semi-conducteur de type p , (a) Diagramme de bande schématique, (b) Densité d'états, (c) Fonction de Fermi Dirac, (d) Concentration de porteurs.	22
Figure I.11	(a) Schéma d'une jonction $p-n$. (b) Schéma des bandes d'énergie des semi-conducteurs de type p et de type n avant contact. (c) Schéma des bandes d'énergie des semi-conducteurs de type p et de type n après contact. (d) Création de charges d'espace lors de la diffusion de trous et électrons.	24
Figure I.12	La production d'électricité (effet Seebeck).	26

Figure I.13	L'efficacité de conversion TE maximale η en dépendant du gradient de température et du coefficient de performance ZT à la température côté motte $T_C = 300 K$.	31
Figure I.14	Principe de fonctionnement d'un laser.	35
Figure I.15	Structure de base d'une diode laser (laser à semi-conducteur).	36
Figure I.16	Schéma de quelques processus de recombinaison : absorption stimulée R_{I2} , émission spontanée R_{sp} et émission stimulée R_{21} .	38
Figure I.17	La création de porteurs de charge provoquée par l'absorption de photons.	40
Figure I.18	Modèle simple de cellule solaire.	42
Figure I.19	Spectres de l'irradiance solaire en fonction de la longueur d'onde.	43
Figure I.20	Dépendance au champ de l'aimantation pour un échantillon de platine paramagnétique à température constante $T = 298 K$.	45
Figure I.21	Classification des éléments dans le tableau périodique en fonction des propriétés magnétiques.	46
Figure I.22	L'alignement des moments magnétiques dans les matériaux paramagnétiques sans et avec champ magnétique (H).	47
Figure I.23	L'alignement des moments magnétiques dans les matériaux diamagnétiques sans et avec champ magnétique (H).	48
Figure I.24	L'alignement des moments magnétiques dans les matériaux ferromagnétiques.	49
Figure I.25	Boucle d'hystérésis magnétique des matériaux ferromagnétiques (à gauche) et boucle d'hystérésis partielle (à droite). Il convient de souligner que l'aimantation résiduelle (M_R), la force coercitive (H_C) et la susceptibilité magnétique (χ) dépendent fortement de la nature du traitement de l'échantillon.	50
Figure I.26	Ordre magnétique dans les matériaux antiferromagnétique.	51
Figure I.27	Ordre magnétique dans les matériaux ferrimagnétiques.	52
Figure I.28	Spin up et spin down.	53
Figure II.1	Illustration du processus de cycle auto-cohérent dans le calcul de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	62

Figure II.2	Figure de gauche : Volume de cellule unitaire divisé en sphères Muffin-Tin de deux types d'atomes différents et la région interstitielle. Figure de droite : potentiel effectif auto-cohérent réel obtenu à partir d'un calcul FLAPW.	67
Figure II.3	Déroutement du programme WIEN2k.	76
Figure III.1	Structure cristalline de $LaNiZ$ ($Z=Sb, Bi$).	81
Figure III.2	La densité partielle d'états de $LaNiZ$ ($Z=Sb, Bi$) : à la structure d'équilibre en se servant l'approximation mBJ-GGA.	85
Figure III.3	La fonction diélectrique des composés $LaNiZ$ ($Z=Bi, Sb$) est représentée par les composantes réelles $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaires $\epsilon_2(\omega)$.	87
Figure III.4	La réflectivité $R(\omega)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$ des composés $LaNiZ$ ($Z=Bi, Sb$).	89
Figure III.5	Le facteur d'extinction $\kappa(\omega)$ et la conductivité optique $\sigma(\omega)$ des composés $LaNiZ$ ($Z=Bi, Sb$).	91
Figure III.6	L'absorption des composés $LaNiZ$ ($Z=Bi, Sb$).	92
Figure III.7	Les fluctuations de la conductivité électrique avec le degré de chaleur pour $LaNiBi$ et $LaNiSb$.	94
Figure III.8	La variation de la conductivité thermique en dépendance du degré de chaleur pour $LaNiBi$ et $LaNiSb$.	96
Figure III.9	Les fluctuations du facteur Seebeck en corrélation avec le degré de chaleur pour $LaNiBi$ et $LaNiSb$.	98
Figure III.10	Le facteur de puissance de $LaNiBi$ et $LaNiSb$ varie selon la température.	100
Figure III.11	Les changements du facteur de mérite ZT en corrélation avec le degré de chaleur pour $LaNiBi$ et $LaNiSb$.	102
Figure III.12	Structure cristalline de XPd_2Bi ($X = Tb, Dy, Ho$).	106
Figure III.13	La structure de bande de XPd_2Bi (Tb, Dy, Ho) à la structure d'équilibre en se servant de l'approximation GGA-PBE avec polarisation de spin.	109
Figure III.14	La densité partielle d'états de XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$) : à la structure d'équilibre en se servant de l'approximation GGA-PBE avec polarisation de spin.	111

Figure III.15	La fonction diélectrique est composée des parties réelles $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaires $\varepsilon_2(\omega)$ des composés XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$) avec polarisation de spin.	115
Figure III.16	La réflectivité $R(\omega)$ des composés XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$) avec polarisation de spin.	117
Figure III.17	L'indice de réfraction $n(\omega)$ des composés XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$) avec polarisation de spin.	119
Figure III.18	Le coefficient d'extinction $\kappa(\omega)$ des composés XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$) avec polarisation de spin.	120
Figure III.19	La conductivité optique $\sigma(\omega)$ des composés XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$) avec polarisation de spin.	122
Figure III.20	Coefficient d'absorption des composés XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$) avec polarisation de spin.	124
Figure III.21	La fonction de perte d'énergie des composés XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$) avec polarisation de spin.	126
Figure III.22	La modification de la conductivité électrique pour XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$).	127
Figure III.23	La modification de la conductivité thermique pour XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$).	128
Figure III.24	La susceptibilité magnétique (χ) pour XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$).	129
Figure III.25	Le coefficient de Hall (R_H) pour XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$).	130

Liste des Tableaux

Tableau II.1	Comparaison des différents ensembles de base. Le paramètre N représente le nombre de fois qu'une équation doit être résolue pour trouver une seule valeur propre.	73
Tableau III.1	Constante de réseau a_0 (en Å), facteur de compressibilité B (en GPa), sa dérivée de pression B' et son énergie au niveau le plus bas à l'état stable E_0 (en Ry) à $T=0K$ et $P=0$ GPa.	83
Tableau III.2	Les valeurs calculées de la bande interdite de $LaNiZ$ ($Z=Bi, Sb$) en utilisant GGA (mBJ, PBE, PBEsol et WC).	84
Tableau III.3	Constante de réseau a_0 (en Å), facteur de compressibilité B (en GPa), sa dérivée de pression B' et son énergie au niveau le plus bas à l'état stable E_0 (en Ryd) en utilisant GGA (PBE, PBEsol et WC).	107
Tableau III.4	Moment magnétique total et local de XPd_2Bi ($X = Tb, Dy, Ho$) obtenu par l'approximation GGA-PBE, avec polarisation en spin.	112
Tableau III.5	Fréquences plasma de XPd_2Bi ($X = Tb, Dy, Ho$) obtenues par l'approximation GGA-PBE, avec polarisation de spin.	113

Liste des Abréviations

<i>XRD</i>	Diffraction des rayons X.
<i>SP</i>	Spin.
<i>CFC</i>	Cubique à face centrée.
<i>ZnS</i>	Zinc blende.
<i>S</i>	Coefficient de Seebeck.
<i>C_p</i>	Chaleur spécifique.
<i>C_{v,m}</i>	Capacité thermique molaire.
<i>C_{p,m}</i>	Capacité thermique spécifique.
<i>R</i>	Constante universelle des gaz.
<i>D</i>	Masse volumique d'échantillon.
<i>N</i>	Nombre d'atomes.
<i>M</i>	Masse molaire.
<i>K_B</i>	Constante de Boltzmann ($K_B = 1,380649 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$).
<i>h</i>	Constante de Planck ($h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$).
<i>ν</i>	Fréquence de la lumière.
<i>λ</i>	Longueur d'onde.
<i>C</i>	Vitesse de la lumière dans le vide ($c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$).
<i>U</i>	Energie interne.
<i>N_A</i>	Constante d'Avogadro.
<i>μ</i>	La mobilité.
<i>ρ</i>	Résistivité électrique.
<i>κ</i>	Conductivité thermique.
<i>p</i>	Concentration des trous.
<i>n</i>	Concentration des électrons.
<i>n_i</i>	Concentration de porteurs intrinsèque.
<i>BC</i>	Bande de conduction.
<i>BV</i>	Bande de valence.
<i>E_F</i>	Le niveau de Fermi.
<i>τ</i>	Temps de relaxation.

ZT	Facteur de mérite.
PF	Facteur de puissance.
T_C	Température du côté froid.
T_H	Température du côté chaud.
T_m	Température moyenne.
TE	L'efficacité de conversion du dispositif.
η_{max}	L'efficacité de conversion maximale.
η_c	Rendement de Carnot.
RTG	Les générateurs thermoélectriques à radio-isotopes.
AM	Spectre d'irradiance solaire.
MT	Métaux de transition.
R_H	Coefficient de Hall.
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité.
\hat{H}	Opérateur hamiltonien.
$F[\rho]$	Fonctionnelle universelle.
LDA	Approximation de la densité locale.
LSD	Densité de spin local.
CGA	Approximation du gradient généralisé.
APW	Méthode des ondes planes augmentées.
LAPW	Méthode des ondes planes augmentées linéarisée.
FP-LAPW	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet.
WIEN2k	Programme des ondes planes augmentées plus orbitales locales pour calculer les propriétés des cristaux.
DOS	Densité d'états électroniques.
PDOS	Densité d'états partielle.
GGA-PBEsol	Approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof révisé qui améliore les propriétés des solides.
mBJ-GGA	L'approximation potentielle de Becke-Johnson modifiée.
GGA-PBE	L'approximation de gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof.
GGA-WC	L'approximations de gradient généralisé développées par Wu-Cohen.

Introduction Générale

Introduction générale :

La science des matériaux est l'une des plus anciennes formes d'ingénierie et de science appliquée, et le matériau de choix d'une époque donnée est souvent un point déterminant (par exemple, l'âge de pierre, l'âge du bronze, l'âge du fer). Les origines intellectuelles de la science des matériaux remontent au siècle des lumières, lorsque les chercheurs ont commencé à utiliser la pensée analytique de la chimie, de la physique et de l'ingénierie pour comprendre les anciennes observations phénoménologiques en métallurgie et en minéralogie. Parfois, il est utile de subdiviser la discipline de la science et de l'ingénierie des matériaux en science des matériaux et sous-disciplines du génie des matériaux. La discipline de la science des matériaux consiste à étudier les relations qui existent entre les structures et les propriétés des matériaux. En revanche, l'ingénierie des matériaux consiste, sur la base de ces corrélations structure-propriété, à concevoir ou à concevoir la structure d'un matériau pour produire un ensemble prédéterminé de propriétés. À la base de la science des matériaux se trouve l'exploration de la structure des substances et la corrélation de celles-ci avec leurs propriétés, qu'elles soient de nature mécanique, électrique, ou autre, le tout constituant un domaine d'étude. Après avoir établi la relation entre la structure et les propriétés d'un matériau, le scientifique des matériaux est en mesure d'explorer les performances spécifiques de ce matériau dans une application donnée. Il existe une myriade de matériaux autour de nous - ils peuvent être trouvés dans n'importe quoi, des bâtiments aux vaisseaux spatiaux.

La simulation est devenue de plus en plus centrale dans des études allant de la catalyse [1] à la science des matériaux [2]. Étant donné que la simulation est fréquemment plus économique que l'expérimentation et comporte beaucoup moins de risques lors des études réalisées par les chercheurs, les résultats peuvent être obtenus de manière nettement plus rapide. La simulation permet également d'explorer diverses caractéristiques dans le

domaine quantique et même dans la dynamique de la matière, sans dépendre de connaissances expérimentales préalables du système étudié.

Les calculs à partir des « premiers principes », ou *ab initio*, sont des calculs basés uniquement sur les lois et les caractéristiques physiques de base. Dans ce contexte, cela signifie qu'ils prennent idéalement comme seule entrée des informations bien établies sur les atomes impliqués, telles que la charge, la masse et le nombre d'électrons. Les méthodes des premiers principes, combinées à des quantités décentes de puissance de calcul, permettent d'obtenir des propriétés matérielles non seulement pour valider et compléter les données expérimentales existantes, mais également pour faire des prédictions et élargir notre compréhension aux échelles électronique et atomistique. Parmi les approches *ab initio*, la technique des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) se distingue comme l'une des plus précises pour calculer la structure électronique des solides selon la théorie de DFT. Cette approche, rendue praticable grâce aux travaux de Hohenberg, Kohn et Sham dans les années 60 et 70, vise à modéliser l'état fondamental d'un système à travers des applications numériques.

Dans cette étude, les résultats ont été obtenus grâce à la méthode *ab initio* en utilisant le logiciel Wien2k. Cette suite logicielle offre la possibilité d'effectuer des calculs de la structure électronique des solides en appliquant la théorie de DFT. Il repose sur la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) en combinaison, ce qui en fait l'un des schémas les plus précis pour les calculs de la structure de bande.

Depuis leur identification, les composés de Heusler ont captivé un vif intérêt [3]. En raison de leurs caractéristiques intéressantes les alliages Heusler sont une classe inhabituelle de matériaux qui comptent plus de 3000 composés et peuvent comprendre presque tous les éléments du tableau périodique. Ces composés peuvent avoir un large éventail de propriétés allant des demi-métaux [4], des semi-conducteurs [5] aux supraconducteurs [6], des isolants

topologiques [7] et bien d'autres encore. Initialement identifiés par Fritz Heusler en 1903 lors de ses investigations sur le ferromagnétisme, ces composés exceptionnels provenaient d'un alliage de composition Cu_2MnAl [8]. Outre $NiMnSb$, divers autres alliages Heusler ont été anticipés, à travers des calculs ab-initio, en tant que semi-métaux avec un taux de polarisation en spin de 100%, du fait de leurs élevées températures de Curie [9].

Dans notre étude, on a porté un intérêt aux matériaux Half-Heusler [$LaNiZ$ ($Z = Sb, Bi$)] et full-Heusler [XPd_2Bi ($X = Tb, Dy, Ho$)]. En 1983, avec la découverte de l'alliage $NiMnSb$, l'engouement scientifique pour les alliages Heusler a été ravivé, propulsant ce matériau au cœur d'un intérêt marqué tant sur le plan théorique qu'expérimental. Par ailleurs, les alliages Heusler dont sont issus les matériaux que nous avons étudiés [XPd_2Bi ($X = Tb, Dy, Ho$) et $LaNiZ$ ($Z = Sb, Bi$)] dans cette thèse, se manifestent actuellement diverses applications, particulièrement dans le domaine de la spintronique, thermoélectricité et optoélectronique comme les diodes lasers et cellules solaires.

Cette recherche constitue une exploration des caractéristiques physiques, englobant les aspects structuraux, électroniques, optiques et thermoélectriques, des alliages composés de bismuth et de lanthanides. Cela nous permettra de définir la problématique de la stabilité des phases, ainsi que la problématique du rôle des électrons dans cette stabilité au recours à la méthode FP-LAPW intégrée dans le code Wien2k. Les matériaux à base de bismuth et de lanthanides ont été intensivement étudiés à cause de leurs nombreuses applications technologiques, surtout dans le domaine de spintronique, optoélectronique et thermoélectrique (sources des énergies renouvelables).

Cette thèse comprend trois chapitres, organisés de la manière suivante :

- Le premier chapitre I englobe des données générales relatives à la famille d'alliage examinée dans cette thèse, abordant les concepts de

thermoélectricité et les applications technologiques optoélectroniques telles que les cellules solaires et les diodes laser.

- Le deuxième chapitre II explore les bases théoriques, débutant par une présentation des fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et des différentes approximations (LDA et GGA). Ensuite, nous aborderons la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW), suivie d'une introduction au code Wien2k.
- Le troisième chapitre III est dédié à la mise en avant des résultats issus de nos calculs, accompagnés d'une discussion simultanée et d'une comparaison avec d'autres travaux, expérimentaux et théoriques.

CHAPITRE I

Généralités sur les alliages Heusler

I-1. Introduction :

Exploration de substances innovants, notamment les alliages Heusler et leurs ramifications accompagnées de propriétés accordables, a atteint une attention considérable de la part des scientifiques des matériaux du monde entier. Technologies modernes allant de la supraconductivité à l'énergie la conversion et le stockage des données en détection sans contact sont généralement renforcée par les alliages Heusler. Cette classe de matériaux est apparue comme le domaine de recherche révolutionnaire en raison de propriétés multidimensionnelles telles que des interfaces à couches minces compatibles, des températures de Curie élevées, magnéto-résistance, etc. [10,11]

I.2. Généralités sur les alliages Heusler :**I.2.1. Découvert :**

Les substances de Heusler ont éveillé l'attention dans le domaine des sciences en commencement des années 1903 au moment où Friedrich Heusler quand on incorpore des éléments spin pour des mélanges cuivre-manganèse modifie la substance en un ferromagnétique puissant, malgré que les constituants élémentaires ne soient pas ferromagnétiques [12]. Suite à cette trouvaille, l'importance a été placée en ce qui concerne les compositions qui incluent du *Cu* et du *Mn* et il a été nécessaire pendant plus de trente ans jusqu'à ce que leur structure ne soit élucidée [13]. Les premiers composés Heusler étudiés étaient *CuMnSb*, *Cu₂MnAl* et *Cu₂MnSn* [14,15]. En 1929, Potter *et al.* [16] à travers des mesures *XRD* sur *CuMnAl* ont révélé que chacun des atomes constituants était séparément ordonné comme une structure cubique centrée sur la face. Jusqu'à présent, les composés Heusler ont été trouvés plus de 1000 membres comme une classe exceptionnelle de matériaux présentant divers types de propriétés tels que les demi-métaux, les ferrimagnétismes et les ferromagnétiques à haute température, les antiferromagnétiques, les multiferroïques, les composés à

mémoire de forme, les semi-métaux de Weyl ou de Dirac et les isolants topologiques accordables [17].

I.2.2. Structure cristalline :

Il existe deux principales structures Heusler différentes, Les alliages Heusler complets (full-Heusler) avec la composition stœchiométrique 2 : 1 : 1 et les alliages demi-Heusler (Half-Heusler) avec la stœchiométrie 1 : 1 : 1. Les alliages Half-Heusler sont généralement écrits sous la forme XYZ par contre les matériaux Full-Heusler, eux, sont caractérisés par la forme X_2YZ , où, dans les deux situations, X et Y désignent les métaux de transition, tandis que Z correspond à l'élément spin. Les alliages Heusler se forment dans des arrangements cubiques selon le réseau de Bravais.

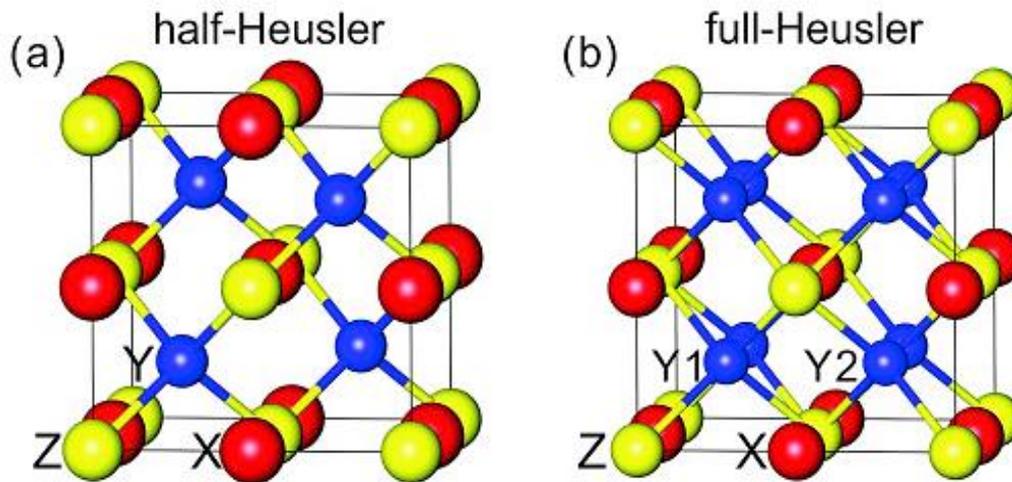


Figure I.1 : La structure cristalline des alliages Half-Heusler (a) et full-Heusler (b)[18].

I.2.2.1. Alliages Half-Heusler :

La structure $C1_b$ a été définie comme le groupe d'espace $216 \bar{F}43m$ et peut être comprise comme quatre réseaux CFC interpénétrés centrés sur les positions de Wickoff 4a, 4b, 4c et 4d respectivement en $(0, 0, 0)$, $(1/2, 1/2, 1/2)$, $(1/4, 1/4, 1/4)$ et $(3/4, 3/4, 3/4)$ [19, 20].

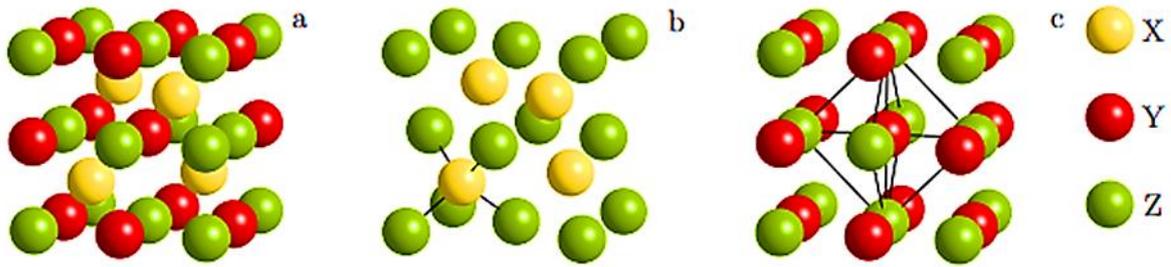


Figure I.2 : Structure de Half-Heusler (a) et sa relation avec la structure de blende de zinc (b) et avec la structure de sel gemme (c)[23].

La structure Half-Heusler est généralement décrite en tant que résultat de la combinaison d'une composante covalente et d'une composante ionique. On peut voir sur la figure I.2 qu'un sous-réseau ZnS (zinc blende) occupant les emplacements de Wyckoff 4a et 4c avec ses sites octaédriques occupés 4b conduit à la structure d'un alliage Half-Heusler. Cette structure souligne la liaison covalente qui est déterminante quant aux propriétés électroniques de l'alliage [21]. De plus, on peut également remarquer un ordre $NaCl$ sur les positions 4a et 4b. Cette structure saline met en évidence la liaison ionique entre deux éléments qui présentent respectivement un caractère cationique et anionique.

I.2.2.2. Alliages Full-Heusler :

La structure $L2_1$ a été définie comme le groupe spatial $225 Fm\bar{3}m$ en utilisant les emplacements Wickoff 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 8c (1/4, 1/4, 1/4), (3/4, 3/4, 3/4) par Hahn [19] également décrit avec quatre réseaux CFC interpénétrés centrés en (0, 0, 0), (1/2, 1/2, 1/2), (1/4, 1/4, 1/4) et (3/4, 3/4, 3/4). Les atomes de X sont positionnés sur les emplacements Wyckoff 8c, pendant que les atomes Y et Z prennent place à la position 4a et 4b respectivement.

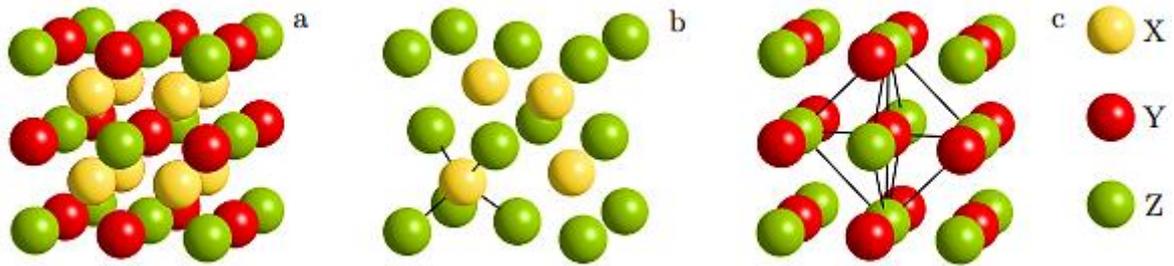


Figure I.3 : Structure de Full-Heusler (a) et sa relation avec la structure de blende de zinc (b) et avec la structure de sel gemme (c)[23].

Semblable à la structure $C1_b$, un réseau de type sel gemme est composé des éléments ayant la plus basse et la plus haute électropositivité. Du fait de l'interaction ionique qui les caractérise, ces éléments sont alignés octaédriquement. En revanche, Chacun des trous hexaédriques sont remplis de X en comparaison avec la structure chlorure de sel. Comme illustré dans le schéma I.3, ce schéma peut aussi être interprété comme une sous-structure de type blende de zinc, construite avec X et Z , où le deuxième X remplit les sites tétraédriques restants, pendant que Y est positionné dans les sites octaédriques [22].

I.2.2.3. Les alliages d'Heusler quaternaires :

Une autre catégorie Heusler est constituée des composés Heusler quaternaires de type $LiMgPdSn$, appelés composés Heusler de type $LiMgPdSb$. Ces composés quaternaires ordonnés Y présentent la composition chimique $XX'YZ$, avec X , X' et Y étant des atomes de métaux de transition. La valence de X' est plus basse que celle des atomes X , pendant que la valence de l'élément Y est également plus basse que celle de X et X' . La disposition des atomes selon la diagonale du cube à faces centrées (CFC) est $XYX'Z$ laquelle présente la stabilité énergétique optimale. Certains composés semi-conducteurs, semi-métalliques et sans gap de type $LiMgPdSn$ ont été étudiés, par exemple, $CoFeMnSi$, $FeVTiSi$ [24].

I.2.2.4. Superstructure :

Une superstructure est une structure dérivée d'une structure cristalline vierge, appelée sous-structure, sous certaines conditions. La symétrie de la superstructure est le sous-groupe de la sous-structure [25–28]. Ils peuvent être obtenus de nombreuses manières, par exemple, un ensemble de différents atomes sont substitués à un ensemble d'atomes similaires ou des lacunes ordonnées sont créées dans la sous-structure. La superstructure peut être obtenue en supprimant tout type d'opération cristallographique ou une combinaison d'opérations dans la sous-structure [27]. Le lien le plus communément reconnu entre la superstructure dérivée et sa sous-structure est leur relation entre les paramètres de la cellule unitaire. Le bord de cellule de la superstructure est un multiple de la sous-structure correspondante [26]. La force motrice de la formation de la superstructure pourrait être le changement de l'environnement chimique autour d'un atome.

La superstructure peut facilement être discernée à partir des rayons X [29] ou des diagrammes de diffraction d'électrons [30], où des pics ou taches de diffraction supplémentaires apparaissent par rapport aux nombres de pics correspondant à la sous-structure vierge. Dans ce cas, la cellule unitaire de la supercellule serait différente de la sous-cellule. Cependant, pour certains cas, des pics supplémentaires ne sont pas présents ; au lieu de cela, il apparaît un changement dans l'intensité de crête uniquement. Dans un tel cas, les paramètres du réseau de la cellule unitaire seraient les mêmes que ceux de la sous-cellule mais la symétrie cristalline changerait [25]. Outre les diagrammes de diffraction, une supercellule peut également être observée par microscopie électronique à transmission dans l'espace réel [31].

I.2.2.5. Superstructures en mélanges Heusler :

Outre l'ordre des lacunes, une superstructure peut également être formée si la position des atomes est interchangée avec la position d'autres atomes ou lacunes. Cela pourrait conduire à un changement dans la cellule unitaire

et la symétrie cristalline. Par exemple, $CoMnSb$ (écrit comme $Co_8Mn_8Sb_8$ sous forme de superstructure) montre un tel type de superstructure [32]. La figure I.4 montre les structures cristallines de $CoMnSb$ avec à la fois une structure Half-Heusler et une superstructure. La structure cristalline de la superstructure de $Co_8Mn_8Sb_8$ peut être considérée comme une alternance de $CoMnSb$ (structure de type $NaCl$) et Co_2MnSb (structure de Heusler régulière). De plus, cela peut être compris en termes de déplacement des atomes de cobalt vers la cellule unitaire voisine, entraînant le doublement de la cellule unitaire ainsi que la modification de la symétrie cristalline du groupe spatial $F\bar{4}3m$ non centrosymétrique au groupe spatial $Fm\bar{3}m$ centrosymétrique. Le $CoMnSb$ existe à la fois sous forme de sous-structure et de superstructure en fonction des méthodes de préparation des échantillons. Lors du recuit à haute température, il cristallise avec une structure Half-Heusler tandis qu'au recuit à basse température, les atomes de cobalt sont en faveur de se réarranger, par conséquent une superstructure $2 \times 2 \times 2$ est formée [32,33].

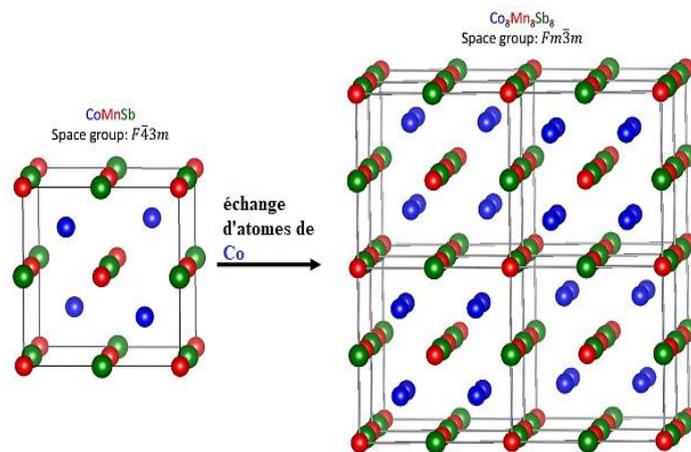


Figure I.4 : Évolution de la superstructure en $Co_8Mn_8Sb_8$ à partir de la structure Half-Heusler $CoMnSb$ [34].

I.3.Semi-conducteur :

Tout matériau a la capacité ou (l'absence de capacité) de conduire le courant

électrique, et sur cette base, les matériaux sont classés en métaux, semi-conducteurs et isolants (diélectriques). Les matériaux semi-conducteurs sont appelés semi-conducteurs car leur conductivité n'est pas aussi élevée que celle des conducteurs (généralement des métaux) et pas aussi faible que celle des isolants (tels que la céramique et les verres).

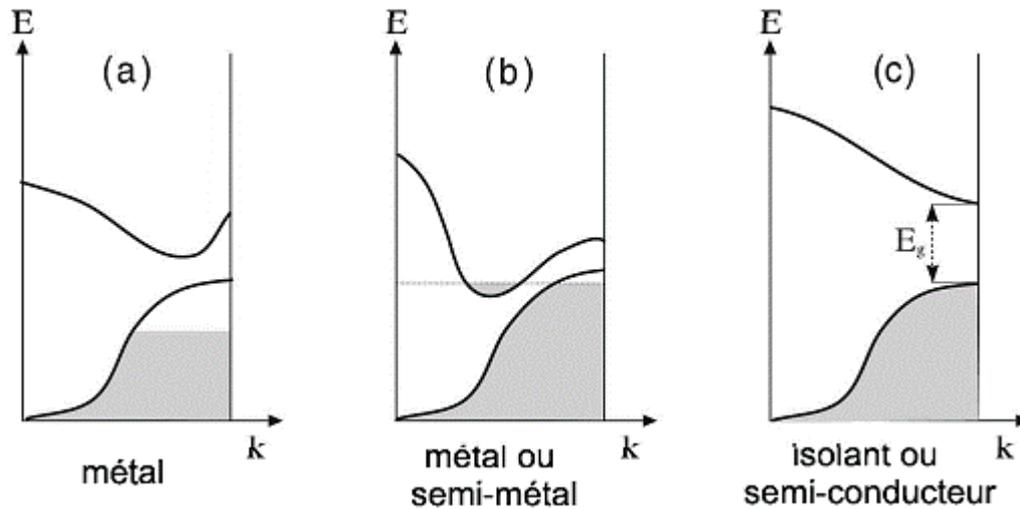


Figure I.5 : Bande d'énergie des matériaux [35].

I.3.1. Structure de bande :

La propriété qui distingue les semi-conducteurs des autres matériaux concerne le comportement de leurs électrons et, en particulier, l'existence de lacunes dans leurs spectres d'excitation électronique [36]. Le comportement des électrons dans un solide est plus commodément spécifié en termes de structure de bande électronique, qui est également un moyen pratique d'illustrer les processus se produisant dans un semi-conducteur. Chacune de ces deux bandes (BC et BV) est caractérisée par une grandeur dépendante de l'énergie E appelée densité d'états N_V et N_C ; ils correspondent à l'espace disponible pour les trous (dans la BV) et les électrons (dans la BC), et ses équations mathématiques sont :

$$N_V(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_V}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E_V - E)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.1})$$

$$N_C(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E - E_c)^{\frac{1}{2}} \quad (I.2)$$

Où E est l'énergie [eV], E_c et E_v est l'énergie de (BC et BV) respectivement [eV], $\hbar = h/2\pi$ avec h est la constante de Planck définie pour avoir la valeur exacte de $6,626 \times 10^{-34}$ [J.s] et m_c, m_v désigne à la masse effective concernant la densité d'états BC et BV, respectivement [Kg].

I.3.2. Statistiques de Fermi-Dirac :

En étudiant les collisions entre les électrons et les atomes en utilisant des considérations statistiques, en considérant que le processus direct est en équilibre thermodynamique, le transfert d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction est équivalent à son renversement. De plus, étant donné que les électrons sont des Fermions et sont soumis au principe d'exclusion de Pauli, la fonction de distribution est déterminée par la relation suivante :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \quad (I.3)$$

Dans cette équation, E représente le niveau d'énergie en question, tandis que E_F est le niveau spécifique connu sous le nom de niveau de Fermi. Le niveau de Fermi représente la moyenne statistique des niveaux occupés par l'ensemble des porteurs à l'équilibre thermodynamique. La représentation graphique de $f(E)$ est illustrée dans la figure I.6. À mesure que la température diminue, la variation autour de E_F devient de plus en plus brusque. La fonction $f(E)$ converge rapidement vers 1 pour les énergies inférieures à E_F , et tout aussi rapidement vers 0 pour les énergies supérieures à E_F . Notons que si $E = E_F$, $f(E) = 1/2$.

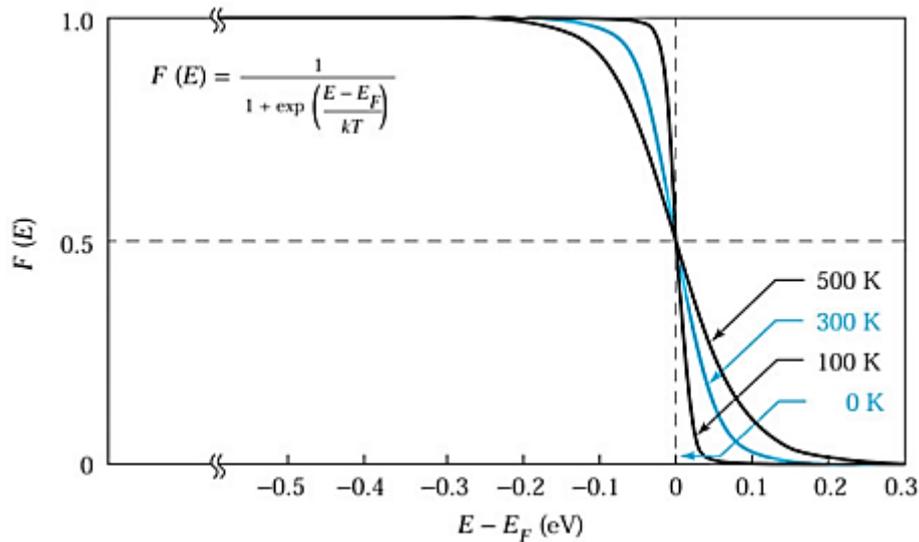


Figure I.6 : Fonction de distribution de Fermi-Dirac $f(E)$ versus $(E - E_F)$ pour différentes températures [39].

I.3.3. Semi-conducteurs directs et indirects :

La connaissance de la nature de la bande interdite des matériaux semi-conducteurs est essentielle pour la sélection du matériau approprié pour de nombreux appareils électroniques, cellules solaires et lasers etc ... les semi-conducteurs sont divisés en termes de bande interdite en matériaux qui ont une bande interdite directe et d'autres qui en ont un indirect. Les matériaux à bande interdite directe comprennent *CdTe*, *InAs*, *GaAs* et *CiGs*, tandis que les matériaux à bande interdite indirecte comprennent *Si*, *Ge* et *AlSb*. L'état d'énergie minimale dans le BC et l'état d'énergie maximale dans le BV se distinguent chacun par une certaine impulsion cristalline (vecteur p) dans la zone de Brillouin. Lorsque les vecteurs p d'impulsion cristalline sont différents, le matériau présente un "écart indirect" (voir figure I.7 (a)). Dans ce cas, un photon ne peut pas être émis et cela est dû au fait que l'électron doit passer par un état intermédiaire et transférer de l'impulsion au réseau cristallin. Et, si les vecteurs p des électrons et des trous sont les mêmes dans le BC et le BV, le matériau a un "écart direct" (voir figure I.7 (b)) ; un électron peut émettre directement un photon [37].

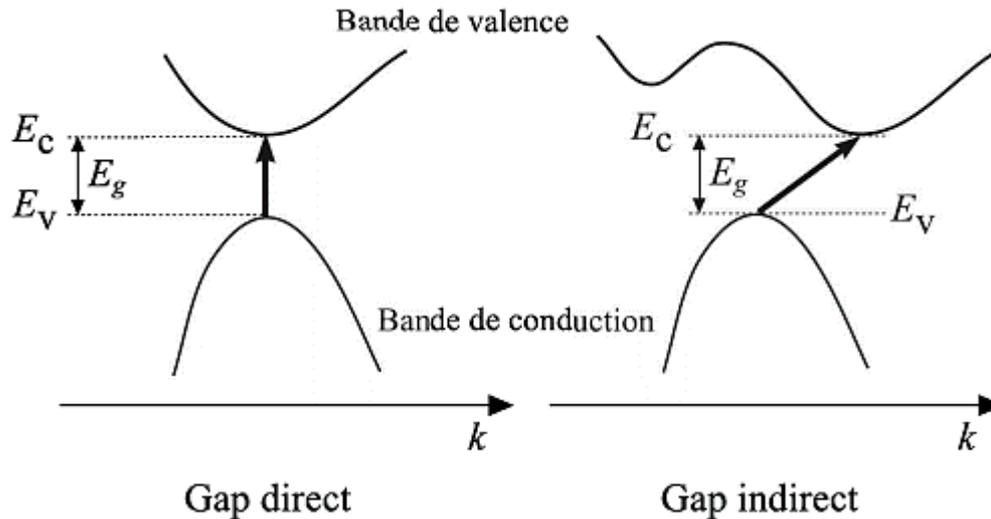


Figure I.7 : Illustration d'exemples de deux semi-conducteurs, l'un avec une bande interdite directe et l'autre avec une bande interdite indirecte [35].

I.3.4. Types de semi-conducteurs :

I.3.4.1. Semi-conducteurs intrinsèques :

Un semi-conducteur conducteur, également connu sous le nom de semi-conducteur non dopé ou semi-conducteur de type *i*, est un matériau semi-conducteur pur sans dopants significatifs. En raison de cette pureté, sa conductivité est nettement inférieure à celle des conducteurs métalliques. Dans les semi-conducteurs suscités, le nombre d'électrons excités (n) est égal au nombre de trous (p), et cette quantité est appelée concentration impliquée de porteurs (n_i). Cette concentration est déterminée par les propriétés du matériau lui-même plutôt que par la présence d'impuretés. Par exemple, les électrons excités thermiquement dans *Si* et *GaAs* sont respectivement de $1,5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ et $1,1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$, à température ambiante [38]. Dans le cas d'intrinsèque $n = p = n_i$ sont calculent par les relations suivantes :

$$n = N_C \exp\left(\frac{-(E_C - E_F)}{kT}\right) \quad (\text{I.4})$$

$$p = N_V \exp\left(\frac{-(E_F - E_V)}{kT}\right) \quad (I.5)$$

Le n_i est obtenu à partir de l'équation (I.4) et (I.5)

$$np = n_i^2 \quad (I.6)$$

$$n_i^2 = N_c N_V \exp\left(-\frac{E_g}{KT}\right) \quad (I.7)$$

Où

$$E_g = E_c - E_V \quad (I.8)$$

Aussi, dans ce cas, niveau de Fermi E_F égal à

$$E_F = \frac{E_c + E_V}{2} + \frac{KT}{2} \ln\left(\frac{N_c}{N_V}\right) = E_i \quad (I.9)$$

Pour clarifier davantage, la figure I.8 montre schématiquement de gauche à droite le diagramme de bande, la densité d'états, qui varie comme E pour une masse effective d'électron donnée, la fonction de Fermi-Dirac et les concentrations de porteurs.

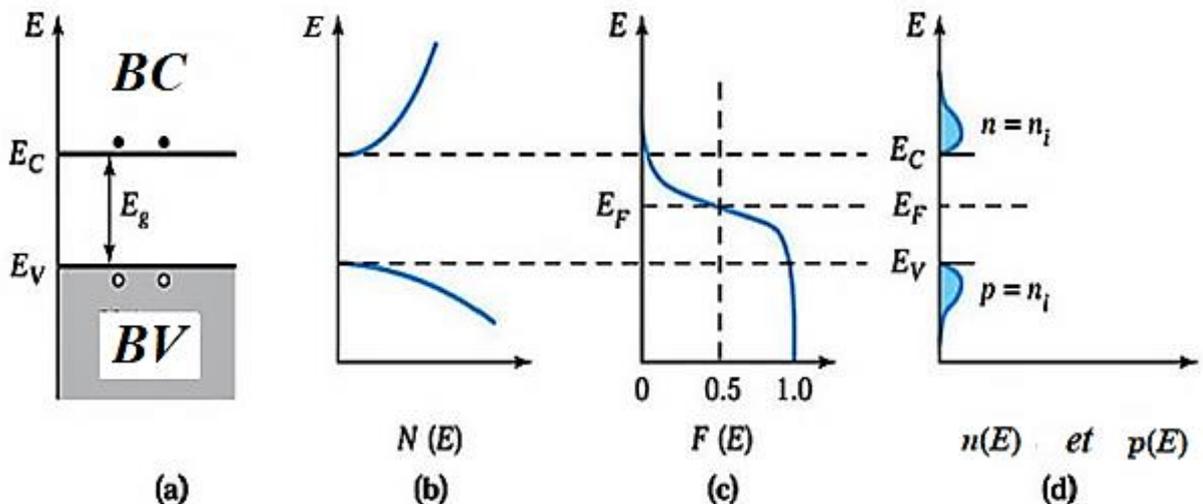


Figure I.8: Semi-conducteur intrinsèque, (a) Diagramme de bande schématique, (b) Densité d'états, (c) Fonction de Fermi Dirac, (d) Concentration de porteurs [39].

I.3.4.2. Semi-conducteurs extrinsèques :

L'un des avantages importants des matériaux semi-conducteurs est que leurs propriétés électriques peuvent être modifiées de manière significative en ajoutant de petites quantités d'impuretés dans le matériau hôte (appelées dopants), ou d'autres types de défauts. Cependant, alors qu'un type de défaut peut rendre un semi-conducteur utile pour fabriquer un dispositif, un autre type peut avoir des effets indésirables qui rendent le dispositif inutile. Le semi-conducteur dopé, appelé matériau extrinsèque, est la principale raison pour laquelle nous pouvons fabriquer les différents semi-conducteurs dispositifs. La quantité de dopants nécessaire pour modifier les propriétés d'un semi-conducteur est souvent considérablement inférieure à un atome d'impureté par million d'atomes hôtes [40]. Si l'atome a un électron de moins que l'hôte, il est susceptible d'accepter un électron du semi-conducteur relativement riche en électrons. Par conséquent, on parle de dopant accepteur. Si l'atome a un électron supplémentaire, c'est généralement un donneur.

I.3.4.2.1. Semi-conducteurs de type n :

Le semi-conducteur est électriquement neutre dans l'ensemble, avec une égalité entre les charges positives et négatives. En examinant les charges présentes, on constate la présence d'électrons, de trous et d'ions donneurs.

$$N_D^+ + P_n = n_n \quad (\text{I.10})$$

En prenant en compte une température ambiante, lorsque l'ajout d'un élément se comporte effectivement comme un dopant, la quasi-totalité des atomes de cet élément deviennent ionisés, ce qui signifie que $N_D^+ \approx N_D$. De plus, comme nous l'avons mentionné précédemment, le produit $p \cdot n$ est toujours équivalent au carré de la concentration intrinsèque, n_i^2 , à l'équilibre thermodynamique. Ainsi, nous obtenons :

$$p_n \cdot n_n = n_i^2 \quad (\text{I.11})$$

L'expression de l'équation de neutralité se transforme en :

$$N_D + \frac{n_i^2}{n_n} = n_n \quad (\text{I.12})$$

D'où

$$n_n^2 - N_D n_n - n_i^2 = 0 \quad (\text{I.13})$$

Équation ayant une solution de la forme :

$$n_n = \frac{N_D + \sqrt{N_D^2 + 4n_i^2}}{2} \quad (\text{I.14})$$

Ainsi, si $N_D \gg n_i$ alors :

$$n_n = N_D \quad (\text{I.15})$$

Et

$$p_n = \frac{n_i^2}{N_D} \quad (\text{I.16})$$

Pour un matériau de type n déclaré, à la température ambiante, la concentration d'électrons, n , est approximativement égale à N_D , ce qui entraîne la simplification de l'équation (I.4) comme suit :

$$N_D = N_C \exp\left(-\frac{(E_C - E_F)}{kT}\right) \quad (\text{I.17})$$

Par conséquent, on peut facilement conclure que :

$$E_C - E_F = kT \ln\left(\frac{N_C}{N_D}\right) \quad (\text{I.18})$$

Pour clarifier davantage, la figure I.9 montre schématiquement de gauche à droite le diagramme de bande, la densité d'états, qui varie comme E pour une masse effective d'électron donnée, la fonction de Fermi-Dirac et les concentrations de porteurs.

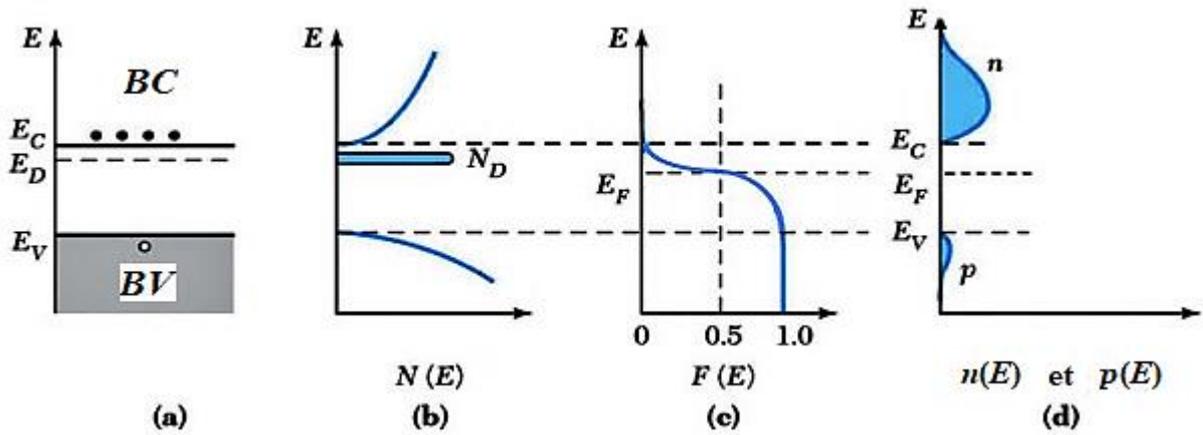


Figure I.9 : Semi-conducteur de type *n*, (a) Diagramme de bande schématique, (b) Densité d'états, (c) Fonction de Fermi Dirac, (d) Concentration de porteurs [39].

I.3.4.2.2. Semi-conducteurs de type *p* :

Le semi-conducteur est électriquement neutre dans l'ensemble, avec une égalité entre les charges positives et négatives. En examinant les charges présentes, on constate la présence d'électrons, de trous et d'ions accepteurs.

$$N_A^- + n_p = p_p \tag{I.19}$$

En prenant en compte une température ambiante, lorsque l'ajout d'un élément se comporte effectivement comme un dopant, la quasi-totalité des atomes de cet élément deviennent ionisés, ce qui signifie que $N_A^- \approx N_A$. De plus, comme nous l'avons mentionné précédemment, le produit $p \cdot n$ est toujours équivalent au carré de la concentration intrinsèque, n_i^2 , à l'équilibre thermodynamique. Ainsi, nous obtenons :

$$p_n \cdot n_n = n_i^2 \tag{I.20}$$

L'expression de l'équation de neutralité se transforme en :

$$N_A + \frac{n_i^2}{p_p} = p_p \tag{I.21}$$

D'où

$$p_p^2 - N_A \cdot p_p - n_i^2 = 0 \quad (I.22)$$

Équation qui admet une solution du type :

$$p_p = \frac{N_A + \sqrt{N_A^2 + 4n_i^2}}{2} \quad (I.23)$$

Ainsi, si $N_A \gg n_i$ alors :

$$p_n = N_A \quad (I.24)$$

Et

$$n_p = \frac{n_i^2}{N_A} \quad (I.25)$$

Pour un matériau de type p déclaré, à la température ambiante, la concentration des trous, p est approximativement égale à N_A , ce qui entraîne la simplification de l'équation (I.5) comme suit :

$$N_A = N_V \exp\left(-\frac{(E_F - E_V)}{kT}\right) \quad (I.26)$$

Par conséquent, on peut facilement conclure que :

$$E_F - E_V = KT \ln\left(\frac{N_V}{N_A}\right) \quad (I.27)$$

Pour clarifier davantage, la figure I.10 montre schématiquement de gauche à droite le diagramme de bande, la densité d'états, qui varie comme E pour une masse effective d'électron donnée, la fonction de Fermi-Dirac et les concentrations de porteurs.

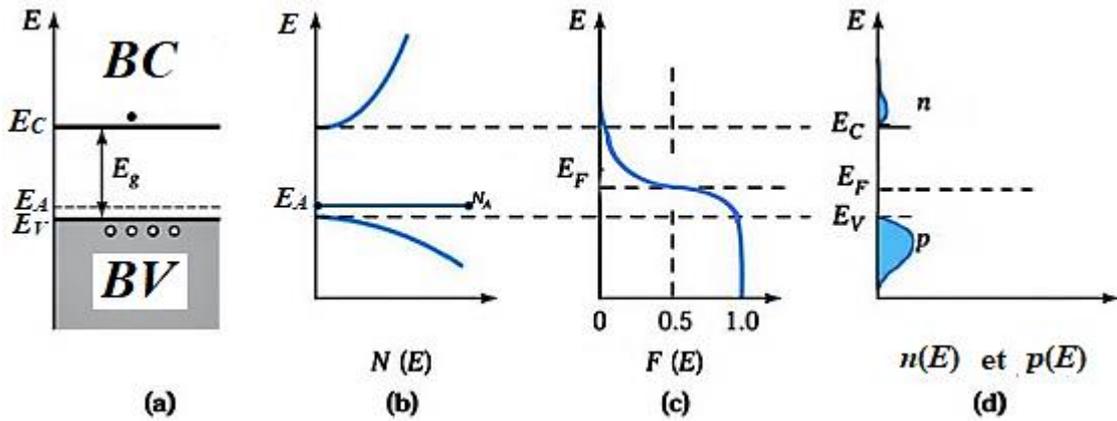


Figure I.10 : Semi-conducteur de type *p*, (a) Diagramme de bande schématique, (b) Densité d'états, (c) Fonction de Fermi Dirac, (d) Concentration de porteurs [39].

I.3.5. Recombinaison des porteurs :

Les concentrations de porteurs à l'équilibre n_0 et p_0 ont été données par les équations. (I.28) et (I.29) respectivement, alors que si la lumière brille sur un semi-conducteur, des paires *e-h* photo générées sont créées (à une vitesse G) et la concentration de porteurs de semi-conducteur non dégénéré est alors décrite par l'électron et le trou hors d'équilibre concentration :

$$n = n_0 \exp\left(\frac{E_{Fn} - E_{F0}}{kT}\right) \tag{I.28}$$

$$p = p_0 \exp\left(\frac{E_{Fp} - E_{F0}}{KT}\right) \tag{I.29}$$

Où E_{Fn} et E_{Fp} sont les niveaux quasi-Fermi d'électrons et de trous qui se séparent en raison de la distribution hors équilibre des porteurs.

Ensuite, la recombinaison des électrons et des trous peut être décrite par les équations de vitesse :

$$\frac{dn}{dt} = G_{av}(t) - R_n(n, p) \tag{I.30}$$

$$\frac{dp}{dt} = G_{av}(t) - R_p(n, p) \tag{I.31}$$

Où G_{av} est le taux de photo génération moyen en volume des paires $e-h$ dans le semi-conducteur, et R_n et R_p sont les taux de recombinaison des électrons et des trous, respectivement. Pour une simple recombinaison électron-trou : $R_n = R_p = R$ dans la mesure du possible, le piégeage de l'un ou l'autre type de porteurs est négligé.

Nous supposons que cette recombinaison de surface peut être décrite comme une recombinaison en masse efficace avec une durée de vie de recombinaison τ dans le régime d'injection faible [41, 42]. Dans ce cas, la dynamique prend une forme simple :

$$\frac{dn}{dt} = G_{av} - (n - n_0) / \tau \quad (I.32)$$

Avec $(n - n_0) = \Delta n$ la concentration électronique en excès. Notez qu'avec l'hypothèse ci-dessus de $R_n = R_p = R$, on a de même pour les trous $dp/dt = G_{av} - (p - p_0) / \tau$ avec $(p - p_0) = \Delta p$ la concentration de trous en excès.

I.3.6. Jonction $p-n$:

Comprendre les principes fondamentaux de la jonction $p-n$ est important pour comprendre le fonctionnement d'une cellule solaire, car les principes qui permettent aux cellules solaires de fonctionner sont basés sur ces concepts de base. Cependant, le plus grand avantage du dopage se produit lorsque les semi-conducteurs de type p et n sont réunis. En raison des gradients de concentration, la majorité des trous du matériau de type p diffusent à travers la jonction et les électrons diffusent du côté n vers le côté p . Au cours de ce processus, les électrons libres laissent les ions positifs découverts et les trous libres laissent les ions négatifs découverts, créant ainsi une charge positive du côté n et une charge négative du côté p (figure I.11). Cette zone est appelée la région de charge d'espace (ou d'épuisement). En raison d'une telle séparation de charge, un champ électrique est créé qui crée maintenant une force de dérive, qui s'oppose à la diffusion. En fin de compte, l'équilibre est atteint avec la région de charge d'espace et un

potentiel intégré à travers la jonction (figure I.11). Cette différence de potentiel agit maintenant comme une barrière, créant une diode qui permet au courant de circuler dans un sens mais pas dans l'autre. Cette différence de potentiel est la propriété qui permet l'extraction de puissance lorsque la lumière est appliquée à la jonction $p-n$.

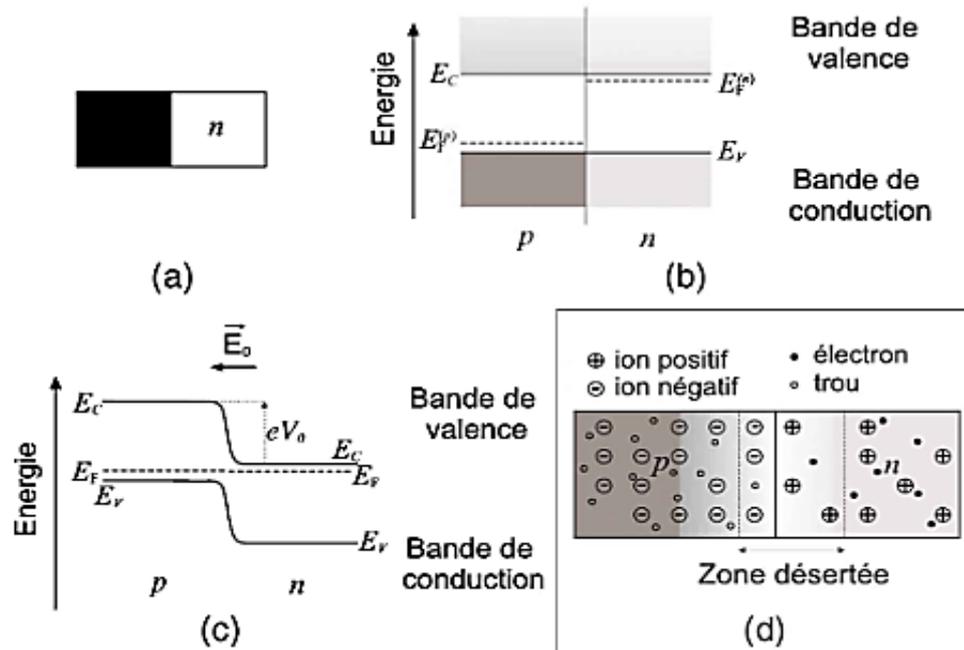


Figure I.11 : (a) Schéma d'une jonction $p-n$. (b) Schéma des bandes d'énergie des semi-conducteurs de type p et de type n avant contact. (c) Schéma des bandes d'énergie des semi-conducteurs de type p et de type n après contact. (d) Création de charges d'espace lors de la diffusion de trous et électrons [35].

I.4. Thermoélectricité :

I.4.1. Effets thermoélectriques :

Les effets thermoélectriques sont le transport couplé d'électrons et de phonons. Généralement, la distribution de Fermi change en accord avec la température et le niveau de Fermi. Ainsi, les porteurs vont "couler" à l'intérieur du matériau pour satisfaire l'équilibre thermodynamique une fois qu'un gradient de température ou une chute de tension est appliqué à

travers le matériau. Ces effets pourraient potentiellement être appliqués dans le but de générer de l'électricité ou de contrôle de la température.

I.4.2. Effet Seebeck et coefficient Seebeck :

Alors que deux températures différentes T et $T + \Delta T$ sont réalisées sur le joint de deux matériaux différents, une différence de tension ΔV sera générée. Comme le révèle la figure I.12, cet effet (effet Seebeck) a été identifié par le physicien allemand Thomas Johann Seebeck aux alentours de 1821 [43]. Le coefficient Seebeck S est représenté ci-dessous comme le rapport de $\Delta V/\Delta T$:

$$S = \Delta V / \Delta T \quad (I.33)$$

Le coefficient Seebeck nous donne l'information sur l'entropie par unité de charge transportée par les courants électriques. Le coefficient Seebeck est lié aux porteurs de charge. En détail, pour les matériaux intrinsèques de type p ou de type n , les trous motivés de la bande de valence ou les électrons de la bande de conduction contribueront au coefficient Seebeck. Lorsque les électrons et les trous coexistent, l'ensemble du coefficient Seebeck est une somme de leurs contributions relatives pondérées par leurs contributions aux conductivités électriques (σ_n et σ_p) [44]. Ainsi, le coefficient Seebeck peut être exprimé comme suit :

$$S = \frac{\sigma_n S_n + \sigma_p S_p}{\sigma_n + \sigma_p} \quad (I.34)$$

Où σ_n et S_n sont la conductivité électrique et le coefficient Seebeck des électrons, σ_p et S_p la conductivité électrique et le coefficient Seebeck des trous respectivement.

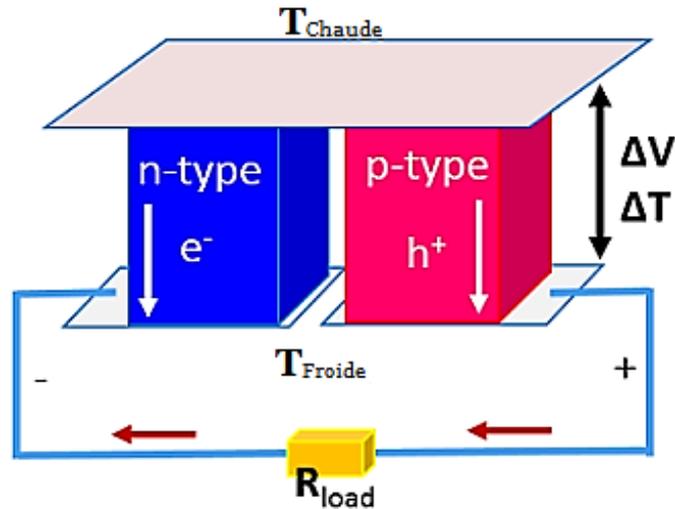


Figure I.12 : La production d'électricité (effet Seebeck) [43].

I.4.3. Transport thermique :

La chaleur spécifique et la conductivité thermique du matériau sont d'une grande importance pour déterminer ses propriétés thermoélectriques. Nous les étudierons en détail dans cette section.

I.4.3.1. Conductivité thermique :

La transmission de la chaleur à travers les matériaux résulte de la combinaison des porteurs de charge et des vibrations du réseau cristallin (phonons). Pour les métaux et les semi-conducteurs, la conductivité thermique totale est susceptible de formulée comme la somme de deux composants indépendants :

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_L \quad (\text{I.35})$$

Où κ_e est la contribution électronique et κ_L est la part de la conductivité thermique attribuable aux phonons.

La majeure partie de la conductivité thermique électronique est étroitement associée à la conductivité électrique selon la loi de Wiedemann-Franz [45] :

$$\kappa_e = L\sigma T = Lne\mu T \quad (\text{I.36})$$

Où L est le nombre de Lorenz, défini comme le rapport $\kappa_e/\sigma T$. Pour les métaux ou les semi-conducteurs dégénérés, il est donné par :

$$L = \frac{\pi}{3} \left(\frac{K_B}{C} \right)^2 = 2.44 \times 10^{-8} \quad (\text{I.37})$$

Les semi-conducteurs non dégénérés présentent un écart significatif par rapport au nombre limite dégénéré ($2,44 \times 10^{-8} \text{ W}\cdot\Omega\cdot\text{K}^{-2}$) lorsqu'ils présentent des mécanismes de diffusion alternatifs plutôt qu'acoustiques, phonons ou structures de bandes non paraboliques. Kim *et al.* [46] a suggéré une équation simple pour le nombre de Lorenz donnée comme suit :

$$L = 1.5 + \exp\left[-\frac{|S|}{116}\right] \quad (\text{I.38})$$

Le coefficient Seebeck (S) mesuré expérimentalement peut être appliqué dans le calcul pour estimer le nombre de Lorenz.

I.4.3.1.1. Conductivité thermique du réseau :

Tous les paramètres contradictoires sont liés au transport d'électrons. D'autre part, la conductivité thermique due au réseau est en relation avec le transfert de chaleur par l'intermédiaire des phonons et n'a pas de relations directes avec les paramètres de repos, c'est pourquoi des recherches actives ont été menées en vue de réduire la conductivité thermique associée au réseau. La conductivité thermique du réseau dérivée de l'équation de Boltzmann a une expression générale :

$$\kappa_L = \frac{1}{3} C_V v_s l \quad (\text{I.39})$$

Où C_v , v_s et l sont respectivement correspondent à la capacité thermique à volume invariable, la vitesse moyenne et la moyenne de la distance parcourue par les phonons. Il est clair qu'il est nécessaire de raccourcir la moyenne de la distance parcourue par les phonons pour obtenir une conductivité thermique du réseau plus faible.

I.4.3.2. Chaleur spécifique :

Le modèle de chaleur spécifique (C_p) à basse température peut s'écrire

$$C_p = \alpha T + \beta T^3 \quad (\text{I.40})$$

Où αT est la partie électronique et βT^3 est la partie phonique. Pour les systèmes métalliques à faible T , αT est dominant lorsque les phonons gèlent. Pour les systèmes isolants, à faible T , $C_p \propto \beta T^3$. À des températures élevées, c'est-à-dire bien au-dessus de la température de Debye $T \gg \theta_D$, $C_p \rightarrow 3nR$

Où R représente la constante universelle des gaz, tandis que n désigne le nombre d'atomes dans la molécule. C'est ce qu'on appelle la loi Dulong-Petit. Dans la plage de température intermédiaire, C_p est susceptible ce expliqué au moyen du modèle Debye ou du modèle Debye-Einstein.

I.4.4. Transport de charges :

I.4.4.1. Conductivité électrique :

La conductivité électrique d'une substance est donnée par :

$$\sigma = \mu n q \quad (\text{I.41})$$

Où μ est la mobilité, n désigne la concentration des porteurs, tandis que q représente la valeur de la charge.

Pour un système avec les deux types de porteuses, cela peut s'écrire :

$$\sigma = \mu_h n_h p + \mu_e n_e e \quad (\text{I.42})$$

Avec e et p étant respectivement les charges d'électron et de trou ; μ_h et μ_e respectivement les mobilités de trou et d'électron, et n_e et n_h sont représentent respectivement les concentrations d'électrons et trous. La dépendance directe à la concentration en porteurs signifie qu'une hausse de la concentration des porteurs est associée à une croissance de la conductivité électrique, à condition que la mobilité soit constante. Par conséquent, la concentration en porteurs est un facteur clé pour contrôler la

conductivité électrique. Le facteur suivant important pour contrôler la conductivité électrique est la mobilité. De plus, la dépendance à la température de la mobilité permet de comprendre le mécanisme de diffusion dominant. Tout système particulier expérimentalement, la mobilité peut être déterminée en examinant la variation de la conductivité électrique et de la concentration des porteurs en fonction de la température grâce à la technique de mesure de Hall. Dans les cas où la concentration de porteurs ne change pas beaucoup avec la température, nous pouvons faire l'hypothèse que la variation de la conductivité électrique avec la température suit la même tendance que la variation de la mobilité avec la température. Généralement, dans un matériau, plus d'un mécanisme de diffusion contrôle le transport de transporteurs ; la règle de Matthiessen est donc appliquée pour trouver une mobilité effective. La règle de Matthiessen peut s'écrire :

$$1/\mu = (1/\mu_1 + 1/\mu_2 + 1/\mu_3 + \dots) \quad (\text{I.43})$$

Où μ_i définit la mobilité due au i^{eme} mécanisme de diffusion.

I.4.5. Facteur de mérite (ZT) :

Le facteur de mérite ZT caractérise l'efficacité de conversion d'une substance thermoélectrique, défini comme :

$$ZT = \frac{S^2}{\rho k} T = \frac{S^2 \sigma}{k} T \quad (\text{I.44})$$

Où S est le coefficient Seebeck, ρ la résistivité électrique, κ la conductivité thermique totale et σ la conductivité électrique. La partie $S^2\sigma$ est appelée facteur de puissance (PF) [47]. Pour les métaux, les porteurs électriques dominant sur la conduction thermique. Pour les isolants, les phonons du réseau jouent le rôle principal. En ce qui concerne les semi-conducteurs, la conductivité thermique totale distingue deux composantes contributantes. [48]. Pour les métaux, la valeur du nombre de Lorenz est de $L_0 = 2.48 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \text{ K}^{-2}$ tandis que pour les semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire fortement dopés, elle est généralement estimée à $L_0 = 2.0 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$ [48].

La conductivité thermique totale est calculée par l'équation suivante :

$$\kappa = DC_p\alpha \quad (\text{I.45})$$

Où D est la densité de l'échantillon en termes de masse par unité de volume, C_p est la chaleur spécifique capacité, et α est la diffusivité thermique [49].

Normalement, nous pouvons obtenir le C_p par la loi de Dulong-Petit. Selon la loi de Dulong-Petit, la capacité calorifique molaire est constante pour tous les solides, défini comme :

$$C_p = 3R \quad (\text{I.46})$$

Où R représente la constante universelle des gaz.

La loi Dulong-Petit considère les différentes façons dont les atomes peuvent vibrer. Selon la loi d'équipartition, si un atome vibre à proximité de la position de repos, Chaque degré de liberté sera associé à une énergie équivalente à $k_B T$, où k_B désignant la constante de Boltzmann. Comme chaque atome vibrera en trois dimensions, chaque atome aura donc une énergie de $3k_B T$. L'énergie induite U du régime équivaut à la somme des énergies moyennes de chaque atome, multipliée par le nombre total d'atomes. Une mole d'atomes équivaut à la N_A constante d'Avogadro. La capacité thermique molaire $C_{V,m}$ correspond à la dérivée partielle de l'énergie induite U par rapport à T donnée par l'équation suivante :

$$C_{p,m} \approx C_{V,m} = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V \approx 3N_A k_B = 3R \quad (\text{I.47})$$

La capacité calorifique spécifique est la capacité calorifique corrélée à la masse du matériau. Par conséquent, la capacité thermique spécifique peut être obtenue en se basant sur la formule suivante :

$$C_{p,m} = \frac{3NR}{M} \quad (\text{I.48})$$

Où N désigné la quantité d'atomes dans une unité d'expression du composé et M est la masse molaire.

Cette approximation est appelée théorie classique et la théorie classique est valable à haute température. À basse température, les capacités calorifiques mesurées s'écartent de la loi Dulong-Petit, puis le modèle Debye conviennent.

L'efficacité de Carnot peut également être utilisée pour décrire l'efficacité de conversion du dispositif TE [50]. L'efficacité de conversion maximale η_{max} est calculée par l'équation suivante :

$$\eta_{max} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \left(\frac{\sqrt{1 + ZT_m} - 1}{\sqrt{1 + ZT_m} + \frac{T_C}{T_H}} \right) \quad (I.49)$$

Où T_H représente la température du côté chaude, T_C la température du côté froid, η_C est le rendement de Carnot et T_m la température moyenne. La figure I.13 montre l'efficacité de conversion TE maximale η en dépendant du gradient de température et du coefficient de performance ZT à la température côté motte $T_C = 300 K$. Lorsque la différence de température est fixe, le dispositif thermoélectrique avec des matériaux ZT plus élevés possédera une efficacité de conversion plus élevée.

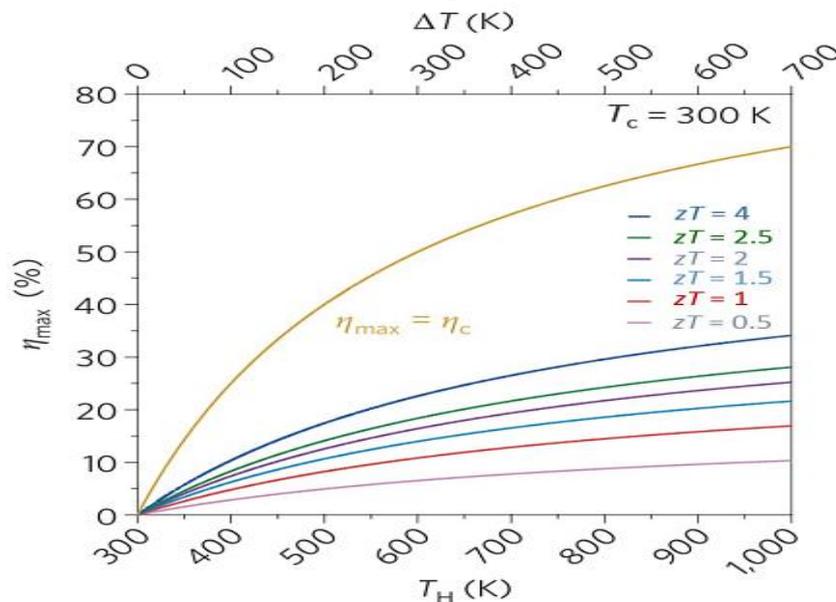


Figure I.13 : L'efficacité de conversion TE maximale η en dépendant du gradient de température et du coefficient de performance ZT à la température côté motte $T_C = 300 K$ [51].

I.4.6. Facteur de puissance :

Le facteur de puissance d'un matériau est déterminé en multipliant le carré de la thermo puissance et de la conductivité électrique. Améliorer le facteur de puissance d'un matériau est une tâche difficile car les grandeurs thermo puissance et conductivité électrique sont inversement corrélées. Le coefficient Seebeck d'un matériau à faible concentration en porteurs est élevé, mais sa conductivité électrique est faible. En effet, σ dépend directement de la concentration en porteurs et le coefficient Seebeck a une relation inverse. La concentration optimale de porteurs qui maximise la puissance du facteur se situe généralement dans la plage de 10^{19} cm^{-3} à 10^{20} cm^{-3} , une concentration de porteurs typique des semi-conducteurs ou semi-métaux dégénérés. Donc, pour avoir de meilleures performances en tant que matériau thermoélectrique, nous avons besoin d'un compromis entre le thermo puissance et la conductivité électrique. Différentes stratégies pour améliorer le facteur de puissance sont porteuses optimisation, ingénierie de bandes, nano structuration, etc.

I.4.7. Optimisation du transporteur :

Comme indiqué dans la section précédente, le facteur de puissance culmine près de la concentration optimale de porteurs. Le moyen le plus simple d'ajuster la concentration des porteurs est le dopage maximiser ce facteur de puissance. Le dopant et le pourcentage de dopage pour maximiser le facteur de puissance peuvent être déterminés expérimentalement ou avec des études théoriques ou les deux. L'optimisation des transporteurs a été utilisée comme stratégie clé pour améliorer le PF pour divers matériaux [52, 53, 54, 55].

I.4.8. Applications technologiques :

La technologie thermoélectrique est très utile dans des situations exceptionnelles, comme celles qui se produisent dans l'espace. Les

générateurs thermoélectriques à radio-isotopes (RTG), qui utilisent la chaleur de la désintégration radioactive naturelle du plutonium-238 [24], sont utilisés par l'industrie spatiale depuis le tout début de l'espace exploration. Les applications de récupération de chaleur perdue sont également très courantes dans différentes industries. De nombreuses entreprises automobiles telles que Ford Motor Company et BMW AG ont développé diverses solutions pour l'intégration de la technologie TEG dans les systèmes d'échappement des véhicules utilitaires [43-45]. L'industrie aéronautique démontre également un potentiel pour les applications TEG, en raison du volume considérable de chaleur émis par les moteurs. La R&D de Boeing a montré que le couplage de la thermoélectrique à un moteur d'avion permet une réduction d'environ 0,5 % de la consommation de carburant. Cependant, et bien qu'il ait été prouvé que les modules Bi_2Te_3 peuvent générer des quantités importantes de puissance dans des conditions réelles de fonctionnement, une étude réalisée par Kousksou et al.[46] ont démontré que cela ne suffit pas pour satisfaire la demande de densité de puissance pour les avions ($0,5 \text{ kW kg}^{-1}$), principalement en raison du poids supplémentaire de l'échangeur de chaleur nécessaire pour refroidir le TEG. La valorisation de la chaleur dissipée dans le secteur industriel, où les pertes de chaleur sont importantes, est également souvent réalisée en recourant aux TEG. Aranguren et al. [5] ont recherché des solutions pour récupérer la chaleur perdue à travers les parois des unes cheminées industrielles prédisant la production jusqu'à 136 MWh par an. Plus d'applications pour les TEG peuvent être trouvées dans la littérature, allant de l'industrie navale [47], aux applications domestiques dans le développement pays, où la technologie thermoélectrique peut être utilisée pour fournir de l'électricité, lorsqu'un réseau électrique n'est pas présent [48].

I.5. Optoélectronique :

L'optoélectronique appartient simultanément aux domaines de l'électronique et de la photonique. Elle implique l'examen des dispositifs électroniques qui produisent de la lumière ou qui réagissent avec celle-ci. Il existe plusieurs applications technologiques mentionnées, telles que : capteurs de mouvement, détecteurs de lumière, contacteurs, diodes électroluminescentes, diodes laser, cellule solaire, etc. Dans la suite du chapitre, nous parlerons des applications des lasers à diode et des cellules solaires.

I.5.1. Lasers à semi-conducteur (Diode laser) :

L'acronyme laser se réfère à l'amplification de la lumière par émission stimulée de rayonnement et a été initialement inventé par Gould en 1959 [56]. Les premiers dispositifs étaient des dispositifs à homo jonction *GaAs* fonctionnant à des températures cryogéniques d'azote liquide, ce qui les rend peu adaptés à une utilisation dans des applications à température ambiante. Les lasers à diode ont depuis lors amélioré leur puissance de sortie, leur couverture de longueur d'onde et leur durée de vie. Les lasers à diodes se trouvent aujourd'hui dans de nombreuses applications et constituent une partie essentielle des réseaux de communication optique et des systèmes de divertissement utilisant des lecteurs de CD et de DVD.

I.5.1.1. Le principe d'un laser :

En principe, un laser se compose d'un milieu de gain qui amplifie la lumière entrante, d'une cavité optique qui renferme le milieu de gain et laisse la lumière résonner à l'intérieur jusqu'à ce que la valeur seuil d'activité laser soit atteinte, et une sorte de source d'énergie externe qui compense la perte d'énergie lorsque la lumière est créée [57]. Dans la théorie d'Einstein de l'interaction lumière-matière, les termes absorption, émission spontanée et émission stimulée sont introduits. Dans un laser,

l'absorption et, en particulier, l'émission stimulée sont très importantes. Lorsque la source externe, généralement une décharge électrique, une lampe ou un autre laser, selon le type de laser qui sera créé, ajoute de l'énergie supplémentaire dans le système, un atome peut absorber cette énergie et monter à un niveau supérieur. Ce processus est appelé "pompage" et il est nécessaire pour créer un laser. Lorsque l'atome a été élevé à un état supérieur, il n'y restera pas éternellement. L'action du laser commence lorsque l'émission stimulée domine l'émission spontanée, c'est-à-dire lorsque la valeur dite seuil de la population est atteinte [57]. La cavité optique d'un laser est constituée de deux miroirs parallèles qui permettent à la lumière de résonner à l'intérieur de la cavité. L'un d'eux a une réflectivité parfaite tandis que l'autre est semi-transparent et qui permettent une partie du faisceau sortant de la cavité. Dans un laser à semi-conducteur, la cavité est généralement créée en polissant les extrémités du semi-conducteur afin d'augmenter la réflectivité [57].

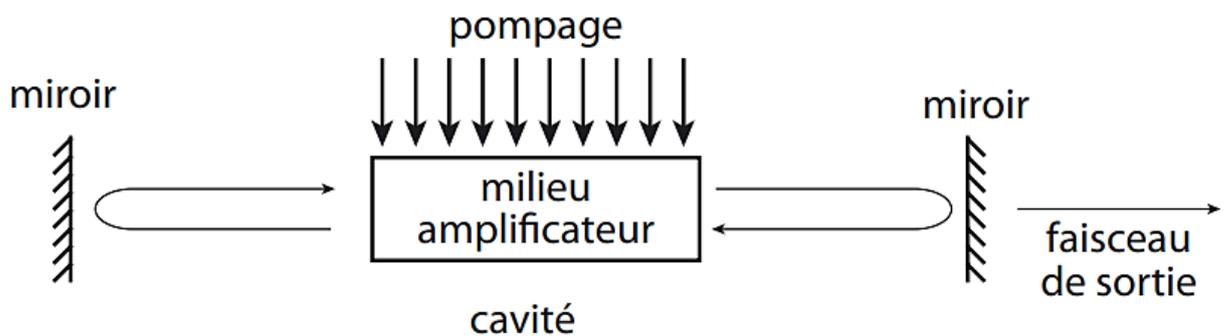


Figure I.14 : Principe de fonctionnement d'un laser [58].

I.5.1.2. Principe d'un laser semi-conducteur :

Dans un laser à semi-conducteur, le gain est créé en injectant des porteurs de charge dans la région active de la jonction $p-n$. La valeur du gain dans un laser à semi-conducteur est très grande par rapport aux autres types de laser, environ un ordre de grandeur [59]. Il en résulte qu'il est possible de rendre les lasers à semi-conducteur très petits. La largeur de la courbe de

gain est grande en comparaison avec d'autres types de laser car la transition optique a lieu entre deux bandes d'énergie et non entre deux états bien définis [59]. Lorsque le gain est égal aux pertes dans le système, une action laser peut avoir lieu. Le courant de seuil est le courant lorsque cette égalité se produit. Si le courant est encore augmenté, la valeur du gain ne sera pas affectée puisque tous les porteurs de charge injectés au sein de la zone active en raison de l'augmentation du courant se recombineront par émission stimulée [59].

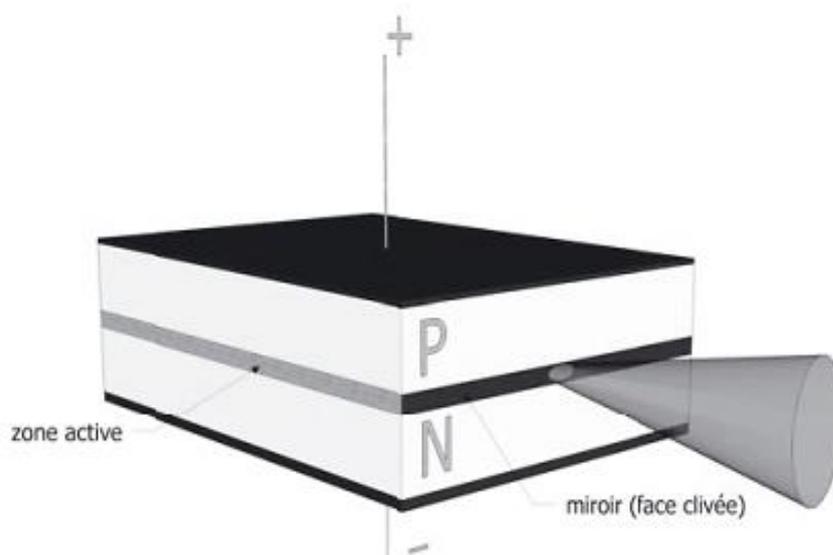


Figure I.15 : Structure de base d'une diode laser (laser à semi-conducteur) [58].

I.5.1.3. Hétérostructures :

Lorsqu'une jonction existe entre des régions différemment dopées du même matériau semi-conducteur, on parle d'homo jonction. Un exemple courant de ceci est la simple jonction $p-n$. Lorsque la jonction est polarisée en direct avec une tension d'environ E_g/e , où E_g est la largeur de la bande interdite et e est la charge élémentaire, des électrons et des trous sont injectés à travers la jonction, induisant une inversion de la population dans la zone active. À des concentrations suffisamment élevées de porteurs injectés, l'émission stimulée prédomine sur l'absorption, générant ainsi un

gain optique. Si le gain est supérieur aux pertes totales de la cavité et du miroir, un effet laser se produit. La structure de l'homo jonction fournit peu de porteurs ou de confinement optique, par conséquent les pertes pour un laser à homo jonction sont extrêmement élevées et un pompage intense est nécessaire pour obtenir un effet laser.

Le développement de la double-hétérostructure (DH) a apporté des améliorations significatives des performances du laser en réduisant la densité de courant de seuil et en augmentant le confinement des porteurs et de l'optique. Un DH se compose d'une fine plaque de matériau actif non dopé, intercalée entre deux couches de revêtement de type p et de type n , caractérisées par une bande interdite plus élevée [60]. Chacune des interfaces est étiquetée comme une hétérojonction. Dans les hétérojonctions de type I, le matériau présente un seuil de bande de conduction énergétiquement plus élevé et un seuil de bande de valence plus bas par rapport à l'autre, la différence d'énergies de bande interdite entre les matériaux forme des barrières de potentiel dans les bandes de conduction et de valence, renforçant ainsi notablement le confinement des porteurs [61]. De même, le changement progressif de l'indice de réfraction conduit à un guide d'ondes beaucoup plus efficace et, par conséquent, le rayonnement est confiné à la région active et le rayonnement optique se déplaçant à l'extérieur de la région active n'est pas fortement absorbé car il est d'une bande interdite plus élevée énergie.

I.5.1.4. Processus de recombinaison :

La Figure I.16 illustre les trois processus principaux d'interaction entre les électrons et les photons : l'absorption, l'émission spontanée et l'émission stimulée. Un photon incident avec une énergie $\hbar\omega = E_C - E_V$ est absorbé lorsque la bande de valence contient un électron et qu'il existe un état d'électron libre dans la bande de conduction. En conséquence, l'électron sera réactif vers la bande de conduction, créant un trou dans la bande de valence.

L'émission spontanée se produit lorsque l'électron, dans la bande de conduction s'étend spontanément pour remplir un trou dans la bande de valence. Un quantum de lumière d'une certaine quantité d'énergie $E \approx E_g$ est alors émis dans une direction aléatoire. Les événements d'émission spontanée peuvent être manipulés pour produire une source de lumière efficace connue sous le nom de diode électroluminescente (DEL).

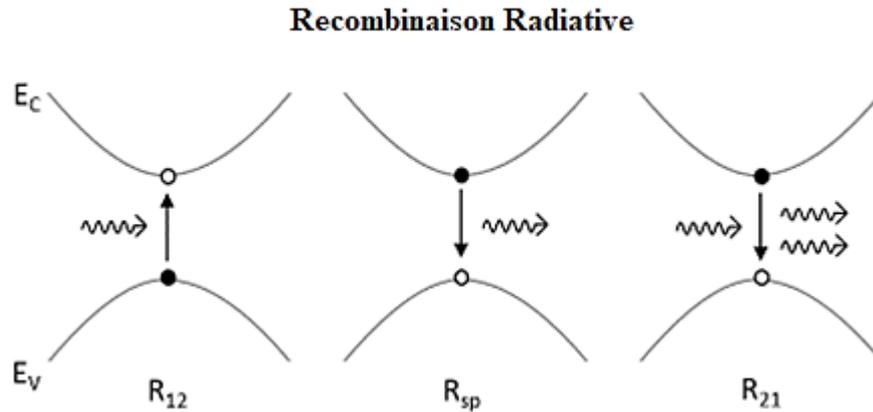


Figure I.16 : Schéma de quelques processus de recombinaison : absorption stimulée R_{12} , émission spontanée R_{sp} et émission stimulée R_{21} [60].

L'émission stimulée se produit lorsque l'énergie d'un photon incident incite un électron de la bande de conduction à se détendre, comblant ainsi un trou dans la bande de valence et entraînant l'émission d'un second photon, qui partage la même énergie, phase et direction que le photon initial. Ce processus est à la base de la génération de lumière dans les lasers et les diodes laser. Le milieu présente un gain lorsque le taux de telles transitions radiatives est suffisamment élevé. Étant donné que l'une des conditions de l'effet laser est que le gain aller-retour doit dépasser les pertes, non radiative. Les recombinaisons doivent également être prises en compte. La recombinaison Auger, la création de phonons à partir du transfert d'énergie aux vibrations du réseau et la recombinaison via des pièges ou des centres de défauts sont quelques exemples de processus non radiatifs [60].

I.5.2. Physique des cellules solaires :**I.5.2.1. Effet photovoltaïque :**

Le terme "photovoltaïque" est issu de la fusion des mots grecs "photo," signifiant lumière, et "voltaïque," signifiant électricité, en honneur au physicien italien Alessandro Volta. L'effet photovoltaïque se réfère à la conversion directe de l'énergie électromagnétique issue de la lumière en électricité. Les dispositifs chargés de cette conversion solaire en énergie électrique sont appelés cellules solaires, souvent désignées sous le nom de cellules photovoltaïques. Lorsque la lumière solaire atteint une cellule photovoltaïque, elle provoque le déplacement d'électrons dans un matériau semi-conducteur. En connectant des câbles aux pôles positif et négatif de la cellule photovoltaïque, un courant électrique est généré, transformant la lumière solaire en électricité pouvant être utilisée pour alimenter divers appareils électriques [62].

I.5.2.2. Principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque :

Le fonctionnement des cellules photovoltaïques est fondé sur l'effet photovoltaïque, qui se traduit par la création d'une différence de potentiel à la jonction de deux matériaux distincts sous l'influence de l'interaction électromagnétique. Cet effet est étroitement associé à l'effet photoélectrique, où l'émission d'électrons à partir d'un matériau résultant de l'absorption de lumière dont la fréquence dépasse un seuil spécifique au matériau. Albert Einstein a expliqué cet effet en 1905 en postulant que la lumière est constituée de quanta d'énergie distinctes, appelées photons, et que l'énergie de chaque photon dépend de sa fréquence. L'énergie d'un tel photon est donnée par :

$$E = h\nu \quad (I.50)$$

L'équation $\nu = c/\lambda$ exprime la relation, où c est la vitesse de la lumière dans le vide ($c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$), h est la constante de Planck ($h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$) et ν est la fréquence de la lumière.

I.5.2.2.1. Génération de porteurs de charge due à l'absorption de photons :

L'absorption de photons dans un matériau photovoltaïque excite les électrons et ils passent de l'état d'énergie initial E_i à un état d'énergie plus élevé E_f comme indiqué sur la figure I.17. La figure I.17 (a) montre que l'énergie photonique $E_{ph} = h\nu$ excite les électrons présents dans la bande de valence (E_i , état énergétique initial) décalés vers la bande de conduction (E_f , état énergétique final) après absorption de l'énergie photonique. La figure I.17 (b) montre que si $E_{ph} > E_g$, une partie de l'énergie est thermalisée.

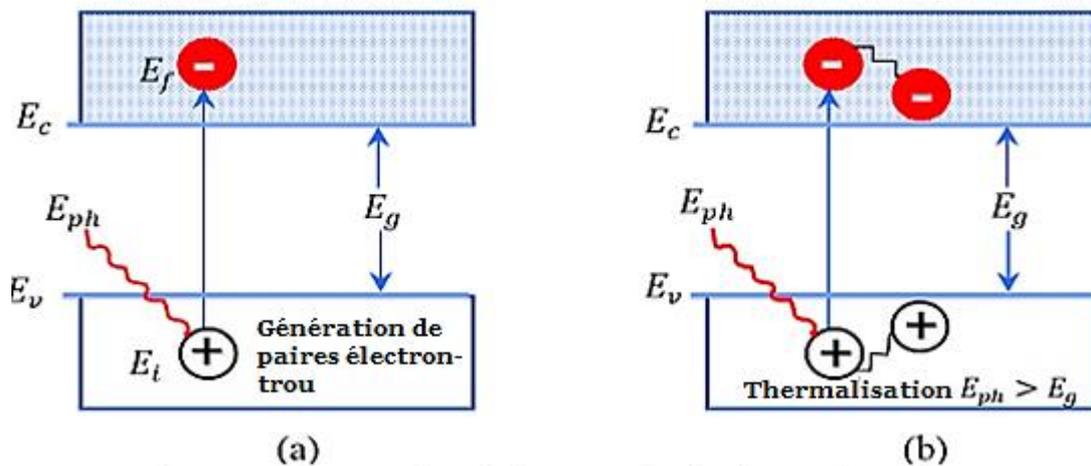


Figure I.17: La création de porteurs de charge provoquée par à l'absorption de photons [63].

L'absorption de l'énergie des photons est possible en présence des niveaux d'énergie des électrons, notés E_f et E_i . L'énergie des photons est définie comme à la variation entre les états E_f et E_i , comme exprimé dans l'équation suivante :

$$h\nu = E_f - E_i \quad (\text{I.51})$$

Dans une situation idéale, l'électron occupe une position en dessous du seuil de la bande de valence notée E_V et au-dessus du seuil de la bande de conduction notée E_C au sein du semi-conducteur. Il n'existe aucun autre niveau d'énergie pour les électrons en dehors de ces deux états. En conséquence, la différence d'énergie entre E_C et E_V est désignée sous le nom d'énergie de la bande interdite, comme formulée dans l'équation (I.52). Ainsi, toute énergie photonique inférieure à cette valeur de bande interdite ne sera pas absorbée.

$$E_g = E_c - E_v \quad (I.52)$$

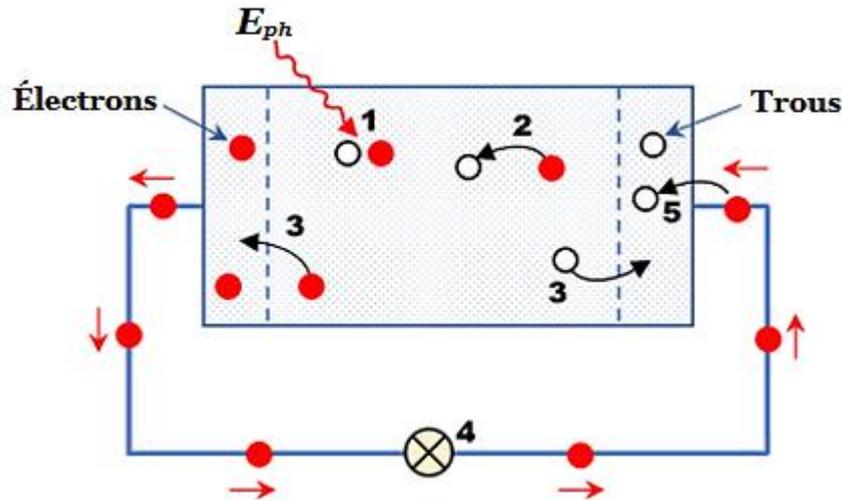
I.5.2.2.2. Séparation des porteurs de charge photo générés :

La recombinaison se produit au sein de la paire électron-trou. L'électron retourne à son état énergétique initial, libérant de l'énergie sous l'apparence de recombinaison radiative (émission de photons) ou de recombinaison non radiative (transfert d'énergie vers d'autres trous et électrons). Les électrons sortent d'une membrane tandis que les trous sortent de l'autre, [64]. D'après cette figure, il est démontré que la séparation des électrons et des trous est obtenue grâce aux membranes semi-perméables. Des matériaux de type p et de type n sont utilisés pour créer ces membranes. La conception de la cellule solaire est telle que les porteurs de charge doivent atteindre leurs membranes respectives avant de subir une recombinaison. Cela signifie que le temps nécessaire pour que ces porteurs de charge atteignent leurs membranes respectives doit être plus court que leur durée de vie, étant donné que l'épaisseur de cet absorbeur est limitée.

I.5.2.2.3. Extraction des porteurs de charge photo générés :

Le porteur de charge généré par la lumière grâce à l'absorption est extrait en utilisant des contacts électriques externes, ce qui permet l'utilisation de l'énergie dans le circuit externe. À ce point, l'énergie lumineuse se transforme en énergie électrique. À l'interface du contact arrière et de la

couche absorbante, les électrons se recombinent avec les trous lumineux après avoir traversé le circuit externe.



1. Création d'une paire électron-trou suite à l'absorption de photons.
2. Recombinaison d'électrons et de trous.
3. Séparation des électrons et des trous au sein de membranes semi-perméables.
4. Circuit externe piloté par des électrons séparés.
5. Recombinaison électron-trou après passage des électrons à travers le circuit

Figure I.18: Modèle simple de cellule solaire [63].

I.5.2.3. Rayonnement solaire :

Une cellule solaire, qu'elle soit équipée d'une jonction $p-n$ ou d'une structure de barrière Schottky, peut convertir directement l'énergie lumineuse du soleil en électricité. L'efficacité de conversion de puissance d'une cellule solaire est réalisée en fonction de l'irradiance solaire incidente dans diverses conditions, en utilisant le rayonnement solaire, c'est-à-dire l'énergie électromagnétique émise par le soleil [65]. Le rayonnement solaire correspond à l'énergie électromagnétique, notamment l'énergie rayonnante émise par le soleil [66]. La Figure I.19 présente les spectres d'irradiance solaire pour deux conditions différentes de masse d'air (AM). La courbe supérieure représente le spectre d'irradiance solaire AM_0 , mesuré au-dessus

de l'atmosphère terrestre, avec une puissance irradiante du soleil de $136,61 \text{ mW/cm}^2$. La courbe inférieure représente le spectre d'irradiance solaire *AM1*, caractérisant la lumière solaire à la surface de la terre lorsque le soleil est à son point zénithal, avec une puissance totale de $92,5 \text{ mW/cm}^2$. *AM1.5G* (global) est le spectre standard utilisé à la surface de la terre, normalisé à 100 mW/cm^2 pour un angle zénithal de ($\theta = 48,2^\circ$). Pour le calcul de l'efficacité de conversion de l'énergie des cellules solaires dans l'environnement terrestre, le spectre *AM1.5G* est l'irradiance solaire incidente la plus appropriée. Il est crucial de préciser précisément les conditions d'*AM* pour le calcul de l'efficacité de conversion de puissance des cellules solaires [65].

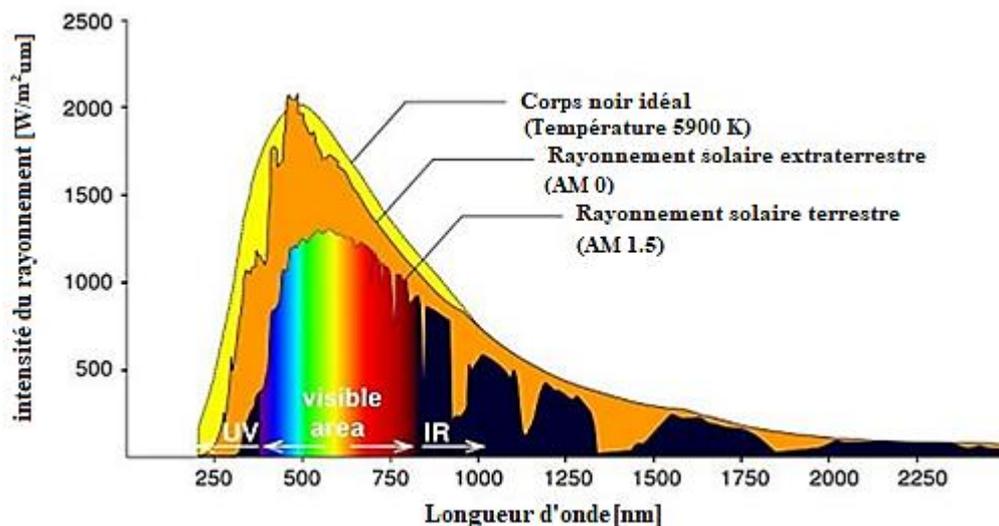


Figure I.19: Spectres de l'irradiance solaire en fonction de la longueur d'onde [65].

I.6.Magnétisme :

Ces jours-ci, le magnétisme dans toutes les substances présente un grand intérêt. Les substances qui ont un moment magnétique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (processus de magnétisation) sont appelées aimants. En fait, absolument tous les matériaux sont magnétisés dans une certaine mesure et, par conséquent, peuvent être considérés

comme magnétiques et classés comme magnétiques faibles (diamagnétiques ou paramagnétiques) et forts (ferromagnétiques).

I.6.1. L'interprétation des phénomènes magnétiques dans les solides :

L'interprétation des phénomènes magnétiques chez les solides est fondée sur deux concepts fondamentaux. La première est que les ions dans un solide peuvent avoir des moments magnétiques discrets. Les moments induits sont créés par des champs magnétiques externes. Les moments spontanés existent même en l'absence de champs extérieurs. La seconde idée est que ces moments magnétiques microscopiques n'ont pas d'interaction comme des dipôles ordinaires (ces forces sont trop faibles pour jouer un rôle essentiel), mais elles sont également reliées par les forces de nature de la mécanique quantique. Les forces des échanges dépendent de la distance entre les ions magnétiques, mais aussi de leurs relations géométriques mutuelles et induisent divers types d'ordre magnétique dans les solides [67, 68].

I.6.2. Magnétisation :

La principale caractéristique magnétique d'une substance est sa magnétisation (aimantation), \bar{M} , qui signifie une somme vectorielle de tous les moments magnétiques, \bar{m}_i , par unité de volume.

$$\bar{M} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \bar{m}_i \quad (I.53)$$

L'aimantation est fonction du champ magnétique externe. La dépendance est linéaire pour de nombreuses substances dans un certain intervalle de champs et de températures (voir Figure I.20), c'est-à-dire

$$M = \chi H \quad (I.54)$$

Où χ représente la sensibilité magnétique et H le champ magnétique externe. La susceptibilité est négative pour les diamagnétiques et positive pour les

paramagnétiques. L'ampleur de la susceptibilité pour les para-aimants et les dia-aimants est petit, dans l'intervalle $10^{-4} - 10^{-6}$. De plus, il existe des substances fortement magnétiques dans lesquelles l'aimantation n'est pas une fonction linéaire du champ, c'est-à-dire les ferromagnétiques, les ferromagnétiques, les antiferromagnétiques [69].

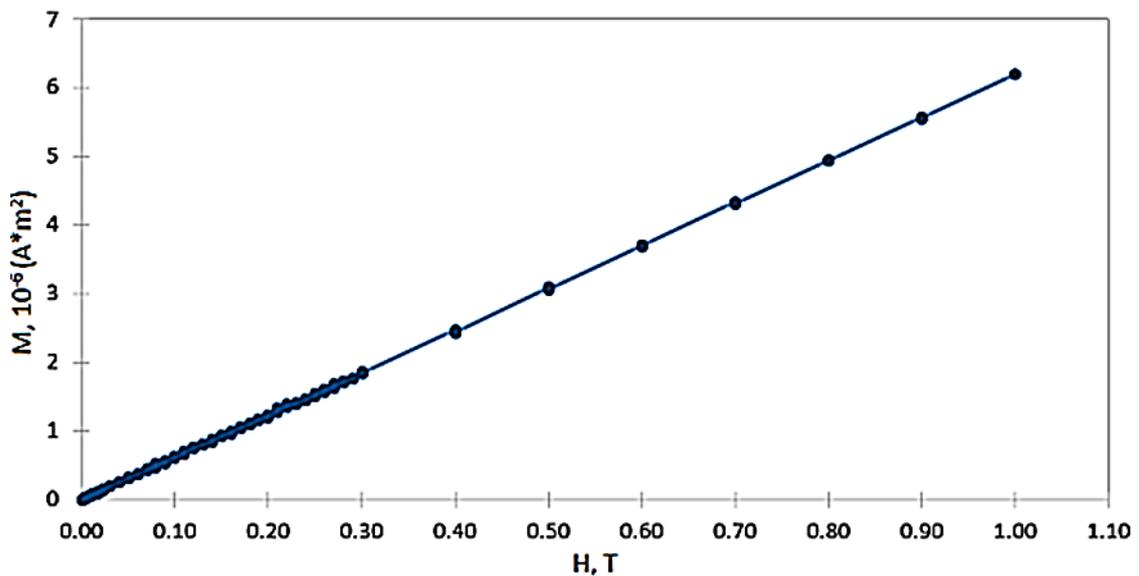


Figure I.20 : Dépendance au champ de l'aimantation pour un échantillon de platine paramagnétique à température constante $T = 298 \text{ K}$ [70].

I.6.3. Classification des matériaux magnétique :

Le comportement magnétique des matériaux peut être classé en cinq groupes selon l'existence et l'alignement de moments magnétiques avec ou sans champ magnétique : diamagnétisme, paramagnétisme, ferromagnétisme, ferrimagnétisme et antiferromagnétisme (Figure I.21).

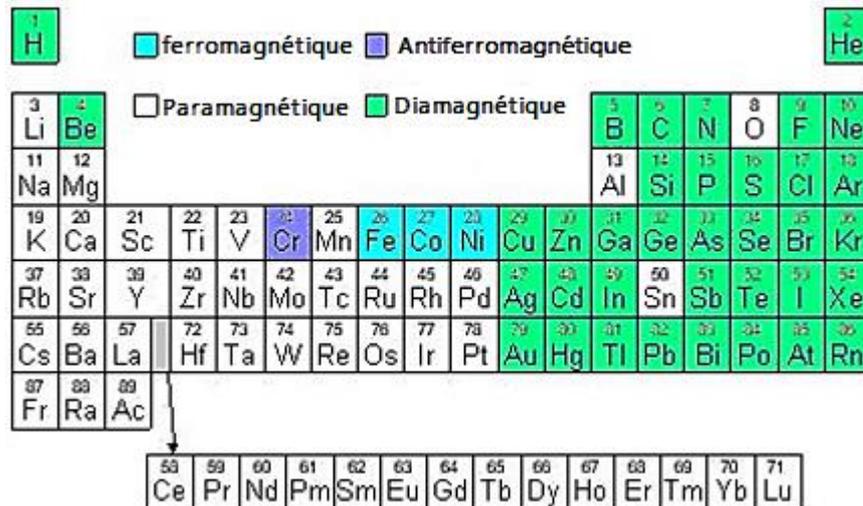


Figure I.21 : Classification des éléments dans le tableau périodique en fonction des propriétés magnétiques [72].

I.6.3.1. Paramagnétisme :

Les paramagnétiques sont magnétisés dans la direction d'un champ magnétique externe, ayant ainsi une susceptibilité magnétique positive. Il s'agit d'un magnétisme non coopératif, qui résulte de la présence de moments magnétiques spontanés dans les ions. Le paramagnétisme est observé dans le cas où la concentration d'atomes ou d'ions magnétiques dans le milieu est relativement faible et les moments magnétiques sont séparés les uns les autres à une distance suffisante pour considérer eux comme non interactifs. D'une part, les moments magnétiques subissent l'effet désorientant du mouvement thermique. L'énergie d'un tel mouvement est kT . D'autre part, il y a une action ordonnatrice du champ magnétique externe. Atomes (molécules ou ions) du paramagnétique ont leurs propres moments magnétiques, qui, sous l'action de champs externes, sont orientés le long du champ et, par conséquent, créent un champ résultant qui dépasse le champ externe. En l'absence de champ magnétique externe, le paramagnétique n'est pas magnétisé : les moments magnétiques intrinsèques sont orientés de manière aléatoire du fait du mouvement

thermique des atomes. Le paramagnétique idéal est caractérisé par une susceptibilité $\chi \approx 10^{-5}$ qui varie inversement à la température T :

$$\chi = C \frac{B}{T} \quad (\text{I.55})$$

Où B est le flux magnétique et C est une constante de Curie [67, 69, 71].

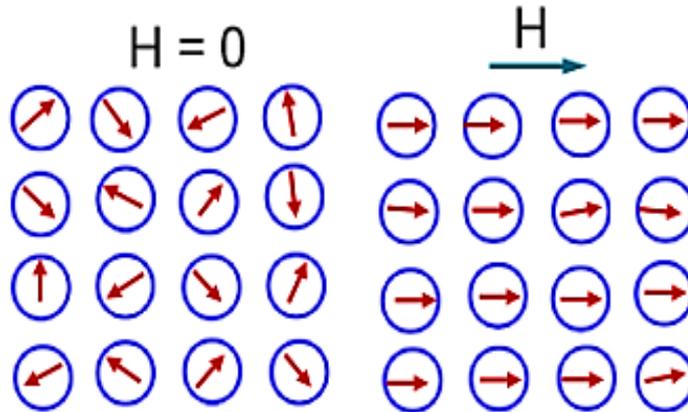


Figure I.22 : L'alignement des moments magnétiques dans les matériaux paramagnétiques sans et avec champ magnétique (H) [73].

I.6.3.2. Diamagnétisme :

Même si le diamagnétisme est une forme faible de magnétisme, c'est une propriété fondamentale de toute matière. Les matériaux diamagnétiques n'ont pas de moment magnétique en l'absence de champ magnétique. Lorsqu'un matériau diamagnétique est exposé à un champ, le moment magnétique des atomes est aligné dans la direction opposée au champ appliqué (Figure I.23) [73]. Par conséquent, les matériaux diamagnétiques possèdent une aimantation négative.

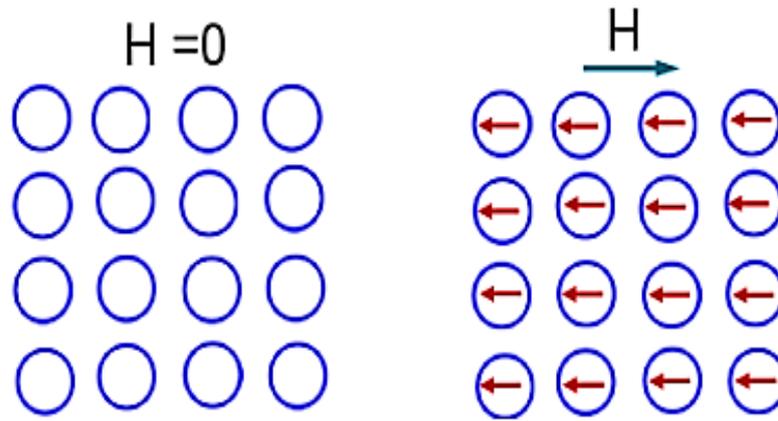


Figure I.23: L'alignement des moments magnétiques dans les matériaux diamagnétiques sans et avec champ magnétique (H) [73].

I.6.3.3. Ferromagnétisme :

Le ferromagnétisme est un type de magnétisme coopératif, qui peut s'expliquer en établissant un ordre colinéaire à longue portée de tous les moments magnétiques du système à des températures inférieures au point de Curie T_C . Par conséquent, même en l'absence du champ externe, une notable aimantation existe, une aimantation dite spontanée. Les ferromagnétiques sont des substances à fortes propriétés magnétiques. La raison de propriétés aussi fortes est que les moments magnétiques des atomes sont orientés en parallèle, ce qui conduit à une grande aimantation appelée aimantation spontanée. Les ferromagnétiques se comportent comme des paramagnétiques au-dessus de T_C . Cependant, non seulement des propriétés magnétiques spécifiques sont observées en dessous de T_C , mais il existe également des caractéristiques dans le comportement des propriétés physiques non magnétiques. Ces anomalies atteignent un maximum près de T_C . Dans les ferromagnétiques idéaux, tous les ions ont un champ magnétique spontané identiques moments et ils occupent des positions cristallographiques identiques. Le ferromagnétisme est un exemple de magnétisme, dans lequel le champ extérieur joue le rôle qui permet de révéler l'existence d'un ordre microscopique au niveau

macroscopique [71]. La susceptibilité magnétique des ferromagnétiques peut atteindre $10^4 - 10^5$. L'aimantation croissante dans le champ magnétique externe croît avec son amplitude de manière non linéaire. L'aimantation peut atteindre la saturation magnétique dans des champs qui sont de l'ordre de $1 - 100 G$. La valeur de l'aimantation dépend de "l'histoire magnétique" de l'échantillon, ce qui conduit à l'hystérésis magnétique dans $M(H)$ [67].

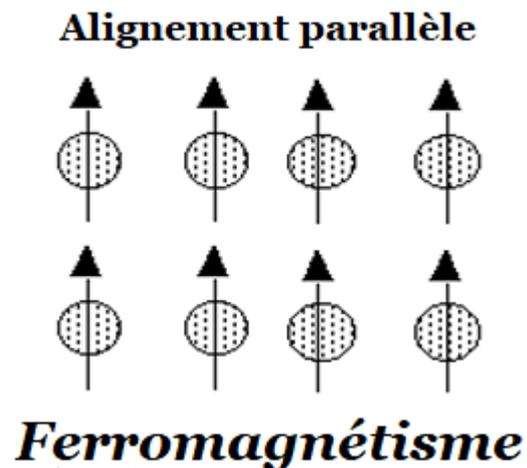


Figure I.24 : L'alignement des moments magnétiques dans les matériaux ferromagnétiques [78].

I.6.3.3.1. Hystérésis magnétique :

L'hystérésis magnétique est un phénomène dans lequel le vecteur d'aimantation dépend non seulement du champ externe appliqué, mais également de l'historique de l'échantillon donné (voir Figure I.25).

Le phénomène d'hystérésis magnétique s'observe non seulement lorsque le champ extérieur change de signe. De plus, ce que l'on appelle l'hystérésis de la rotation magnétique se produit pendant la rotation du flux magnétique. Elle correspond à un décalage du changement de sens de l'aimantation avec un changement de sens du champ. La théorie du phénomène d'hystérésis prend en compte la structure spécifique du domaine magnétique de

l'échantillon et ses changements au cours de l'aimantation et de la réaimantation. Ces changements sont dus au déplacement des parois des domaines et à la croissance de certains domaines, ainsi qu'à la rotation de l'aimantation vecteur dans les domaines sous l'action du champ magnétique externe. Tout ce qui retarde ces processus et facilite l'entrée des aimants dans des états métastables peut provoquer l'hystérésis magnétique [74, 75].

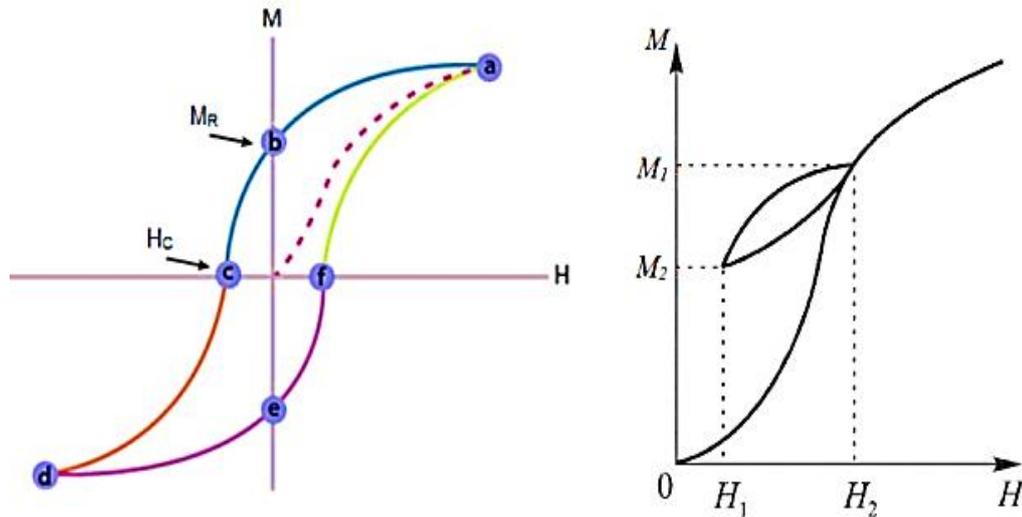


Figure I.25 : Boucle d'hystérésis magnétique des matériaux ferromagnétiques (à gauche) et boucle d'hystérésis partielle (à droite). Il convient de souligner que l'aimantation résiduelle (M_R), la force coercitive (H_c) et la susceptibilité magnétique (χ) dépendent fortement de la nature du traitement de l'échantillon [76].

I.6.3.4. L'antiferromagnétisme :

Dans l'antiferromagnétisme, les spins voisins (deux sous-réseaux) dans l'aimant sont dirigés dans des directions opposées et se compensent. Elle conduit à l'absence d'aimantation spontanée et de fort magnétisme. Ils sont donc classés comme aimants faibles et leur susceptibilité est du même ordre de grandeur que les paramagnétiques ($10^{-5} - 10^{-4}$). Les spins voisins dans les antiferromagnétiques sont orientés antiparallèlement en raison d'une forte interaction, de sorte que leur ordre stable est préservé jusqu'à des

températures élevées. Avec un tel ordre, la forte interaction empêche l'orientation des moments le long du champ appliqué. L'effet est lié aux propriétés de structure de spin de l'antiferromagnétique près de l'interface, à savoir, avec sa structure de domaine, stabilisée par des défauts non magnétiques. Ce dernier est responsable de la formation de domaines dans les antiferromagnétiques et les domaines sont répartis de telle sorte que le nombre de spins dans ses deux sous-réseaux n'est pas le même [71, 77].

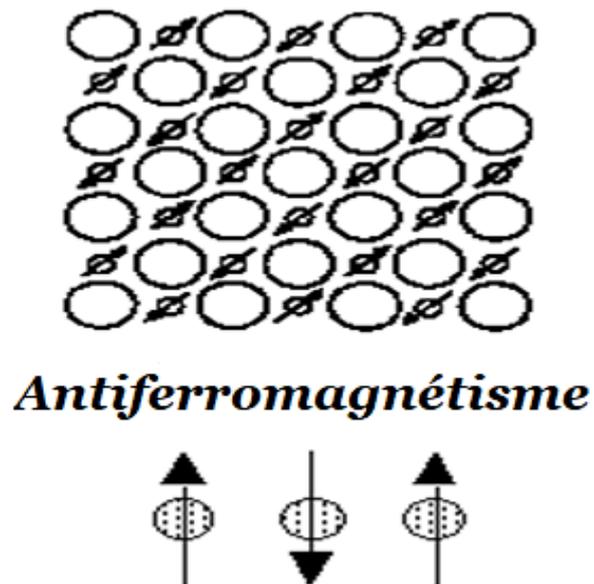
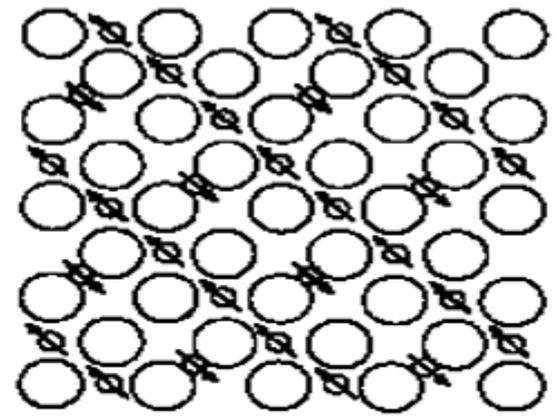


Figure I.26 : Ordre magnétique dans les matériaux antiferromagnétique [78].

I.6.3.5. Ferrimagnétisme :

Les matériaux ferrimagnétiques présentent un magnétisme permanent dû à l'annulation partielle des moments de spin. Les moments opposés ne sont pas égaux et une aimantation spontanée subsiste (Figure I.27) [78].



Ferrimagnétisme

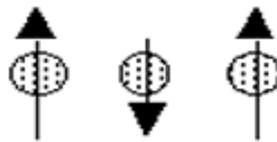


Figure I.27 : Ordre magnétique dans les matériaux ferrimagnétiques [78].

I.6.4. La spintronique :

La spintronique, également désignée comme électronique magnéto ou électronique à base de spin, représente une technologie novatrice qui exploite simultanément la charge et le spin des électrons, ainsi que les moments magnétiques associés. Cette approche ouvre la voie à une nouvelle génération d'appareils modernes. La découverte en 1988 du phénomène de magnétorésistance géante (GMR) à Orsay et Jülich par les professeurs Albert Fert et Peter Grünberg a marqué un tournant crucial. Cette technologie repose sur l'influence du spin des électrons sur la conduction électrique au sein de structures multicouches magnétiques, où des couches ferromagnétiques alternent avec des couches non magnétiques telles que *Fe* et *Cr*. Les investigations ultérieures se sont orientées vers l'étude de l'effet de magnétorésistance tunnel (TMR) dans les dispositifs à spin métallique/oxyde.

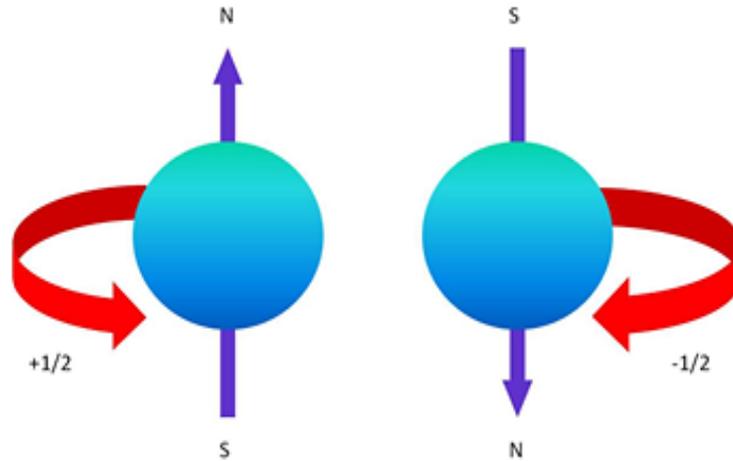


Figure I.28: Spin up et spin down [79].

I.6.4.1. Théorie de la spintronique :

Le spin d'un électron représente son moment cinétique intrinsèque, distinct du moment cinétique résultant du mouvement orbital de l'électron. L'amplitude de la projection du spin de l'électron le long de n'importe quel axe arbitraire est $(\frac{1}{2})\hbar$. Cette caractéristique implique que l'électron se comporte comme un fermion. L'amplitude du moment magnétique lié au spin d'un électron est formulée de la manière suivante :

$$\mu = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{q\hbar}{m} \quad (I.56)$$

Dans cette expression, μ représente le moment magnétique, q est la charge, m est la masse de l'électron, et \hbar est la constante de Planck.

Dans les matériaux solides, le spin d'un ensemble d'électrons agit de concert, influençant ainsi les propriétés magnétiques et électroniques du matériau. Par exemple, un matériau ferromagnétique présente un moment magnétique permanent. Les spins électroniques sont présents à la fois dans les états bas et hauts, sans dépendance par rapport aux propriétés de transport. Pour un dispositif électronique à spin, il est nécessaire de manipuler ou de générer une population d'électrons polarisés en spin,

induisant un excès de spin vers le bas et vers le haut. La polarisation du spin peut être formulée de la manière suivante :

$$P = \frac{n\uparrow - n\downarrow}{n\uparrow + n\downarrow} \quad (I.57)$$

Où $n\uparrow$ et $n\downarrow$ sont les densités d'états électroniques polarisés dans les deux directions de spin opposées.

I.6.4.2. Applications technologiques de la spintronique :

Quelques-unes des applications significatives de la spintronique incluent :

- ❖ La spintronique trouve une large application dans les dispositifs de stockage de masse en raison de sa capacité à comprimer d'énormes volumes de données dans un espace restreint.
- ❖ Dans le domaine médical, la spintronique est employée comme outil de détection du cancer.
- ❖ La spectroscopie de résonance électronique du spin est abondamment utilisée en physique et en chimie.
- ❖ La spintronique trouve également des applications en résonance magnétique nucléaire.
- ❖ Les transistors de spin exploitent le spin électronique pour intégrer des systèmes quantiques à deux états.
- ❖ La spintronique est abondamment utilisée dans les dispositifs numériques, tels que les disques durs, par exemple.
- ❖ Grâce à l'intégration de la spintronique à semi-conducteurs avec la technologie classique, ils peuvent servir de polariseurs de spin et de valves.

CHAPITRE II

Présentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

II.1.1. Introduction :

Au fil des récentes décades, la DFT a été la méthode la plus efficace et la plus répandue à l'échelle globale en physique des substances condensées, en physique computationnelle et en chimie quantique pour décrire les propriétés des systèmes de matière condensée, qui comprennent non seulement des matériaux en vrac standard mais aussi des matériaux complexes. Matériaux tels que les molécules, les protéines, les interfaces et les nanoparticules.

II.1.2. L'équation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger est une relation mathématique qui décrit l'état quantique d'un certain ensemble de mécanique quantique [80]. Cette équation porte le nom d'Erwin Schrödinger, qui l'a postulée pour la première fois en 1925 et l'a publiée en 1926 [81]. Il est universellement reconnu que l'équation de Schrödinger exerce des effets significatifs sur la caractérisation de la configuration des électrons :

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

Le symbole H symboliser hamiltonien ; Ψ est l'état quantique d'ensemble, E est la valeur propre correspondante de cette équation. L'opérateur hamiltonien Peut se rédiger par deux termes, le potentiel énergie et énergie cinétique :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V \quad (\text{II.2})$$

Où \hbar est $\frac{h}{2\pi}$; m est la masse ; V est l'énergie potentielle ; et ∇ est un symbole d'opérateur de Laplace :

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (\text{II.3})$$

Ici, x , y et z sont des positions de coordonnées cartésiennes tridimensionnelles.

En vue de la difficulté de tous les concepts connexes, la relation mathématique de Schrödinger la résolution n'est envisageable uniquement pour des systèmes très simples comme l'ion moléculaire H_2^+ . Pour traiter des systèmes plus complexes, des approches numériques sont introduites pour se combiner avec la relation mathématique de Schrödinger.

II.1.3. L'approximation de Born Oppenheimer :

Cette approximation [82] a proposé que les noyaux soient plus massifs que les électrons, donc, l'opérateur de l'énergie de mouvement est égal à zéro et l'interaction coulombienne entre un noyau et d'autres noyaux est constante, puis l'hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad (II.4)$$

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 + \sum_{ij(j \neq i)} \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{ij(j \neq i)} \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \frac{z_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (II.5)$$

Où le potentiel externe est donné comme :

$$\hat{V}_{ext} = \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} \quad (II.6)$$

II.1.4. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn :

Essentiellement, la DFT a évolué de manière significative en fonction de deux théorèmes ingénieusement simples proposés et prouvés par Hohenberg et Kohn en 1964 [83]. Ces théorèmes sont deux déclarations puissantes :

II.1.4.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

À l'égard de n'importe quel ensemble corpuscules subatomiques soumis à un potentiel extérieur V_{ext} , la densité est déterminée de manière unique. En d'autres termes, le potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité.

Pour prouver cela, supposons qu'il existe deux potentiels externes $V_{ext}^{(1)}$ et $V_{ext}^{(2)}$ différant de plusieurs valeurs invariables et donnant lieu à une similaire configuration fondamentale de densité, $\rho_0(r)$. Il est clair que ces potentiels appartiennent à différents hamiltoniens, qui sont notés $H^{(1)}$ et $H^{(2)}$, et ils donnent lieu à des fonctions d'onde d'état fondamental distinctes $\Psi^{(1)}$ et $\Psi^{(2)}$. Étant donné que $\Psi^{(2)}$ ne constitue pas l'état fondamental de $H^{(1)}$, donc :

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (\text{II.7})$$

Et, de même :

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(2)} | H^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle < \langle \Psi^{(1)} | H^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle \quad (\text{II.8})$$

En supposant que les états fondamentaux sont non dégénérés [5, 6], on pourrait réécrire l'équation (II.7) comme suit :

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle &= \langle \Psi^{(2)} | H^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} - H^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \\ \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle &= E^{(2)} + \int dr (V_{ext}^{(1)}(r) - V_{ext}^{(2)}(r)) \rho_0(r) \end{aligned} \quad (\text{II.9})$$

Et en supposant que $|\Psi^{(1)}\rangle$ a la même densité $\rho_0(r)$ que $|\Psi^{(2)}\rangle$:

$$\langle \Psi^{(1)} | H^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle = E^{(1)} + \int dr (V_{ext}^{(1)}(r) - V_{ext}^{(2)}(r)) \rho_0(r) \quad (\text{II.10})$$

La combinaison des équations (II.9) et (II.10) conduit à la relation suivante :

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)} \quad (\text{II.11})$$

II.1.4.2. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn :

Une fonctionnelle universelle $F[\rho]$ pour l'énergie $E[\rho]$ pourrait être définie en termes de densité. La valeur la plus basse globale de cette fonctionnelle correspond à l'état fondamental exact. En d'autres termes, la fonctionnelle $F[\rho]$ fournit l'énergie de l'état fondamental de l'ensemble. En cas d'identité entre la densité d'entrée et la densité de l'état fondamental, la fonctionnelle $F[\rho]$ fournirait l'énergie la plus faible. Par conséquent, la fonctionnelle pourrait être minimisée en faisant varier la densité afin d'acquérir l'énergie associée à l'état fondamental pour le potentiel externe.

Le deuxième théorème pourrait être prouvé en considérant la formulation de l'énergie globale, E , de l'ensemble de densité ρ .

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{int}[\rho] + \int dr V_{ext}(r)\rho(r) \quad (II.12)$$

Le terme cinétique, T , et l'interaction interne des électrons, E_{int} , ne dépendent que de la densité de charge, et sont donc universels.

Le premier théorème a rapporté que la densité de l'état fondamental ρ_0 pour un ensemble avec une influence extérieure V_{ext} et une fonction d'onde Ψ_0 , détermine l'hamiltonien de ce système, donc pour toute densité, ρ , et fonction d'onde, Ψ , autre que l'état fondamental, cela pourrait être trouvé :

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi | H | \Psi \rangle = E \quad (II.13)$$

Par conséquent, la densité de l'état fondamental, ρ_0 , minimise la fonctionnelle (équation II.12). Si la fonctionnelle $T[\rho] + E_{int}[\rho]$ est connue, alors en minimisant l'équation II.12, l'état fondamental du système pourrait être obtenu, puis toutes les caractéristiques de l'état fondamental pourraient être calculées, qui font l'objet de l'intérêt.

II.1.5. Équations de Kohn et Sham :

Selon les théorèmes de Hohenberg-Kohn, si nous voulons obtenir l'énergie totale, nous sommes censés d'abord trouver la densité de l'état fondamental de l'ensemble cependant, la relation reste inconnue entre la densité et l'énergie. Kohn Sham a proposé une méthode en 1965 [84], basée sur la relation mathématique de Schrödinger à un électron, pour déterminer la densité ρ , équations auto-cohérentes intégrant les impacts d'échange et de corrélation. L'équation principale dérivée par Kohn-Sham est la suivante (II.14). Cette équation réduit considérablement la complexité de l'état quantique à plusieurs électrons à un seul déterminant de Slater d'une l'état quantique à un électron.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (II.14)$$

Où $V_{eff}(r)$ est appelé potentiel de Kohn-Sham, représentant le potentiel externe effectif dans lequel se déplacent les particules sans interaction. $\varphi_i(r)$ est la fonction orbitale de Kohn Sham ; et la valeur ε_i est la valeur propre de l'orbitale Kohn-Sham correspondante, représentant l'énergie de cette orbitale. La densité électronique peut être calculée avec l'équation suivante :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)| \quad (II.15)$$

N est la quantité d'électrons présents dans l'ensemble et l'expression $V_{eff}(r)$ peut s'écrire :

$$V_{eff}(r) = E_{eff}(r) + e^2 \int \frac{r'}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r) \quad (II.16)$$

L'énergie totale avec le potentiel externe de Kohn-Sham est exprimée comme Équation (II.17) :

$$E(\rho) = T(\rho) + E_{ee}(\rho) + \int v_{eff}(r)\rho(r)dr + V_{xc}(r) \quad (II.17)$$

Dans cette expression, $T(\rho)$ représente l'énergie de mouvement des électrons non interactifs ; $E_{ee}(\rho)$ est l'énergie attribuable à l'interaction entre les électrons ; $V_{eff}(r)$ est le potentiel externe tel que défini précédemment ; $V_{xc}(\rho)$ est le potentiel d'échange-corrélation, exprimé de la façon indiquée :

$$V_{xc}(\rho) = \frac{\delta E_{xc}(r)}{\delta \rho(r)} \quad (II.18)$$

$E_{xc}(\rho)$ est constitué de quatre termes : la fonctionnelle de Coulomb, la fonctionnelle d'échange, la fonctionnelle de corrélation et la fonctionnelle cinétique. Il est inévitable d'introduire l'approximation, car certaines composantes de la DFT ne peuvent jamais être connues avec exactitude.

II.1.6. Résolution des équations de Kohn et Sham :

Les équations de Kohn et Sham sont résolues de manière auto-cohérente (SCF) [85]. Le processus typique de cette méthode est décrit dans la figure (II.1). Cela implique l'insertion de la densité de charge initiale pour diagonaliser l'équation séculaire.

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (\text{II.19})$$

Où

H représente la matrice Hamiltonienne et S c'est la matrice de recouvrement.

Par la suite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est générée à partir des vecteurs propres de cette équation séculaire, en utilisant la densité de charge totale obtenue par la sommation sur toutes les orbitales occupées.

En cas de non-convergence des calculs, les densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} sont combinées comme suit :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.20})$$

Où i représente la $i^{\text{ème}}$ l'itération actuelle et α un paramètre de mélange. Ainsi, l'itération peut se poursuivre jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Lorsqu'on dit que le potentiel n'est pas auto-cohérent, cela implique que l'on s'arrête à la première itération.

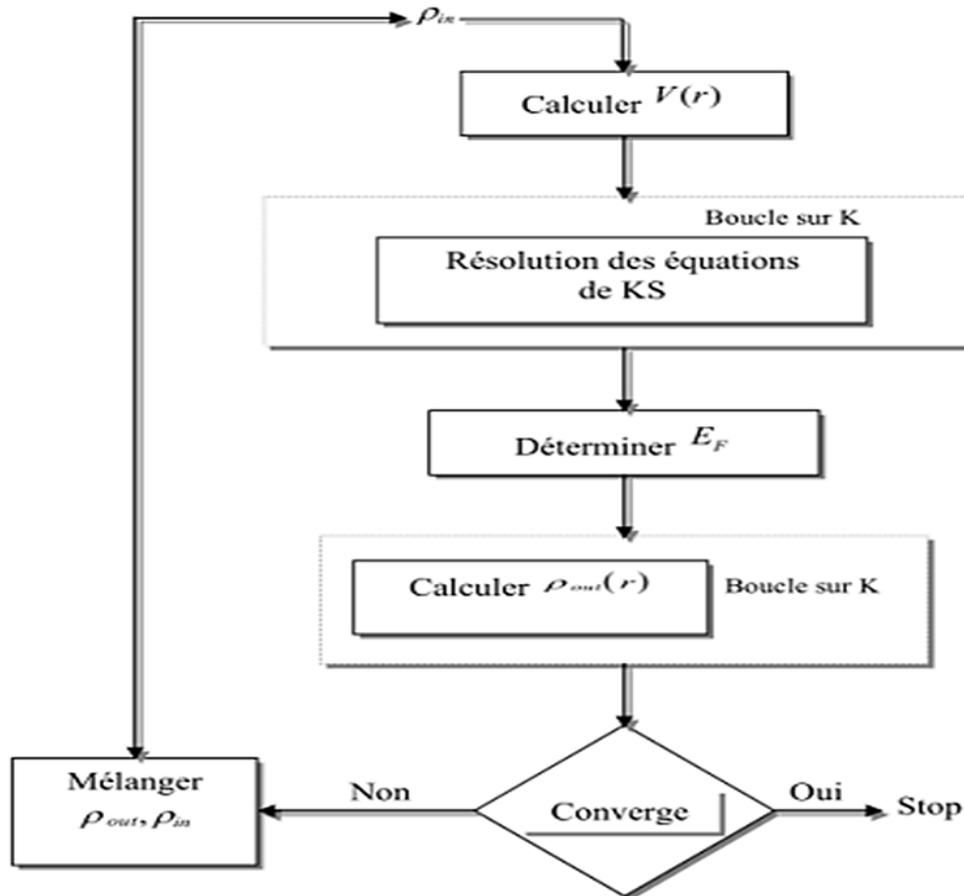


Figure II.1 : Illustration du processus de cycle auto-cohérent dans le calcul de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.1.7. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

Le plus grand défi de Kohn-Sham est la recherche d'approximations précises de l'énergie de corrélation d'échange, E_{xc} . La meilleure compréhension de la fonctionnelle exacte pourrait être obtenue par la meilleure approximation qui pourrait être conçue [86]. De multiples initiatives ont été employées dans le dessein de découvrir la solution optimale pour l'estimation de la fonctionnelle d'échange-corrélation, et de nombreuses formes ont été proposées. Cette section présente un bref résumé de deux des formes d'approximation les plus populaires. La première est l'estimation de la densité locale (LDA) [87]. Deuxièmement, l'estimation généralisée du gradient (GGA) [88]. La comparaison en termes de précision entre LDA et GGA, a indiqué que le GGA est une approximation

plus précise, car il est conçu en fonction de la densité et des gradients de densité, tandis que LDA est le plus simple, car il est basé sur la densité locale.

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

L'estimation de la densité locale a déjà été produite suggérée dans le premier article de Hohenberg et Kohn [83], et présentée dans un schéma de travail par Kohn et Sham [84]. Cette approximation [82] représente l'approche la plus simple de $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ qui, dans le cadre de ce modèle, serait donnée par :

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

Où $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation pour chaque électron contenu dans un gaz uniforme dont la densité électronique est précisément en chaque point (r).

Si les apports d'échange et de corrélation sont considérés de manière individuelle, la première peut être calculée analytiquement. L'énergie de corrélation, à son tour, n'a pas d'expression analytique et est représentée comme une fonction compliquée de ρ_0 en fonction de paramètres, avec des valeurs adaptées par le biais de simulations précises pour l'énergie du gaz d'électrons homogène.

$$E_{xc}^{LDA} = E_x^{LDA} + E_c^{LDA} \quad (\text{II.22})$$

Où E_x^{LDA} représente le composant de l'énergie d'échange issue du principe d'exclusion de Pauli et E_c^{LDA} représente le composant de l'énergie de corrélation.

II.1.7.2. Approximation de la densité de spin locale (LSDA) :

Dans les systèmes magnétiques, les densités électroniques sont conditionnées par la polarisation de spin (spin up $\rho \uparrow$ et spin down $\rho \downarrow$), ce qui justifie l'extension de l'approche LDA à l'approximation LSDA (Local Spin

Density Approximation). Où l'énergie d'échange et de corrélation est donnée par l'expression suivante [89, 90] :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] = \int [\rho(\vec{r})] \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.23})$$

II.1.7.3. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Cette estimation améliore la définition LDA [82] de l'énergie de corrélation d'échange en incluant les dérivées premières de la densité électronique. En vertu de l'hypothèse de densité uniforme, l'introduction de la densité vise à corriger l'erreur engendrée par la disparité des véritables concentrations électroniques. L'estimation de GGA, incluant non seulement la densité mais aussi la densité de gradient pour décrire le E_x , améliore le résultat des configurations moléculaires et des énergies de l'état fondamental ; elle peut être exprimée de la façon indiquée :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.24})$$

Si l'on intègre le spin, l'équation (II.21) peut être exprimée comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho \uparrow(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho \downarrow(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.25})$$

Où $\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})]$ correspond à l'énergie d'échange-corrélation dans un régime d'électrons interagissant mutuellement de densité non homogène.

Avec l'amélioration du développement de la théorie théorique, plusieurs fonctions GGA sont étendues pour réduire l'erreur, telles que PBE [91] et PW91 [92].

II.1.7.3.1. Approximation de Becke et Johnson modifié (mBJ-GGA):

Les méthodes d'approximation les plus couramment utilisées, telles que LDA, LSDA et GGA, présentent des limitations dans la prédiction précise de l'énergie de bande interdite pour les semi-conducteurs et les isolants, sous-estimant cette valeur. Afin de remédier à cela, en 2006, Becke et Johnson [93] ont introduit une version modifiée du potentiel d'échange (BJ). Cette version a été ultérieurement ajustée et publiée par Tran et Blaha en

2009[94], prenant la forme du potentiel de Becke et Johnson modifié, appelé mBJ (modifié Becke-Johnson). Ce potentiel, développé par Tran et Blaha, offre une meilleure précision dans le calcul des énergies de bande interdite des matériaux solides. La formulation du potentiel mBJ, selon Tran et Blaha, se présente de la manière suivante :

$$V_{x,\sigma}^{TB}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II.26})$$

Avec :

$$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\phi_{i,\sigma}(r)|^2 \quad (\text{II.27})$$

Où

$\rho_\sigma(r)$: Représente la densité des électrons.

$$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla \phi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \phi_{i,\sigma}(r) \quad (\text{II.28})$$

Où

$t_\sigma(r)$: Représente la densité de l'énergie cinétique.

Le paramètre c est donné par la relation suivant :

$$C = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{\nabla \rho(r')}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.29})$$

Le volume de la maille élémentaire est représenté par V_{cell} , et deux paramètres indépendants, α et β , sont définis avec des valeurs spécifiques : $\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$. Ces valeurs sont obtenues par ajustement aux données expérimentales.

Quant à $V_{x,\sigma}^{BR}$ dans l'équation (I.35), il symbolise le potentiel de Becke-Roussel (BR) [95], élaboré dans le but de modéliser le potentiel coulombien engendré par le trou d'échange. Ce dernier est défini par la formule suivante [96] :

$$V_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right) \quad (\text{II.30})$$

Où : le terme x_{σ} est déterminé d'après une équation non linéaire contenant $\rho_{\sigma}(r)$, $\nabla\rho_{\sigma}(r)$, $\nabla^2\rho_{\sigma}(r)$ et $t_{\sigma}(r)$ et le terme $b_{\sigma}(r)$ est calculé par la relation suivante :

$$b_{\sigma}(r) = \left[\frac{x_{\sigma}^3(r) e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi\rho_{\sigma}(r)} \right] \quad (\text{II.31})$$

II.1.7.3.2. Approximation de Wu Cohen (GGA-WC) :

L'approximation PBE-GGA présente une signification, mais une approche plus récente connue sous le nom de WC-GGA (approximation GGA développée par Z. Wu et REE Cohen) [97] a démontré des performances supérieures, en particulier pour les propriétés structurales. Wu et Cohen ont introduit une nouvelle approximation GGA pour la fonction d'énergie d'échange, l'associant à l'approximation PBE pour l'énergie de liaison fonctionnelle [98]. Cela a entraîné une signification par rapport à LDA et PBE-GGA, en particulier en ce qui concerne les paramètres de grille et le coefficient de compressibilité des solides. La méthode WC-GGA présente des caractéristiques intrigantes, principalement en raison de sa nature en tant qu'approche GGA spécialisée.

II.1.7.3.3. Approximation de GGA-PBE :

Perdew, Burke, et Ernzerhof ont proposé une formulation simplifiée d'une approximation de gradient généralisé pour l'énergie d'échange et de corrélation des électrons, connue sous le nom de PBE [99]. Cette approximation offre une réponse linéaire précise pour un gaz d'électrons uniforme, cependant, sa performance numérique demeure limitée, entraînant des erreurs dans la prédiction des données thermochimiques des systèmes moléculaires ainsi que dans les énergies atomiques.

II.1.7.3.4. Approximation de GGA-PBEsol :

La fonctionnelle PBEsol [100] a été spécifiquement conçue pour l'étude des matériaux solides, cependant, elle montre des limitations lorsqu'elle est appliquée aux systèmes atomiques et moléculaires.

II.2. Les méthodes des ondes planes :

II.2.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Un premier exemple, historiquement important, d'une base efficace et impartiale est la base de APW, proposée par Slater en 1937 [101]. L'approche APW est basée sur la connaissance que le potentiel et les états d'onde présentant des variations significatives, quasiment sphériques, près d'un noyau atomique sont fortement analogues à ceux d'atomes se trouvant dans un état isolé. Partant de ce constat, l'espace est partitionné en deux zones où on emploie diverses variantes des étendues de base, centré autour des noyaux atomiques (α), des sphères muffin-tin (MT) non chevauchantes ($S_{MT, \alpha}$) de rayon $R_{MT, \alpha}$ sont construites. La région entre les sphères est appelée la zone interstitielle (I).

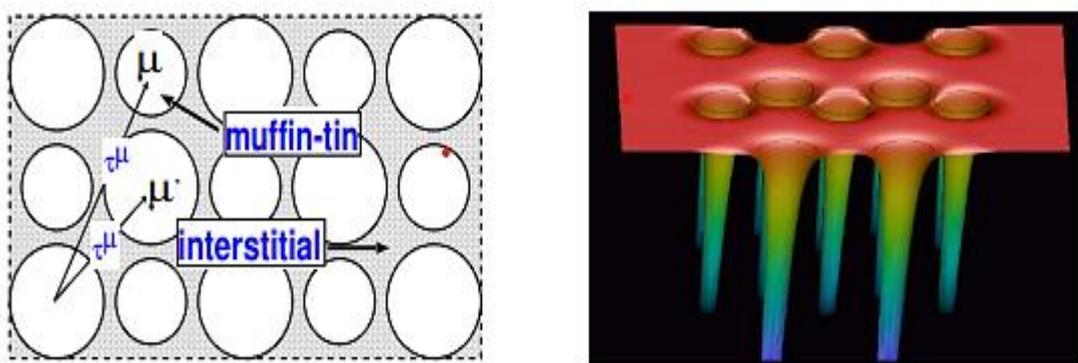


Figure II.2 : Figure de gauche : Volume de cellule unitaire divisé en sphères Muffin-Tin de deux types d'atomes différents et la région interstitielle.
Figure de droite : potentiel effectif auto-cohérent réel obtenu à partir d'un calcul FP-LAPW [102].

Il est possible pour nous de définissez l'état de base APW de la manière suivante :

$$\varphi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha\vec{k}+\vec{K}} U_l^\alpha(\vec{r}_i, E) Y_m^l(\vec{r}_i) & \vec{r} \in S_{MT,\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.32})$$

Avec \vec{k} un vecteur dans la Zone de Brillouin primaire, \vec{K} un vecteur du réseau de Fourier et V le volume de maille unitaire. Les $Y_m^l(\vec{r}_i)$ sont des harmoniques sphériques avec $\{l, m\}$ un indice de moment cinétique et $\vec{r}_i = \vec{r} - \vec{r}_\alpha$ où \vec{r}_α est la position atomique dans la cellule unitaire de l'atome α . $A_{lm}^{\alpha\vec{k}+\vec{K}}$ sont des coefficients de dilatation et $U_l^\alpha(\vec{r}_i, E)$ est constitué une résolution de la relation mathématique radiale de Schrödinger au moyen d'un potentiel cristallin calculé avec une moyenne sphériquement $V(r)$ concentrée autour de l'atome à un niveau d'énergie spécifique E :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right] r U_l^\alpha(r, E) \quad (\text{II.33})$$

Imposer la continuité de $U_l^\alpha(\vec{r}_i, E)$ et de l'onde plane correspondante sur la sphère muffin-tin détermine les coefficients $A_{lm}^{\alpha\vec{k}+\vec{K}}$.

Malheureusement, la méthode APW a un inconvénient important : la dépendance énergétique de $U_l^\alpha(\vec{r}_i, E)$. Afin de décrire correctement une fonction propre ψ_m de l'équation de Kohn-Sham (II.23), la valeur propre correspondante ϵ_m doit être utilisée pour E . Étant donné que ϵ_m n'est pas encore connu, une estimation doit être faite pour la valeur de E . Pour cette valeur, la base APW peut être construite et l'équation de Kohn-Sham peut être résolue. Le E supposé devrait être une racine de cette équation. Sinon, une nouvelle valeur pour E doit être essayée jusqu'à ce que la valeur choisie se révèle être une valeur propre de l'équation. Cette procédure doit être répétée pour chaque valeur propre et prend donc beaucoup de temps.

Une solution générale à ce problème consiste en une sorte d'amélioration de la base dans les sphères muffin-tin afin de supprimer la dépendance énergétique.

II.2.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) :

II.2.2.1. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) :

L'approche linéarisée initiale APW, LAPW fut mise au point par O. K. Andersen [103] en commencement des années 1970. Un compte rendu exhaustif de l'approche LAPW est envisageable repéré dans la référence [104], alors que seule une brève ébauche de la méthode sera donnée ici. Les états de base LAPW présentent une structure similaire à celle de l'état de base APW dans l'équation (II.23), cependant, elles affichent une variation distincte dans la zone du muffin-tin,

$$\varphi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm}^{\alpha\vec{k}\vec{K}} U_l^\alpha(\vec{r}_v, E) + B_{lm}^{\alpha\vec{k}\vec{K}} \dot{U}_l^\alpha(\vec{r}_v, E)] Y_m^l(\vec{r}_v) & \vec{r} \in S_{MT,\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.34})$$

Ainsi, l'augmentation APW a été remplacée au moyen d'une superposition linéaire de la fonction U_l et la dérivée de celle-ci énergétique, $\dot{U}_l = \frac{\partial U_l}{\partial E}$, évaluée à une énergie de linéarisation fixe E_l . La nouvelle augmentation ressemble à une expansion de Taylor du premier ordre,

$$U_l^\alpha(\vec{r}_v, E) = U_l^\alpha(\vec{r}_v, E_0) + (E - E_0) \dot{U}_l^\alpha(\vec{r}_v, E_0) + O(E - E_0)^2 \quad (\text{II.35})$$

Si l'énergie E_0 présente une petite dissimilitude par rapport à l'énergie réelle E de la zone, une pareille superposition linéaire recréera la fonction radiale APW à l'énergie de la zone. Cela donne un ensemble de base suffisamment flexible pour représenter tous les états propres dans une région autour de E_0 . Cependant, les coefficients d'appariement $A_{lm}^{\alpha\vec{k}\vec{K}}$ et $B_{lm}^{\alpha\vec{k}\vec{K}}$ dans l'équation

(II.25) ne sont pas fixés par un développement de Taylor (ce qui réintroduirait la dépendance énergétique), mais en faisant correspondre les combinaisons linéaires à une onde plane à r_{MT} , en valeur et en pente.

En conclusion, la taille de l'ensemble de base LAPW doit être augmentée par rapport à celle d'APW, en raison de la forme moins physique des fonctions d'augmentation, ce qui donne une matrice séculaire plus grande. Cette convergence plus lente de LAPW, par rapport au nombre de fonctions de base, est bien connue depuis la toute première application de la méthode [105]. Pourtant, il ne fait aucun doute que l'approche LAPW possède une ampleur considérable d'amélioration en comparaison avec l'approche APW dépendante de l'énergie, puisque, dans la plupart des calculs pratiques, cette matrice plus grande n'est diagonalisée qu'une seule fois.

II.2.2.2. Méthode LAPW+LO :

Cependant, pour certains états de basse altitude qui possèdent le nombre quantique identique l que les états valence mais n différent, une bonne énergie E est difficile à trouver. Pour résoudre ces états « semi-cœur », une autre base a été ajoutée, à savoir les orbitales locales (LO) [106] :

$$\varphi_{\alpha LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_{MT\alpha} \\ [A_{lm}^{\alpha LO} U_l^\alpha(\vec{r}_i, E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha LO} \dot{U}_l^\alpha(\vec{r}_i, E_{1,l}^\alpha) + C_{lm}^{\alpha LO} U_l^\alpha(\vec{r}_i, E_{1,l}^\alpha)] Y_m^l(\vec{r}_i) & \vec{r} \in S_{MT,\alpha} \end{cases} \quad (II.36)$$

Il faut remarquer que la dérivée de U_l était aussi dans la base de LO. Contrairement à la méthode LAPW, les conditions d'appariement de LO exigent que la valeur et le gradient soient nuls au bord de la sphère MT . C'est pourquoi, le problème dépendant de l'énergie a été résolu en introduisant un nouveau LO et la taille de la base est approximativement la même que la méthode APW.

II.2.2.3. Méthode APW+lo :

L'ensemble de base LAPW est conçu pour être flexible dans l'explication des fonctions d'onde au voisinage de l'énergie de référence. Cependant,

l'exigence de dérivées continues au rayon muffin-étain augmente le nombre d'ondes planes essentielles pour parvenir à un certain degré de convergence spécifique par rapport à la méthode APW. Récemment, Sjösted, Nordström et Singh [107] ont proposé une autre manière de linéariser la méthode APW dans laquelle la condition de dérivée continue est libérée. Dans cette méthode, le problème aux valeurs propres de la méthode APW originale est linéarisé en choisissant des énergies de linéarisation fixes ϵ_l pour les fonctions de base APW dans l'équation (II.23). Ensuite, la flexibilité du jeu de base par rapport à l'énergie de référence est obtenue en ajoutant un jeu d'orbitales locales (lo) :

$$\varphi_{\alpha,lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_{MT,\alpha} \\ [A_{lm}^{\alpha,lo} U_l^\alpha(\vec{r}, E_l^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,lo} U_l^\alpha(\vec{r}, E_\alpha^l)] Y_m^l(\vec{r}) & \vec{r} \in S_{MT,\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.37})$$

En utilisant les mêmes énergies de linéarisation. Les coefficients sont obtenus en exigeant que la fonction soit nulle au bord de la sphère et normalisée. Les fonctions de base APW conservent le comportement de convergence de la méthode APW originale tandis que les orbitales locales (lo) la rendent flexible par rapport au choix de l'énergie de référence. L'ensemble de base complet APW+lo se compose donc de deux types de fonctions de base, les APW l'équation (II.23) à des énergies de linéarisation fixes) et les lo l'équation (II.28). Comme dans la méthode LAPW, lorsque différents états avec le même l (états semi-cœur) doivent être traités, un second ensemble d'orbitales locales de la forme :

$$\varphi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_{MT,\alpha} \\ [A_{lm}^{\alpha,LO} U_l^\alpha(\vec{r}, E_{1,l}^\alpha) + C_{lm}^{\alpha,LO} U_l^\alpha(\vec{r}, E_{2,l}^\alpha)] Y_m^l(\vec{r}) & \vec{r} \in S_{MT,\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.38})$$

Les coefficients sont déterminés en faisant correspondre la fonction à zéro au rayon muffin-étain, sans condition sur la pente.

II.2.2.4. Méthode mixte LAPW/APW+lo :

Comme mentionné précédemment, un ensemble de base APW + lo est plus petit qu'un ensemble de base LAPW, mais le gain de l'emploi d'un jeu de

bases APW + lo diminuera pour chaque l ajouté dans l'ensemble de base complémentaire d'orbitales locales. Étant donné que l'ajout d'un l supplémentaire à l'ensemble de base correspond à l'ajout de $2l + 1$ orbitales locales, des valeurs l élevées auront exercé un impact notable sur la dimension du jeu de bases. De plus, l'approche LAPW nécessite du jeu de base plus large principalement en raison de quelques états difficiles à traiter avec LAPW. En général, LAPW a quelques difficultés avec la valence d- et f-states et avec des états dans des atomes avec une petite taille de sphère. Pour ces raisons, il peut être intéressant d'utiliser une base mixte LAPW et APW+lo [108] dans un même calcul. Dans une telle approche, les états difficiles pour le LAPW sont traités avec APW+lo et tous les autres sont calculés en utilisant des LAPW ordinaires. Pour des raisons d'efficacité, l'emploi d'un jeu de base mixte est une pratique courante.

Pour conclure cette section, un aperçu des trois ensembles de base est donné dans le tableau II.1. Dans la méthode APW et la méthode APW+lo, le même K_{max} minimal est nécessaire pour obtenir un ensemble de base bien convergé, tandis qu'un K_{max} plus grand est nécessaire pour la méthode LAPW. Par conséquent, les méthodes APW et APW+lo ont des tailles d'ensemble de base égales. Cependant, comme la méthode APW dépend de l'énergie, les équations doivent être résolues plusieurs fois (N) pour trouver une seule valeur propre. En conséquence, la méthode APW prend beaucoup de temps et n'est plus utilisée. La méthode APW+lo, d'autre part, est environ 10 fois plus rapide que la méthode LAPW, en raison de sa plus petite taille d'ensemble de base. Mais comme expliqué précédemment, la taille de l'ensemble de base APW + lo augmente rapidement lors de l'ajout d'orbitales locales supplémentaires. En pratique, on utilise un ensemble de base APW+lo ou un ensemble de base mixte LAPW/APW+lo pour ces raisons.

Tableau II.1 : Comparaison des différents ensembles de base. Le paramètre N représente le nombre de fois qu'une équation doit être résolue pour trouver une seule valeur propre.

	APW	LAPW	APW+lo
Dépendant de l'énergie	Oui	Non	Non
K_{max} minimal	$3.5 a_0^{-1}$	$4.0 a_0^{-1}$	$3.5 a_0^{-1}$
Taille de l'ensemble de base (P)	± 130	± 200	± 130
Diagonalisations par k point	P	1	1
Orbitales locales (LO) supplémentaires	Non	Non	Oui
Temps de calcul w.r.t. APW+lo	NP	10	1

II.2.2.5. Principe de la méthode FP- LAPW :

La technique des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW : *Full Potential Linearized Augmented Plane Waves*) [109] constitue une nouvelle extension de la méthode LAPW, permettant la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT, où ce potentiel peut être exprimé de la manière suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \\ \sum_K V_K e^{iKr} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.39})$$

Également, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm} Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.40})$$

II.3. Le code WIEN2K :

Dans les sections précédentes, la théorie derrière les calculs ab initio a été clarifiée. Bien sûr, pour effectuer un calcul réel, un progiciel est nécessaire dans lequel cette théorie est implémentée. Tous les calculs effectués pour ce travail ont été exécutés avec le code WIEN2k, un programme d'onde plane augmentée linéarisée à potentiel total (FP-LAPW) pour le calcul des propriétés du cristal. La figure II.3 montre l'organigramme itératif de WIEN2k. comme cela est évident sur l'organigramme (figure II.3), le code est scindé en deux sections : la première section (ligne supérieure de la figure II.3) traite les fichiers d'entrée tandis que la deuxième section (section restante de la figure II.3) effectue un calcul auto-cohérent. La routine d'entrée part d'un fichier de structure contenant des informations sur la configuration atomique du système : paramètres de réseau, espèces atomiques, positions atomiques, rayons muffin-tin, etc. Sur la base de ce fichier, les sous-programmes NN, SGROUP et SYMMETRY vérifient le chevauchement entre les différentes sphères muffin-tin et déterminent la symétrie de la cellule unitaire. Cellule unitaire que KGEN utilise en combinaison avec les autres fichiers d'entrée pour déterminer un maillage k approprié. Et dans l'étape finale d'initialisation, DSTART, une densité électronique de départ ρ est construite sur la base d'une superposition des densités atomiques. Lors de cette initialisation, tous les paramètres nécessaires sont également fixés : l'approximation d'échange-corrélation (LDA, GGA, LSDA), R_{MT} , K_{max} , l_{max} et le paramètre d'énergie qui différencie les états du noyau des états de valence. Pour une utilisation optimale du temps de calcul, un bon choix de R_{MT} , K_{max} et d'engrener k est nécessaire : le calcul doit être précis, mais pas plus précis que nécessaire et rapide, mais pas plus rapide que ne le permet la précision requise.

Une fois la densité de départ générée, le calcul auto-cohérent peut commencer. Ce processus est divisé en plusieurs sous-programmes qui sont répétés encore et encore jusqu'à ce que la convergence soit atteinte et que le

calcul soit auto-cohérent. LAPW0 commence par calculer le Coulomb et le potentiel d'échange-corrélation. Ensuite, LAPW1 résout l'équation séculaire pour toutes les valeurs k dans le maillage k et trouve, par diagonalisation de la relation mathématique de Kohn-Sham, les Eigen values et les Eigen vecteurs des états de valence. Le sous-programme suivant, LAPW2, détermine l'énergie de Fermi qui sépare les états remplis des états non remplis. Une fois cette énergie connue, les fonctions propres résultant de LAPW1 peuvent être utilisées pour construire une densité de valence :

$$\rho_{val}(\vec{r}) = \sum_{\varepsilon_{\vec{k}i} < E_F} \varphi_{\vec{k}i}^*(\vec{r}) \varphi_{\vec{k}i}(\vec{r}) \quad (\text{II.41})$$

Les états et les énergies des électrons du noyau sont calculés séparément dans un calcul atomique régulier dans le sous-programme LCORE, ce qui donne une densité de noyau totale ρ_{core} . Les deux densités, ρ_{core} et ρ_{val} , combinées donnent la densité totale, $\rho_{tot} = \rho_{core} + \rho_{val}$. Étant donné que cette densité diffère souvent beaucoup de l'ancienne densité, ρ_{old} , ils sont mélangés par MIXER pour éviter de grandes fluctuations entre les itérations qui conduiraient à une divergence : $\rho_{new} = \rho_{old} \otimes (\rho_{core} + \rho_{val})$. Une fois la fin du cycle atteinte, WIEN2k vérifie la convergence entre la densité antérieure et la densité actualisée. S'ils diffèrent les uns des autres, une nouvelle itération est lancée avec la nouvelle densité comme densité d'entrée. Cette procédure est répétée jusqu'à ce que l'ancien et les nouvelles densités soient cohérentes. Lorsque c'est le cas, le cycle d'auto-cohérence se termine et l'issue auto-cohérente de la relation mathématique est égale à ρ_{new} . Ce déroulement du programme correspond à la trajectoire en traits pleins représentée sur la figure II.3. Les sous-programmes atteints par les lignes pointillées sont des sous-programmes optionnels.

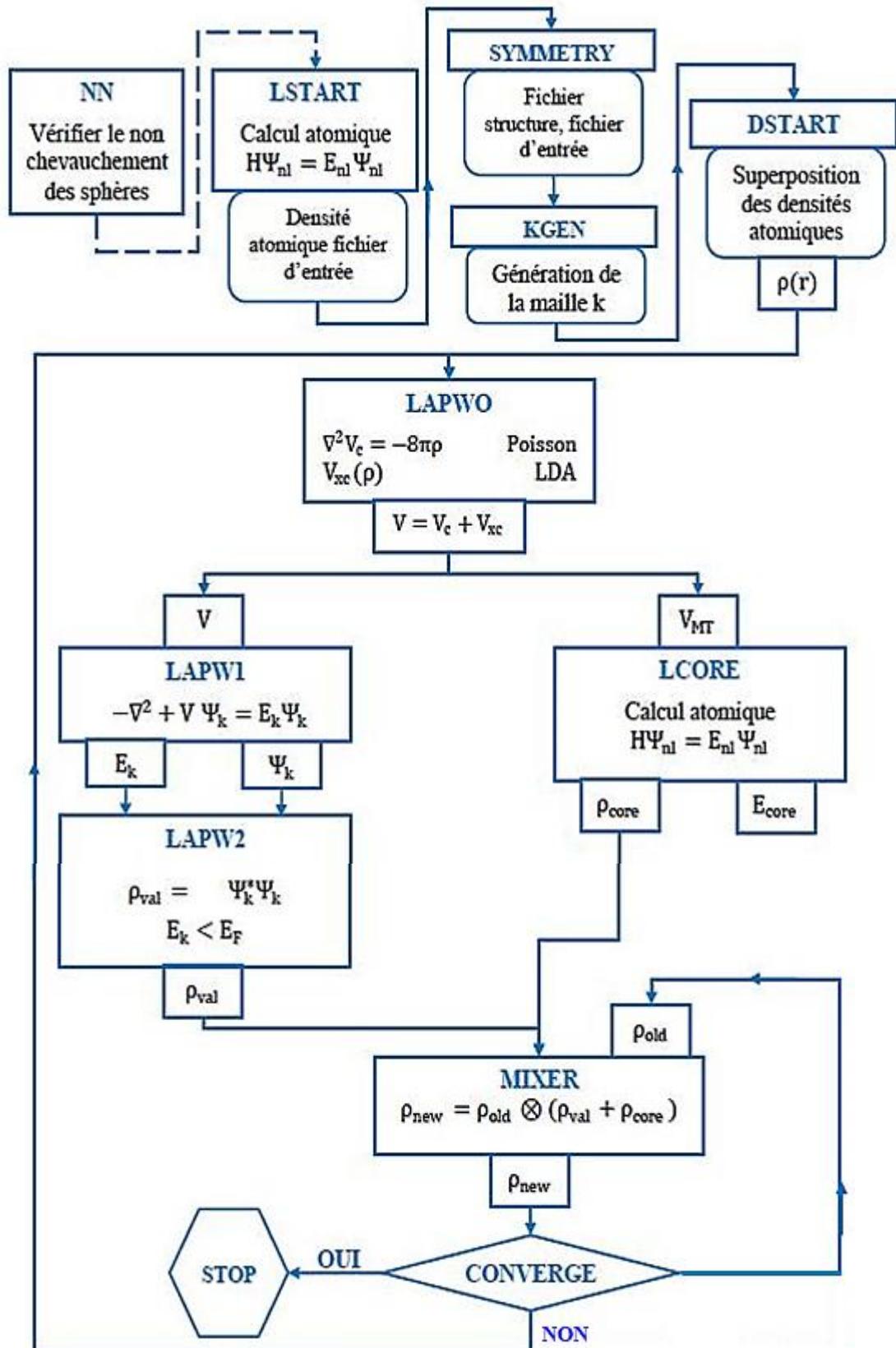


Figure II.3 : Déroulement du programme WIEN2k [110].

Chapitre III

Aboutissements

et

Discussions

III.1. Etude comparative des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des composés $LaNiZ$ ($Z= Sb, Bi$).

III.1.1. Introduction :

Récemment, les alliages Half-Heusler, y compris XYZ , sont apparus comme une nouvelle classe de matériaux avec un intérêt technologique considérable. Les alliages Half-Heusler, parfois appelés alliages Half-Heusler, captent beaucoup d'attention en tant que matériaux thermoélectriques prometteurs en raison de leurs caractéristiques électroniques remarquables [111]. Leur composition chimique spécifique leur confère des caractéristiques thermiques et électriques uniques qui les rendent idéaux pour des applications liées à l'efficacité énergétique. Ces matériaux ont la capacité d'optimiser la conversion réciproque entre la chaleur et l'électricité de manière efficace, ce qui les rend précieux dans divers domaines telles que le refroidissement thermoélectrique et la production d'énergie [112-114]. Dans cette recherche, nous analysons les caractéristiques cristallines, électroniques, optiques et thermoélectriques des alliages Half-Heusler à base de bismuth et de lanthanides. Notre objectif est d'étudier un Half-Heusler nouvellement inexploré expérimentalement qui pourrait être prometteur pour des applications optoélectroniques et thermoélectriques du fait de la malléabilité induite de la structure cristalline inhérente aux Half-Heusler [115]. Les alliages Half-Heusler $LaNiZ$ ($Z=Sb, Bi$) ont été examinés dans le cadre de DFT [116] cette étude a exploré diverses approximations relatives à l'énergie d'échange et de corrélation, en se penchant sur des méthodes GGA (PBE, PBEsol, WC) ainsi que sur la méthode mBJ-GGA, toutes mises en œuvre au sein du logiciel Wien2k [117-120]. Des composés Half-Heusler $LaNiZ$ ($Z=Sb, Bi$) sont synthétisés pour améliorer les propriétés optiques et thermoélectriques, et cristallisent dans le groupe spatial $F\bar{4}3m$ avec des structures cubiques à faces centrées. Les positions de

Wyckoff 4a (1/2, 1/2, 1/2), 4b (1/4, 1/4, 1/4) et 4c (0,0,0) sont occupées par les atomes X (La), Y (Ni) et Z (Sb, Bi), respectivement [121-123]. Le Half-Heusler $LaNiZ$ ($Z=Sb, Bi$) est un semi-conducteur à faible gap avec de bonnes propriétés optiques, ce qui le rend attractif pour les applications optoélectroniques [115,124]. De plus, ces matériaux ont des conductivités thermiques très élevées, sont très efficaces pour conduire la chaleur et sont parfaitement applicables comme matériaux thermoélectriques [115].

III.1.2. Approche de calcul :

Au cours de cette recherche récente, nous avons examiné les caractéristiques physiques des alliages $LaNiZ$ ($Z=Sb, Bi$) en employant la technique FP-LAPW fondée selon DFT et implémentée selon le logiciel WIEN2K [125, 119]. Cette approche tardive a été conçue pour améliorer l'écart énergétique. Dans le cadre de l'approche FP-LAPW, la cellule unitaire est subdivisée en deux zones distinctes : une zone est établie en utilisant des sphères non superposées, chaque sphère étant centrée sur un atome individuel (appelées sphères muffin-tin) avec un rayon équivalent au rayon atomique (R_{MT}) et un espace entre les atomes situés entre ces sphères [128]. Les calculs ont été réalisés en élargissant les fonctions d'onde jusqu'à $l_{max} = 10$ au sein de la sphère de type muffin-tin, tandis que la répartition de charge en espace de Fourier a été extrapolée jusqu'à $G_{max} = 12$ dans la région interstitielle. Les ondes planes ont été tronquées en utilisant une limite de $R_{MT} \times K_{max} = 8$. Ces paramètres se sont avérés adéquats pour obtenir une convergence avec une tolérance d'énergie de 10^{-4} Ry et l'énergie de dissociation entre les niveaux électroniques de valence et les niveaux électroniques du noyau a été fixée à -6 eV. Un total de 3000 points k ont été utilisés dans la première zone de Brillouin [129]. Pour cette prédiction, des rayons Muffin-Tin (R_{MT}) de 2,5 a.u unités de Bohr ont été choisis pour les quatre atomes La, Ni, Sb et Bi .

III.1.3. Propriétés structurales :

La première étape cruciale de cette étude a consisté à déterminer les propriétés structurales. Pour ce faire, nous avons défini l'énergie globale par le biais d'altérants du volume, ce qui nous a permis de déterminer les paramètres du maintien de l'équilibre au sein du réseau ainsi que la paramètre de rigidité ainsi que la première dérivée par rapport à cela. Nous avons ajusté nos courbes en invoquant l'équation d'état de Murnaghan [130] formulée comme suit :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'+1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III.1})$$

Avec :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B_0} \right)^{-\frac{1}{B'}} \quad (\text{III.2})$$

Où E_0 , B , V_0 et B' sont les paramètres clés utilisés pour caractériser les propriétés structurales et mécaniques d'un matériau cristallin. Voici ce que chacun de ces paramètres représente :

E_0 : l'énergie totale du système divisée par le nombre d'unités de cellule.

B_0 : la variation relative du volume du matériau en réponse à une variation de la pression.

V_0 : Volume du cristal à la pression et à la température spécifiques.

B' : La première dérivée du facteur de compressibilité (B) par rapport à la pression.

Le minimum de la courbe $E_{tot}(a)$ et le module d'compressibilité B sont utilisés pour calculer la constante du réseau à l'équilibre :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.3})$$

La dissymétrie perçue dans le graphique d'énergie $E(V)$ détermine la dérivée du module d'incompressibilité B' .

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{III.4})$$

Dans un premier temps, nous commençons nos investigations sur les alliages Half-Heusler de la famille $LaNiZ$ ($Z=Sb, Bi$). Le matériau Half-Heusler $LaNiZ$ ($Z=Sb, Bi$) cristallise dans la structure cubique à face centrée (groupe spatial $F\bar{4}3m$, $N^\circ = 216$), l'atome de Z (Sb, Bi) occupent les positions $(0, 0, 0)$, Ni $(1/4, 1/4, 1/4)$, tandis que l'atome La se trouve à l'emplacement $(1/2, 1/2, 1/2)$ respectivement (voir figure III.1) suivant les coordonnées de Wyckoff.

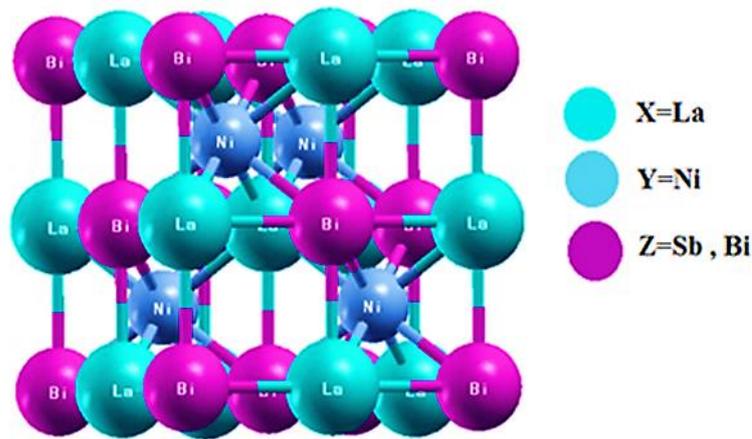


Figure III.1 : Structure cristalline de $LaNiZ$ ($Z=Sb, Bi$).

Les calculs ont été effectués pour trois approximations de gradient généralisée GGA-PBE, GGA-PBEsol et GGA-WC. Le tableau III.1 résume les aboutissements et montre que les paramètres de réseau augmentent avec le nombre atomique Z des atomes (Sb et Bi), ce qui entraîne une diminution du module de compressibilité.

L'augmentation du paramètre de réseau provient principalement de l'augmentation du rayon atomique de Sb et Bi , et cela est dû au changement d'intensité des liaisons ioniques.

Nos résultats concordent avec ceux trouvés dans la littérature concernant les composés $LaNiZ$ ($Z=Sb, Bi$) [115,122,124]. L'énergie d'équilibre E_0 de l'approximation GGA-PBE est légèrement inférieure à celles des autres approximations GGA-PBEsol et GGA-WC. Ces énergies sont proches les unes des autres pour les trois approximations GGA-PBE, GGA-PBEsol, et GGA-WC, l'approximation GGA-WC reste au milieu entre GGA-PBE et GGA-PBEsol, mais elle est plus proche de GGA-PBE que GGA-PBEsol parce que WC a été utilisé en combinaison avec la fonctionnelle d'énergie de corrélation PBE. Une amélioration significative a été observée par rapport au PBE, en particulier dans les modules de masse des solides et les paramètres de maille, tandis que le PBEsol satisfaisait l'expansion du gradient du second ordre pour l'échange et faisait un compromis entre l'expansion du gradient de deuxième ordre gradient pour la corrélation et la réponse en densité linéaire de type densité de spin locale (LSD) d'un gaz d'électrons uniforme. Nos résultats montrent que les constantes de réseau du PBEsol et du WC sont inférieures à celles du PBE, qui est bien connu pour les fonctionnels PBEsol et WC, et sont systématiquement inférieures et meilleures que celles du PBE de 1% à 2% [136, 137].

Tableau III.1 : Constante de réseau a_0 (en Å), facteur de compressibilité B (en GPa), sa dérivée de pression B' et son énergie au niveau le plus bas à l'état stable E_0 (en Ry) à $T=0K$ et $P=0$ GPa.

<i>LaNiBi</i>				
Travail présent	$a_0(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	B'	E_0 (Ry)
GGA-PBE	6.7517	70.0372	4.8777	-63200.253718
GGA-PBEsol	6.6378	88.8348	5.0000	-63179.673466
GGA-WC	6.6479	77.2979	5.7403	-63195.012091
Théorique	6.62[93] 6.72[102]	-	-	-
<i>LaNiSb</i>				
Travail présent	$a_0(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	B'	E_0 (Ry)
GGA-PBE	6.6383	78.9227	4.8940	-33004.456938
GGA-PBEsol	6.5342	88.8830	4.2850	-32989.715032
GGA-WC	6.5487	89.5772	4.8440	-33000.466850
Théorique	6.67[100]	-	-	-

III.1.4. Propriétés électroniques :

III.1.4.1. Structures de bandes d'énergie :

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs proviennent de leurs structures électroniques, raison pour laquelle nous allons étudier la structure de bande de chacun de nos alliages $LaNiZ$ ($Z=Sb, Bi$) en recourant à quatre approximations : GGA-PBE, GGA-PBEsol, GGA-WC et mBJ-GGA. Nous avons déterminé les bandes d'énergie des composés $LaNiZ$ ($Z=Sb, Bi$) à travers des axes à symétrie élevée de la première région de Brillouin [116]. Le répertoire de données III.2 résume et compare les aboutissements acquis pour les écarts énergétiques en comparaison avec d'autres aboutissements théoriques.

Tableau III.2 : Les valeurs calculées de la bande interdite de $LaNiZ$ ($Z=Bi, Sb$) en utilisant GGA (mBJ, PBE, PBEsol et WC).

<i>LaNiBi</i>	
Travail présent	Gap indirect (eV) (Γ-X)
mBJ-GGA	0.510
GGA-PBE	0.149
GGA-PBEsol	0.380
GGA-WC	0.311
Théorique	0.4 [93,102]
<i>LaNiSb</i>	
Travail présent	Gap indirect (eV) (Γ-X)
mBJ-GGA	0.542
GGA-PBE	0.515
GGA-PBEsol	0.528
GGA-WC	0.494
Théorique	0.44 [100]

On remarque à travers ces résultats que les deux composés $LaNiZ$ ($Z=Sb, Bi$) ont un écart indirect de direction $\Gamma \rightarrow X$. L'approximation mBJ-GGA, la mieux adaptée au calcul de l'écart, donne des valeurs de l'ordre de 0,542 eV et 0,510 eV dans chaque cas des deux matériaux $LaNiSb$ et $LaNiBi$ dans l'ordre mentionné. Le mBJ-GGA a été conçu pour améliorer les valeurs d'écart d'énergie et résoudre le problème de défaillance DFT pour les états excités. Les valeurs des écarts d'énergie obtenus par les approximations GGA-PBE, GGA-PBEsol et GGA-WC sont largement est considérablement inférieurs à mBJ-GGA, ce qui est bien connu des méthodes basées sur DFT [126,127].

III.1.4.2. Densité d'état :

Le calcul de la distribution densité d'états partielle (PDOS) fait à l'aide d'approximation du potentiel de Becke-Johnson modifié (mBJ-GGA) en ce qui concerne les matériaux $LaNiZ$ ($Z = Sb, Bi$) est illustré à l'illustration III.2. Il apparaît que les états $Ni-d$ sont dominants dans l'intérieur de la bande de

valence située en deçà du plan de Fermi avec cependant une contribution mineure des états *Sb-s* et *Bi-s*, alors qu'à l'intérieur de la bande de conduction, au-dessus du plan de Fermi, la densité partielle d'états est prédominée par les plans d'énergie *La-f*.

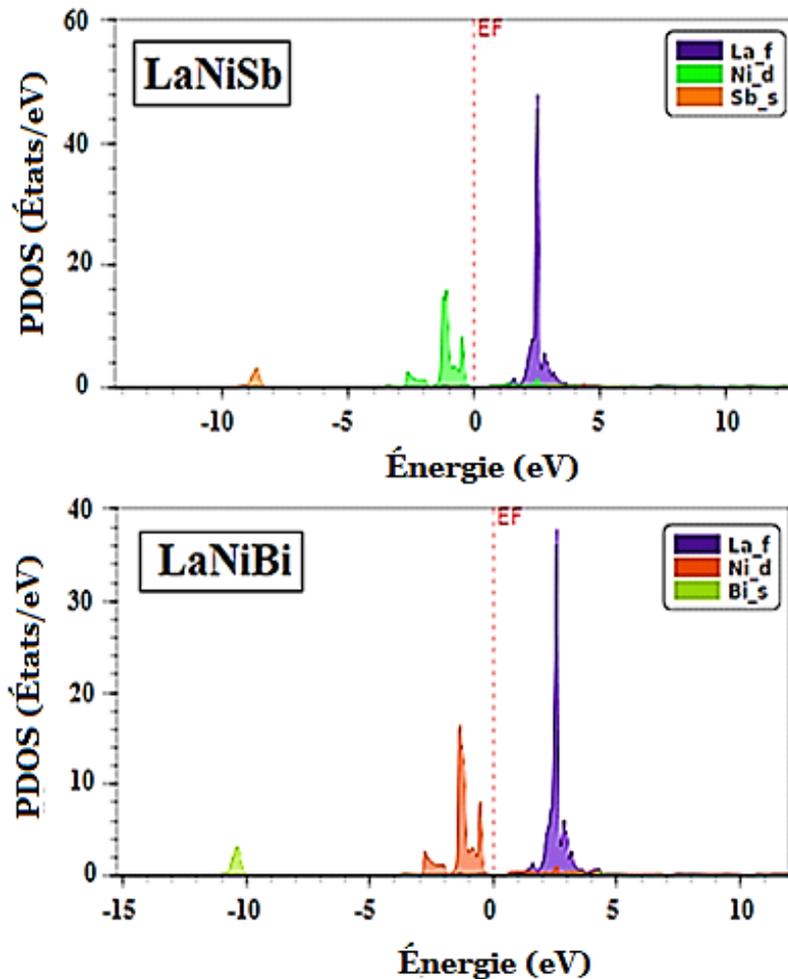


Figure III.2 : La densité partielle d'états de $LaNiZ$ ($Z=Sb, Bi$) : à la structure d'équilibre en se servant l'approximation mBJ-GGA.

III.1.5. Propriétés optiques :

Les approximations GGA-PBE, GGA-PBESol et GGA-WC et mBJ-GGA ont été adoptées pour examiner les caractéristiques optiques des composés $LaNiZ$ ($Z=Sb, Bi$). Dans cette section, les propriétés optiques des parties imaginaires et réelles de la fonction diélectrique des composés $LaNiZ$ ($Z=Sb, Bi$) sont

calculées pour toutes les énergies de photons, comme indiqué dans les illustrations III.3, III.4, III.5 et III.6, dans l'ordre évoqué. La fonction diélectrique dépendante de la fréquence peut être utilisée pour déterminer toutes les fonctions optiques linéaires [131-132] et qui écrit comme suivant : $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$. Il est à noter que les composés $LaNiZ$ ($Z=Sb, Bi$) présentent une forte isotropie optique, et les trois valeurs propres du tenseur diélectrique sont égales à $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz}$. D'après la figure III.3, les énergies de seuil du composé $LaNiBi$ obtenues par les approximations mBJ-GGA, GGA-PBE, GGA-PBEsol et GGA-WC se produisent à environ 0,51 eV, 0,15 eV, 0,39 eV et 0,32 eV respectivement et dans la figure III.3 le seuil les énergies du composé $LaNiSb$ obtenues par les approximations mBJ-GGA, GGA-PBE, GGA-PBEsol et GGA-WC se situent respectivement à environ 0,55 eV, 0,52 eV, 0,53 eV et 0,5 eV, qui est compatible avec les énergies de la bande optique fondamentale vide à pression et température nulles. Sur la figure III.3, les composants de la fonction diélectrique réelles du composé $LaNiBi$ présentent des pics intenses apparaissant vers 1,05 eV pour les approximations GGA-PBE, GGA-PBEsol et GGA-WC et à 1,15 eV pour mBJ-GGA. Les composants de la fonction diélectrique imaginaires du composé $LaNiBi$ présentent de forts pics apparaissant à environ 1,30 eV pour les approximations GGA-PBE et GGA-WC et à 1,51 eV pour mBJ-GGA et GGA-PBEsol. Le graphique III.3 illustre également les points culminants des parties réelles de la fonction diélectrique du matériau $LaNiSb$ obtenus par les approximations mBJ-GGA, GGA-PBE, GGA-PBEsol et GGA-WC apparus à environ 1,15 eV. Les parties imaginaires de la fonction diélectrique avec les pics les plus élevés du matériau $LaNiSb$ obtenus par les approximations mBJ-GGA, GGA-PBE, GGA-PBEsol et GGA-WC sont apparus à environ 1,42 eV.

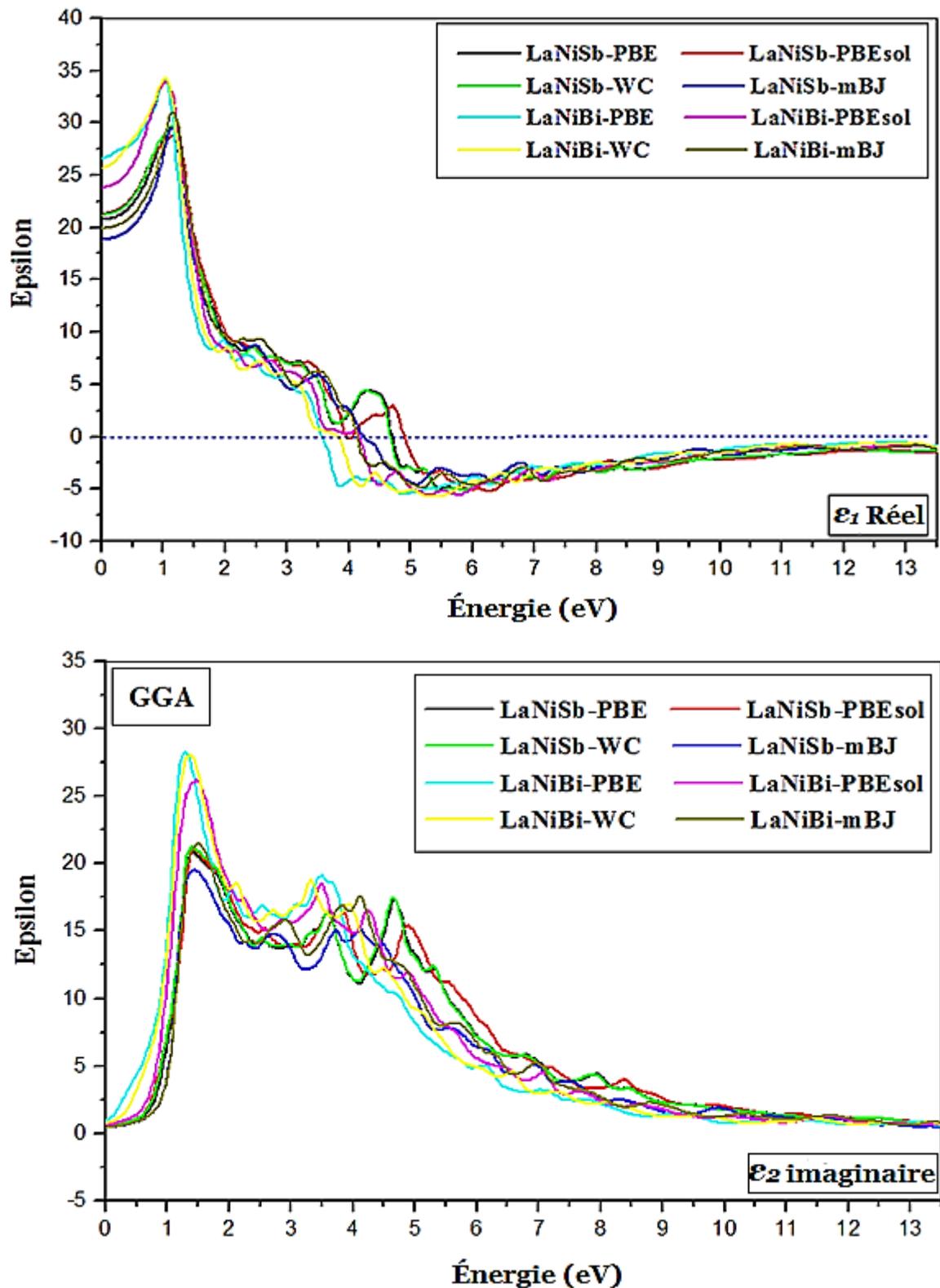


Figure III.3 : La fonction diélectrique des composés $LaNiZ$ ($Z=Bi, Sb$) est représentée par les composantes réelles $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaires $\epsilon_2(\omega)$.

La réflectivité des matériaux $LaNiZ$ ($Z = Sb, Bi$) calculée pour les approximations mBJ-GGA, GGA-PBE, GGA-PBEsol et GGA-WC est illustrée à la figure III.4. Le composé $LaNiBi$ étudié montre une valeur maximale de la réflectivité autour de 8,2 eV, 8,5 eV, 8,8 eV et 9,4 eV pour les quatre approximations mBJ-GGA, GGA-PBE, GGA-PBEsol et GGA-WC respectivement. Le matériau $LaNiSb$ montre une valeur maximale de la réflectivité autour de 13,58 eV, pour les quatre approximations mBJ-GGA, GGA-PBE, GGA-PBEsol et GGA-WC. La figure III.4 nous montre que les valeurs calculées pour l'indice de réfraction $n(\omega)$ sont démontrées de l'alliage $LaNiBi$ sont respectivement de 6,02 (pour une énergie photonique égale à 1,7 eV) pour les trois approximations GGA-PBE, GGA-PBEsol et GGA-WC et 5,7 (1,2 eV) pour mBJ-GGA. L'alliage $LaNiSb$ montre la valeur de l'indice de réfraction $n(\omega)$ la plus élevée autour de 5,55 (1,2 eV) pour les quatre approximations mBJ-GGA, GGA-PBE, GGA-PBEsol et GGA-WC.

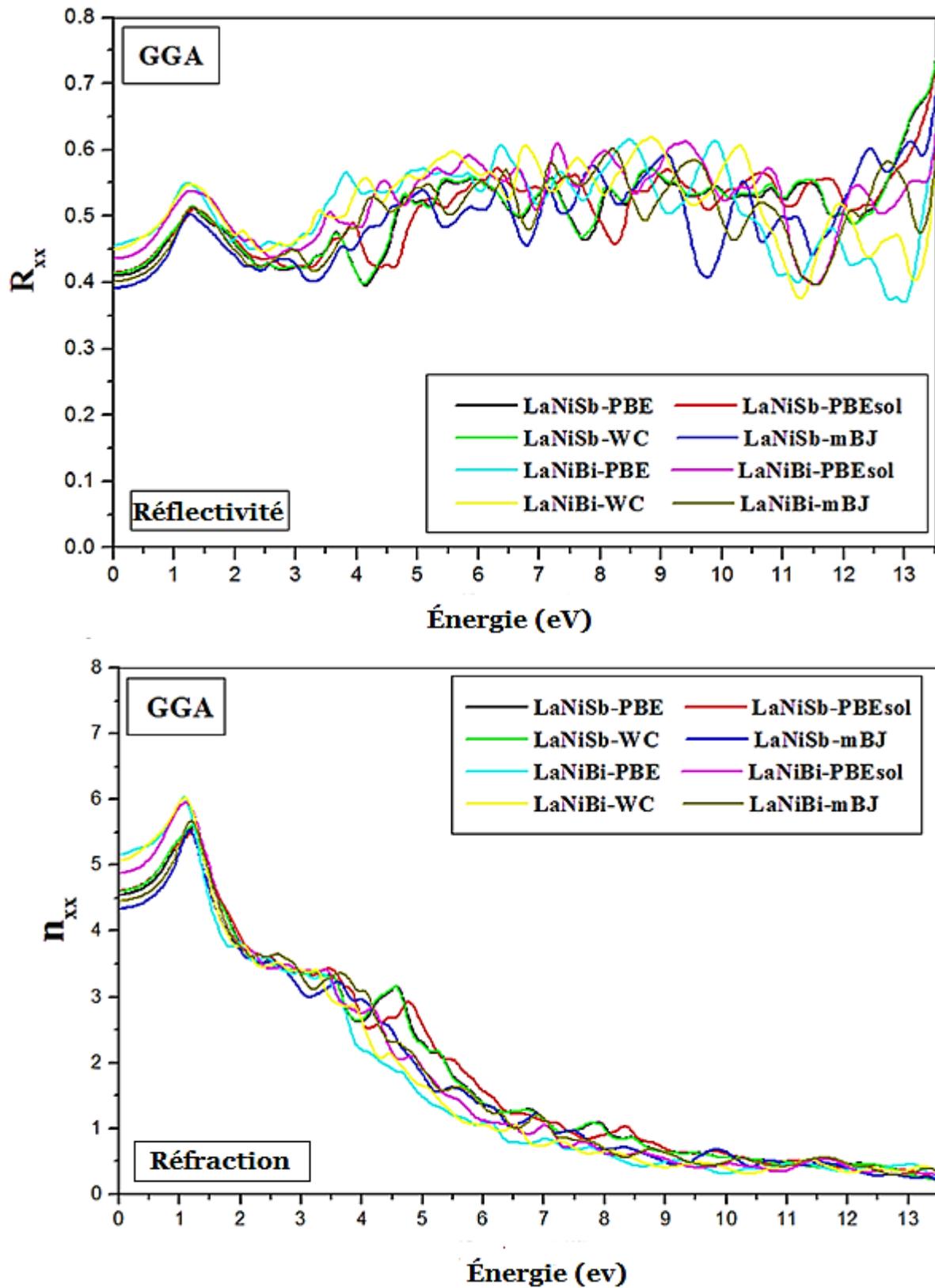


Figure III.4 : La réflectivité $R(\omega)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$ des composés $LaNiZ$ ($Z=Bi, Sb$).

L'évolution du coefficient d'extinction $\kappa(\omega)$ et conductivité optique $\sigma(\omega)$ selon l'énergétique des matériaux étudiés est illustrée à l'illustration III.5. D'après la figure III.5, les valeurs maximales du coefficient d'extinction $\kappa(\omega)$ de l'alliage *LaNiBi* sont respectivement de 3,03 (4,76 eV) pour le GGA-PBE et GGA-WC, 2,90 (5,12 eV) pour le GGA-PBEsol et 2,83 (4,55 eV) pour mBJ-GGA. L'alliage *LaNiSb* montre une valeur maximale du coefficient d'extinction $\kappa(\omega)$ autour de 3,25 (3,76 eV), 3,16 (4,08 eV), 3,13 (4,37eV) et 3,01 (4,25eV) respectivement pour les quatre GGA-PBE, GGA-PBEsol, GGA-WC et mBJ-GGA. Dans le graphique III.5, la conductivité optique $\sigma(\omega)$ montre une forte isotropie pour les deux composés *LaNiZ* ($Z=Sb, Bi$). Le pic le plus important de la conductivité optique $\sigma(\omega)$ du composé *LaNiBi* se situe à environ 4,14 eV pour mBJ-GGA. Le matériau *LaNiSb* montre une valeur maximale de la conductivité optique $\sigma(\omega)$ autour de 4,67 eV pour chaque approximation de GGA-PBE et GGA-WC.

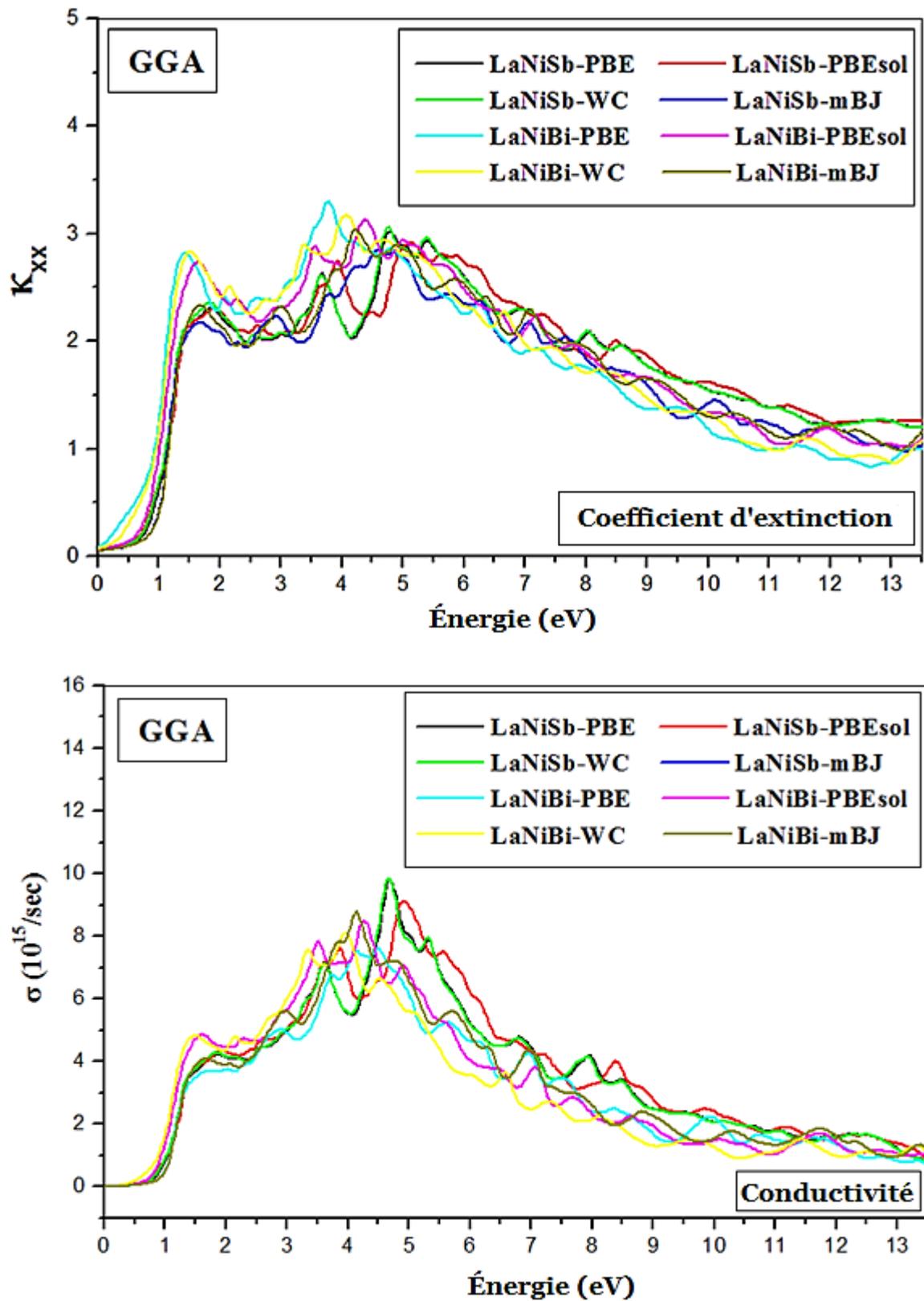


Figure III.5 : Le facteur d'extinction $\kappa(\omega)$ et la conductivité optique $\sigma(\omega)$ des composés $LaNiZ$ ($Z=Bi, Sb$).

Pour le composé $LaNiBi$, dans le graphique III.6, il est perceptible que qu'il y a une forte absorption dans le domaine ultraviolet, qui atteint une valeur maximale de $16 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ pour mBJ-GGA. Pour le composé $LaNiSb$, nous avons remarqué une forte absorption dans le domaine ultraviolet, qui atteint une valeur maximale de $17 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ pour le GGA-PBEsol. Les propriétés optiques calculées révèlent une forte réponse de ces matériaux dans la gamme d'énergie entre les régions de la lumière visible et de l'ultraviolet, ce qui en fait des candidats appropriés pour les applications optoélectroniques. Pour l'instant, aucune étude antérieure sur les composés $LaNiBi$ et $LaNiSb$ n'a été rapportée dans la littérature sur les propriétés optiques linéaires.

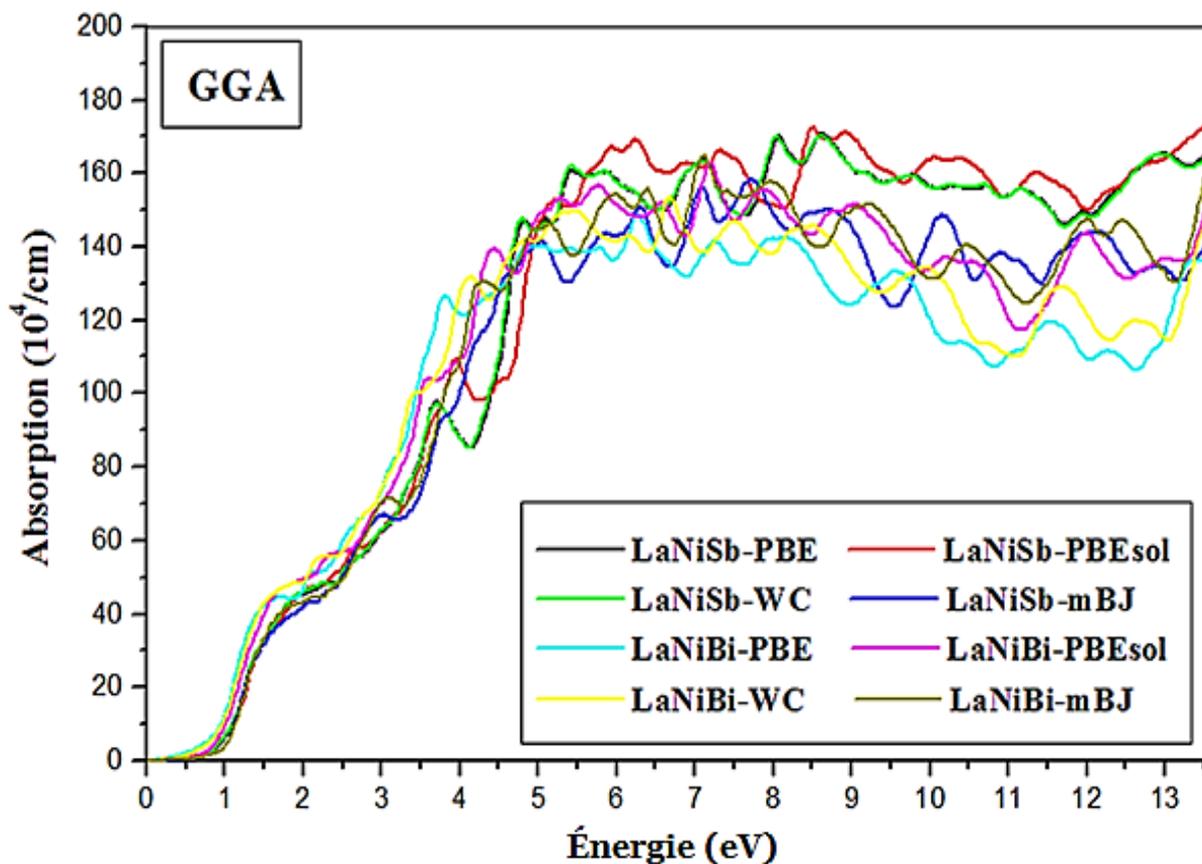


Figure III.6 : L'absorption des composés $LaNiZ$ ($Z=Bi, Sb$).

III.1.6. Propriétés thermoélectriques :

Le comportement thermoélectrique des deux composés $LaNiZ$ ($Z=Sb, Bi$) a une enquête réalisée en se servant du logiciel BoltzTrap [133]. Les changements dans les paramètres thermoélectriques à différentes approximations GGA-PBE, GGA-PBEsol, GGA-WC et mBJ-GGA pour les deux composés $LaNiZ$ ($Z=Sb, Bi$) sont illustrés sur les illustrations III.7, III.8, III.9, III.10 et III.11 en fonction de la température. La figure III.7 montre la conductivité électrique (σ) selon la température à différentes approximations de GGA-PBE, GGA-PBEsol, GGA-WC et mBJ-GGA pour les deux composés $LaNiZ$ ($Z=Sb, Bi$). Ces courbes montrent clairement que la conductivité électrique est plus grande pour GGA-WC que pour GGA-PBE, GGA-PBEsol et mBJ-GGA dans le matériau $LaNiBi$, alors que dans le matériau $LaNiSb$, la valeur de conductivité électrique pour mBJ-GGA est supérieure à celle pour GGA-PBE, GGA-PBEsol et GGA-WC. De plus, la conductivité électrique de l'alliage $LaNiBi$ augmente avec la température, puis se stabilise pour les différentes approximations GGA-PBE, GGA-PBEsol, GGA-WC et mBJ-GGA, alors que la conductivité électrique de l'alliage $LaNiSb$ diminue puis se stabilise en fonction de température pour mBJ-GGA et augmentée en fonction de la température pour les trois approximations GGA-PBE, GGA-PBEsol et GGA-WC. Cela est dû aux valeurs des écarts d'énergie des deux matériaux pour les différentes estimations GGA-PBE, GGA-PBEsol, GGA-WC et mBJ-GGA. Les deux composés avaient des valeurs de conductivité électrique élevées, ce qui les rendait des matériaux thermoélectriques prometteurs.

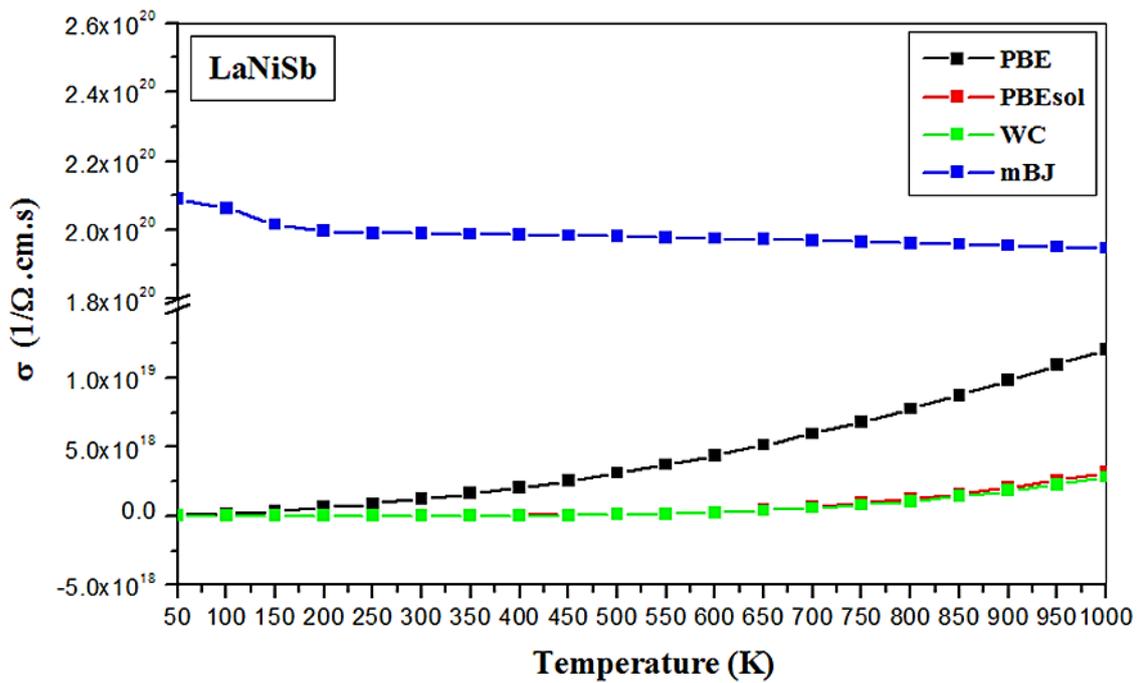
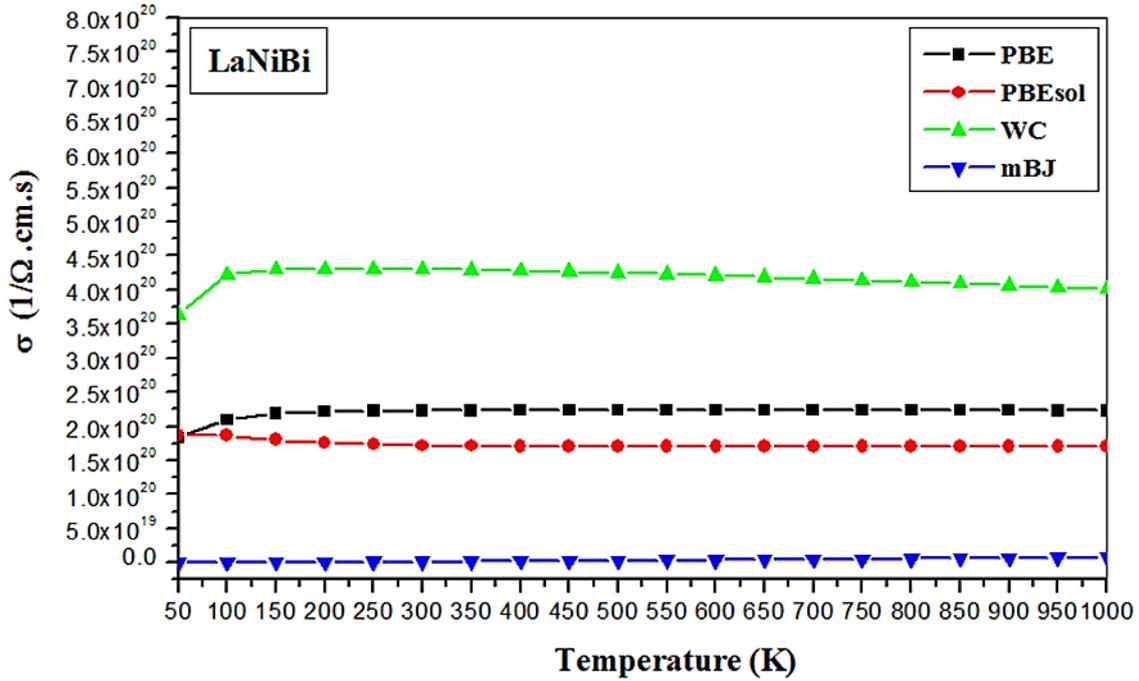


Figure III.7 : Les fluctuations de la conductivité électrique avec le degré de chaleur pour *LaNiBi* et *LaNiSb*.

Potentiel d'une substance à acheminer l'énergie thermique en réaction à un écart de température est connue sous le nom de conductivité thermique. La combinaison des contributions électroniques (K_e) et contributions dues aux

vibrations (K_L) donne la conductivité thermique κ [134]. La figure III.8 présente les conductivités thermiques calculées en dépendance du degré de chaleur concernant les deux substances $LaNiZ$ ($Z=Sb, Bi$) à différentes approximations GGA-PBE, GGA-PBEsol, GGA-WC et mBJ-GGA sont également présentées. Les courbes montrent l'impact de la température pour différentes approximations GGA-PBE, GGA-PBEsol, GGA-WC et mBJ-GGA ; la conductivité thermique des deux composés $LaNiZ$ ($Z=Sb, Bi$) augmente avec le degré de chaleur.

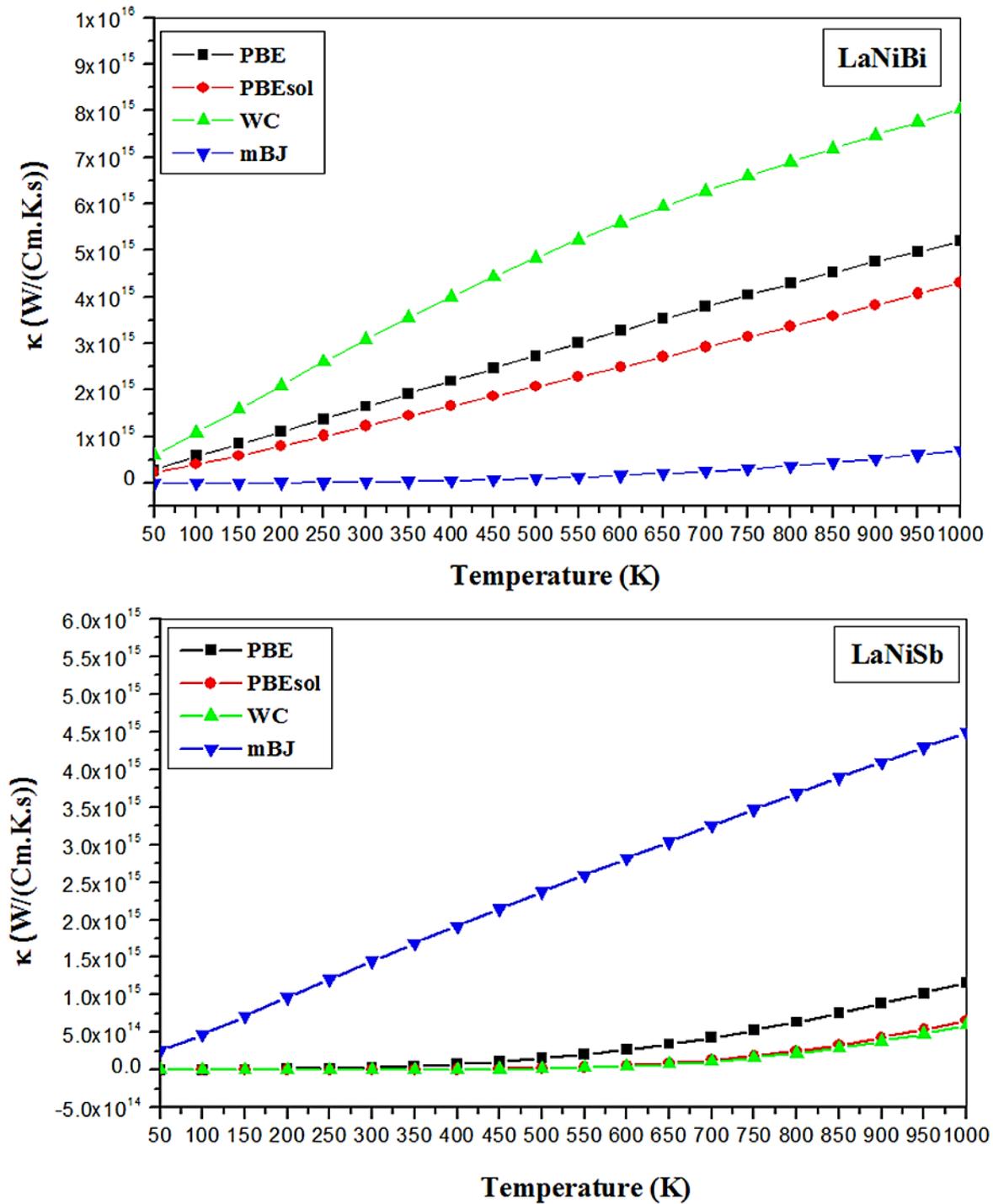


Figure III.8 : La variation de la conductivité thermique en dépendance du degré de chaleur pour *LaNiBi* et *LaNiSb*.

La particularité du coefficient Seebeck [135] est qu'il Il peut varier en dépendance de la polarité des porteurs, les charges prédominantes dans la

substance. Les électrons sont les principaux porteurs et le matériau est de type n si $S < 0$. En revanche, si S est supérieur à 0, les principaux conducteurs sont des espaces vides indiquant que la substance est de type p . Ce phénomène constitue le fondement de la production d'électricité et des applications de mesure de température utilisant des thermocouples. Le graphique III.9 illustre la fluctuation du facteur Seebeck pour les deux composés $LaNiZ$ ($Z=Sb, Bi$) à différentes températures. Le coefficient Seebeck ($S > 0$) de l'alliage $LaNiBi$ indique qu'il y a une conduction effectuée via des trous utilisant mBJ-GGA donc cette substance est catégorisée en tant que de sorte p ; pour GGA-WC, le matériau $LaNiBi$ est de type p (0 - 250 K) au-delà de cette température, le matériau est de type n , et dans le cas des approximations GGA-PBE et GGA-PBEsol, facteur Seebeck indique que les particules chargées négativement prédominent en tant que les transporteurs de charge ($S < 0$) ; donc, ce matériau est de type n , alors que le coefficient Seebeck de l'alliage $LaNiSb$ suggère l'utilisation de GGA-PBE, GGA-PBEsol et GGA-WC de type p en raison de la conduction par trous. Pour mBJ-GGA, l'alliage $LaNiSb$ est de type p par (0 - 100 K), au-delà de cette température, le matériau est de type n .

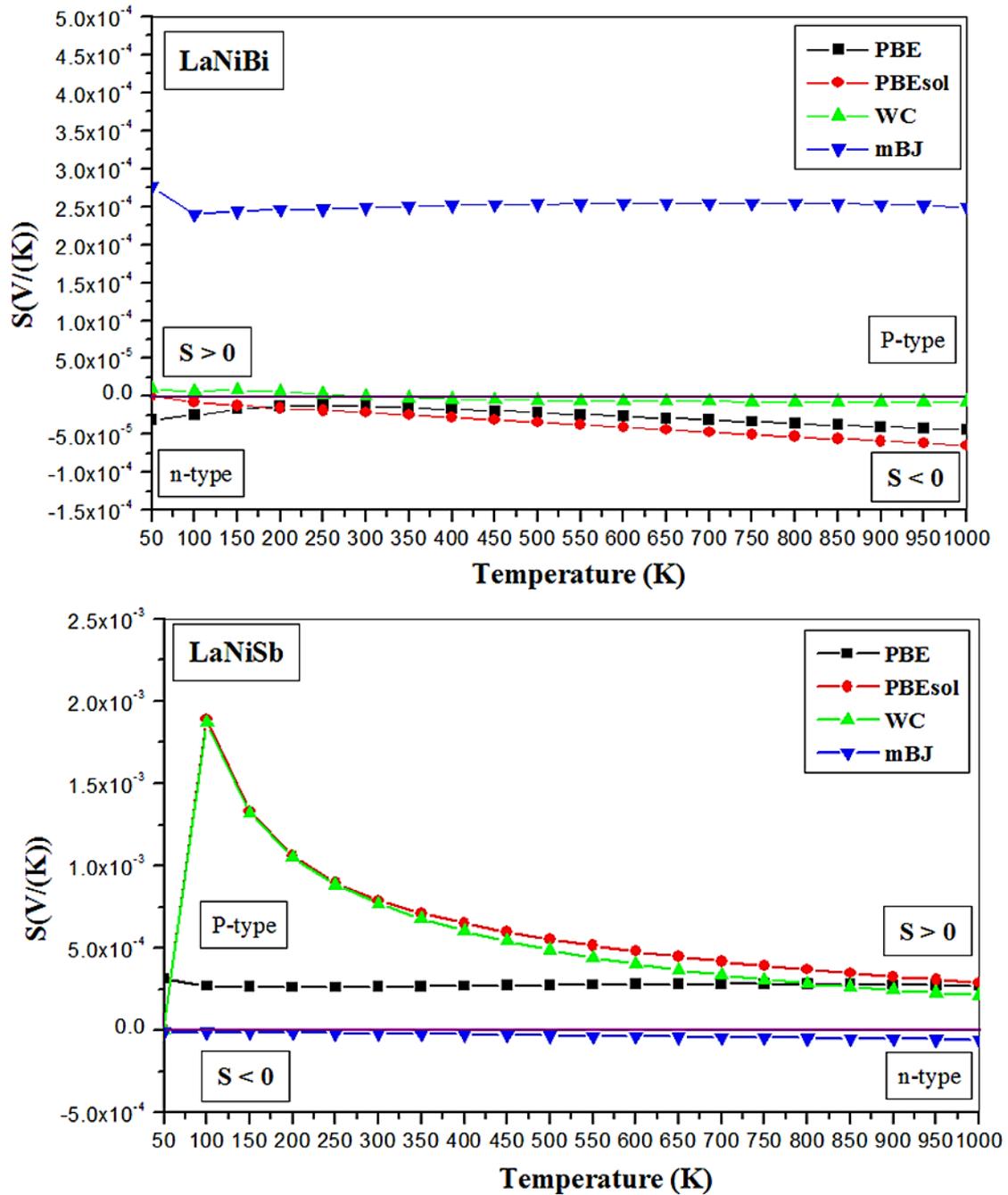


Figure III.9 : Les fluctuations du facteur Seebeck en corrélation avec le degré de chaleur pour $LaNiBi$ et $LaNiSb$.

Le facteur de puissance calculé selon la température est illustré à la figure III.10 pour différentes approximations GGA-PBE, GGA-PBEsol, GGA-WC et mBJ-GGA pour les deux composés $LaNiZ$ ($Z = Sb, Bi$). Ces courbes indiquent

clairement que le facteur de puissance active est extrêmement réduit pour GGA-WC par rapport à GGA-PBE, GGA-PBEsol et mBJ-GGA dans le matériau *LaNiBi*, alors que dans le matériau *LaNiSb*, la valeur du facteur de puissance pour GGA-PBE est supérieure à celui de GGA-PBEsol, GGA-WC et mBJ-GGA. De plus, le facteur de puissance de l'alliage *LaNiBi* augmente selon la température pour l'approximation GGA-PBE, GGA-PBEsol et mBJ-GGA, tandis que le facteur de puissance de l'alliage *LaNiSb* augmente selon la température pour le GGA-PBE, approximations GGA-PBEsol, GGA-WC et mBJ-GGA.

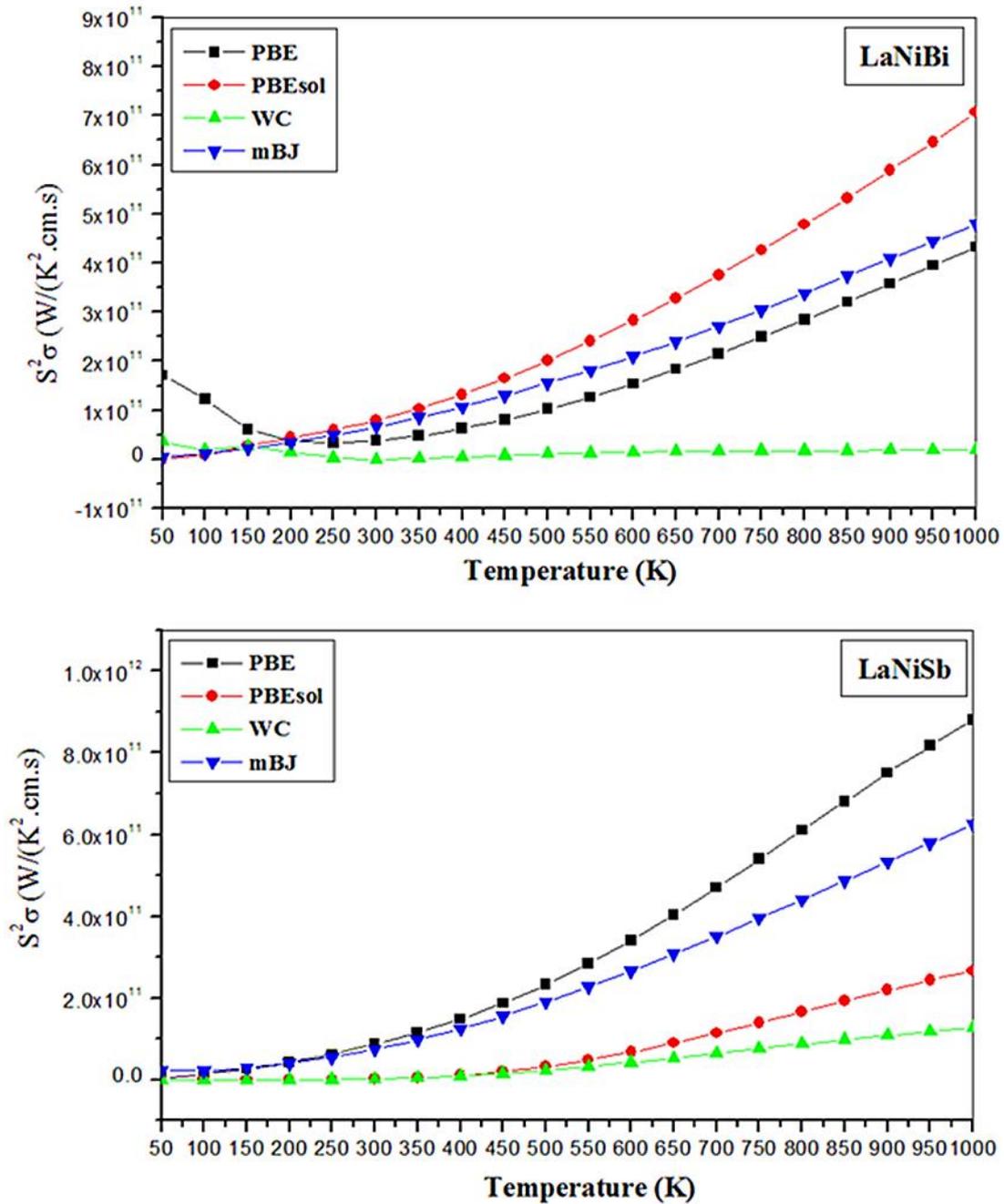


Figure III.10 : Le facteur de puissance de *LaNiBi* et *LaNiSb* varie selon la température.

Lorsque le facteur de mérite (ZT) des matériaux est près de l'unité, ils sont préparés comme adaptés aux dispositifs thermoélectriques. La figure III.11 présente les graphiques illustrant le facteur de mérite (ZT) selon le degré de chaleur en ce qui concerne ces deux matériaux *LaNiZ* ($Z=Sb, Bi$). La

détermination du facteur de mérite (ZT) se fait en appliquant la formule suivante : $ZT = \sigma$ multipliée par S au carré, le tout divisé par κ [116]. Selon la représentation III.11, on remarque que le comportement ZT de *LaNiBi* est distinct de celui de *LaNiSb*. Les valeurs ZT révèlent une tendance observable pour le composé *LaNiBi*, il est très proche de l'unité pour mBJ-GGA, alors que pour le composé *LaNiSb*, ces valeurs sont plus élevées pour GGA-WC ($ZT=1$ à $T=100$ K), GGA-PBEsol ($ZT =1$ à $T=100$ K) et GGA-PBE. Cela est dû aux valeurs du coefficient Seebeck.

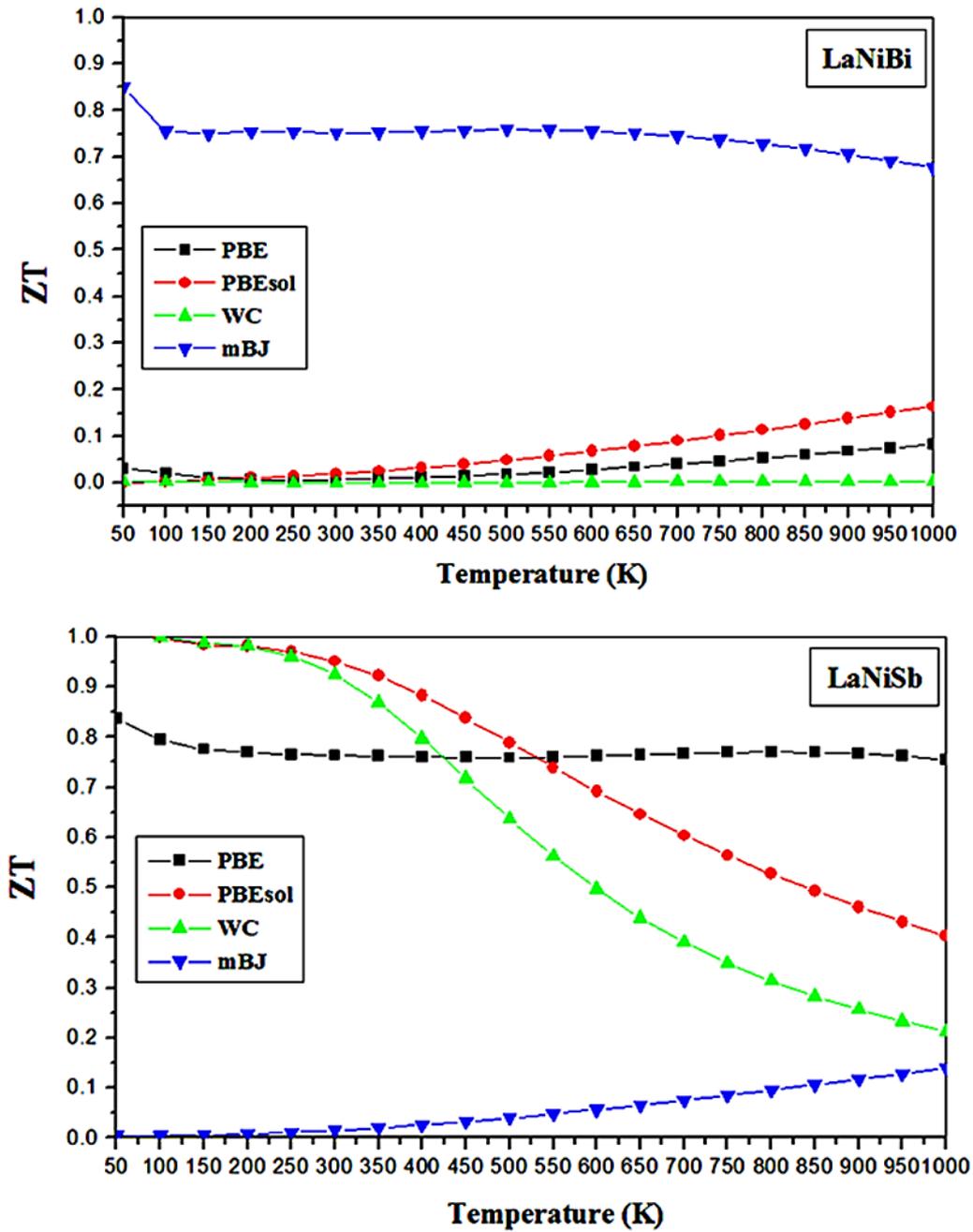


Figure III.11: Les changements du facteur de mérite ZT en corrélation avec le degré de chaleur pour $LaNiBi$ et $LaNiSb$.

III.1.7. Conclusion :

Cette étude a examiné les caractéristiques structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des substances $LaNiZ$ ($Z=Sb, Bi$) en employant

une démarche qui repose sur la technique (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT. Les paramètres de réseau de $LaNiZ$ ($Z=Sb, Bi$) calculés en utilisant différentes approximations GGA-PBE, GGA-PBEsol, GGA-WC et mBJ-GGA correspondent de manière satisfaisante aux résultats issus de la théorie. Étant donné que les fonctionnelles GGA-PBEsol et GGA-WC sont considérées comme des versions révisées du GGA-PBE spécifiquement adaptées aux solides et que les constantes de réseau du GGA-PBEsol et du GGA-WC sont systématiquement inférieures et meilleures que celles du GGA-PBE, les paramétrisations GGA-PBEsol et GGA-WC semblent assez bien s'accorder, contrairement au PBE fonctionnel simple. Calculs pour la structure de bande des composés $LaNiZ$ ($Z=Sb, Bi$) montrent une bande interdite indirecte $\Gamma \rightarrow X$ et l'approximation mBJ-GGA, la plus appropriée pour calculer l'écart, fournit des valeurs d'environ 0,542 eV pour le composé $LaNiSb$ et de 0,510 eV pour le composé $LaNiBi$. Les caractéristiques optiques calculées indiquent que ces matériaux réagissent de manière significative dans la plage du spectre énergétique située entre la lumière visible et les régions ultraviolettes, ce qui les positionne favorablement en tant que choix prometteurs pour des applications optoélectroniques. Les résultats des propriétés optiques prouvent l'efficacité des approximations GGA-PBE et GGA-WC devant GGA-PBEsol et mBJ-GGA, et cela est dû au fait que le WC a été utilisé en combinaison avec la fonctionnelle d'énergie de corrélation PBE. Enfin, à l'aide du code BoltzTraP, nous avons effectué les caractéristiques thermoélectriques pour les deux matériaux $LaNiBi$ et $LaNiSb$. Ces substances pourraient être envisagées comme des options prometteuses pour les usages thermoélectriques du fait de leur comportement de transport thermique.

III.2. Synthèse, propriétés structurales, électroniques, magnétiques, optiques et thermoélectriques de XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$) pour les dispositifs de spintronique.

III.2.1. Introduction :

Les alliages Heusler XPd_2Bi , où X représente Tb, Dy ou Ho , ont captivé la collectivité scientifique en vertu de leur potentiel d'application dans le domaine émergent de la spintronique [138]. La spintronique offre de multiples avantages, notamment la capacité de stocker des informations de façon permanente au sein de nanostructures magnétiques réparties dans un circuit, tout en offrant la perspective d'une commutation magnétique à des vitesses potentiellement nanosecondes, ce qui est compatible avec les exigences des circuits électroniques à haut débit [139]. En examinant en détail les caractéristiques structurales, électroniques, magnétiques, optiques et thermoélectriques des substances de la famille Heusler, y compris XPd_2Bi (où X représente Tb, Dy et Ho), cette étude regroupe plusieurs études. Dans l'ensemble, nous avons pu obtenir des informations utiles pour chacun de ces composés grâce à des méthodes fondées selon DFT [131], avec l'approximation généralisée du gradient (GGA) [118]. Dans le cadre de ces études, l'application de la DFT commence généralement par des calculs d'énergie totale et des étapes d'optimisation structurale. Ces méthodes sont utilisées pour évaluer la solidité d'une étape. Le composé RPd_2Bi ($R = Y, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb$) a été préparé en faisant fondre les éléments dans un creuset scellé en Ta dans un four à induction suivi d'un recuit à 750 °C pendant une semaine (Riani et al., 1995) [140]. Ces alliages de formule XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$) de type $MnCu_2Al$ cristallisent dans le groupe spatial $Fm\bar{3}m$ ($N^\circ 225$) avec des structures cubiques à faces centrées [140]. Cet article expose une investigation scientifique systématique des caractéristiques structurales, électroniques, magnétiques, optiques et thermoélectriques des composés XPd_2Bi ($X = Tb, Dy, Ho$) [121].

III.2.2. Approche de calcul :

Le logiciel Wien2k, qui repose directement sur l'application de la méthode FP-LAPW [115,119], permet de calculer diverses propriétés d'un cristal périodique, telles que l'énergie totale. Cet algorithme a des techniques fondées selon DFT et prend en compte à la fois le groupe de symétrie spatiale et le réseau de Bravais [131]. La fonctionnelle d'échange et de corrélation a été décrite en employant l'approximation GGA [118]. Les calculs ont été réalisés en élargissant les fonctions d'onde jusqu'à $l_{max} = 10$ au sein de la sphère de type muffin-tin, tandis que la répartition de charge en espace de Fourier a été extrapolée jusqu'à $G_{max} = 12$ dans la région interstitielle. Les ondes planes ont été tronquées en utilisant une limite de $R_{MT} \times K_{max} = 8$. Ces paramètres se sont avérés adéquats pour obtenir une convergence avec une tolérance d'énergie de 10^{-4} Ry et l'énergie de dissociation entre les niveaux électroniques de valence et les niveaux électroniques du noyau a été fixée à -6 eV. Un total de 165 points- k ont été utilisés dans la première zone de Brillouin [121]. Pour cette prédiction, des rayons Muffin-Tin (R_{MT}) de 2,5 a.u unités de Bohr ont été choisis pour les cinq atomes pour *Tb*, *Dy*, *Ho*, *Pd* et *Bi*.

III.2.3. Propriétés structurales :

Déterminer les propriétés structurales était la première étape cruciale de cette étude. Pour ce faire, nous avons modifié le volume pour calculer l'énergie totale, ce qui nous a permis de déterminer les paramètres du maintien de l'équilibre au sein du réseau ainsi que de rigidité, ainsi que sa première dérivée. Nous avons modifié nos courbes en invoquant la formule de Murnaghan [130]. Les positions occupées sont *X* en $(1/2, 1/2, 1/2)$, *Pd* en $(1/4, 1/4, 1/4)$ et *Bi* en $(0, 0, 0)$ [108]. La structure cristalline de XPd_2Bi ($X = Tb, Dy, Ho$) est illustrée à l'illustration III.1.

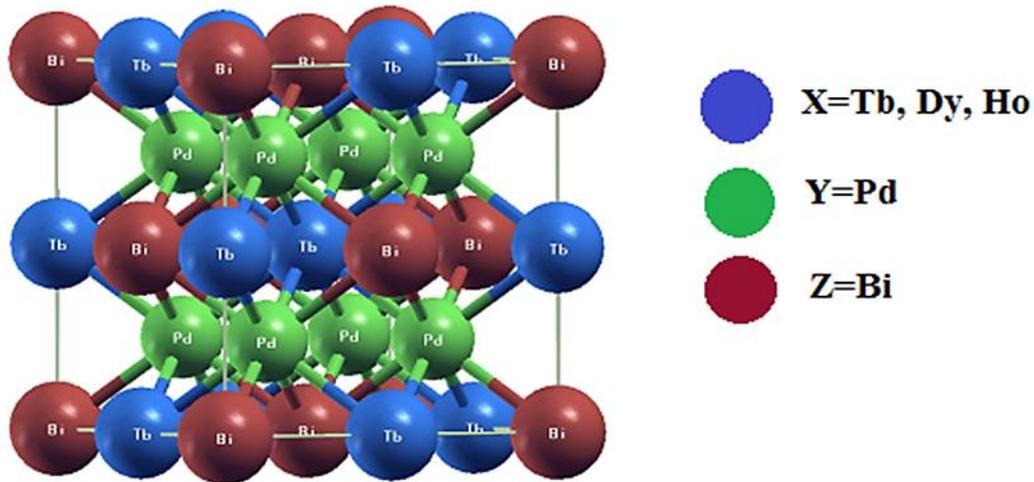


Figure III.12 : Structure cristalline de XPd_2Bi ($X = Tb, Dy, Ho$)

Les états d'énergie calculés en fonction des volumes des composés XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$) sont présentés dans le tableau III.1. Les calculs ont été effectués pour trois approximations de gradient généralisées ; GGA-PBE, GGA-PBEsol et GGA-WC. Nous avons exécuté les opérations de calcul d'énergie globale en ce qui concerne les trois substances au sein des dispositions ferromagnétiques (FM) et non magnétiques (NM) pour élucider les structures des composés XPd_2Bi ($X = Tb, Dy, Ho$) les plus stables. Les constantes de réseau d'équilibre ont été obtenues en employant la formule de Murnaghan pour adapter les courbes d'énergie au volume [130]. Il est clair que l'approximation GGA-PBE présente toujours l'énergie totale minimale E_0 par rapport aux autres approximations GGA-WC et GGA-PBEsol en ce qui concerne les trois substances XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$). Cela classe GGA-PBE comme la meilleure approximation pour le calcul des propriétés structurales. Lors du calcul de l'énergie totale des composés XPd_2Bi ($X = Tb, Dy, Ho$) en se basant sur le volume et en utilisant trois approximations distinctes de gradient généralisées GGA-PBE, GGA-PBEsol et GGA-WC, il a été constaté que la configuration ferromagnétique (FM) était la plus stable ; d'où le caractère ferromagnétique de nos composés. Nos résultats concordent

avec ceux trouvés dans la littérature concernant les composés XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$).

Tableau III.3. : Constante de réseau a_0 (en Å), facteur de compressibilité B (en GPa), sa dérivée de pression B' et son énergie au niveau le plus bas à l'état stable E_0 (en Ryd) en utilisant GGA (PBE, PBEsol et WC).

Matériaux	États		GGA-PBE	GGA-WC	GGA-PBEsol
<i>TbPd₂Bi</i>	FM	a_0 (Å)	6.9624	6.8488	6.8331
		B_0 (GPa)	89.55	106.29	107.48
		B'	4.02	4.56	5.20
		E_0 (Ry)	-86789.726502	-86782.45668	-86760.700481
	NM	a_0 (Å)	6.9615	6.8238	6.8078
		B_0 (GPa)	86.2740	100.4912	106.5457
		B'	3.72	4.17	5.52
		E_0 (Ry)	-86789.30667	-86782.03900	-86760.282287
Expérimental		a_0 (Å)	6.838 [108]		
<i>DyPd₂Bi</i>	FM	a_0 (Å)	6.9657	6.8372	6.8250
		B_0 (GPa)	75.51	99.89	111.23
		B'	4.34	3.95	6.27
		E_0 (Ry)	-87688.287966	-87680.9850	-87659.08549
	NM	a_0 (Å)	6.9468	6.8219	6.8056
		B_0 (GPa)	84.21	104.78	101.98
		B'	5.63	4.94	3.99
		E_0 (Ry)	-87687.9882	-87680.69187	-87658.79562
Expérimental		a_0 (Å)	6.824[108]		
<i>HoPd₂Bi</i>	FM	a_0 (Å)	6.9509	6.8204	6.8089
		B_0 (GPa)	85.33	104.76	105.69
		B'	5.3777	6.1766	5.2362
		E_0 (Ry)	-88608.63118	-88601.24471	-88579.140628
	NM	a_0 (Å)	6.9433	6.82	6.8036
		B_0 (GPa)	89.54	101.81	99.65
		B'	3.174	4.66	4.51
		E_0 (Ry)	-88608.419323	-88601.08808	-88579.051068
Expérimental		a_0 (Å)	6.817[108]		

III.2.4. Propriétés électroniques et magnétiques :

Dans ce segment, nous présentons et discutons les caractéristiques électroniques et magnétiques des composés XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$) dans la phase ferromagnétique en utilisant les valeurs prédites du paramètre de réseau.

III.2.4.1. Structures de bandes d'énergie :

Les schémas des bandes électroniques pour les composés ternaires XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$) sont illustrés à la Figure III.2 calculés par l'approximation GGA-PBE avec polarisation de spin à partir des orientations à travers des axes à symétrie élevée de la première région de Brillouin [116, 121]. Selon ces illustrations, il est clair que les structures de bande concernant les directions de spin-up et spin-down présentent un comportement métallique. Nous notons également que nos composés XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$) ont des structures de bandes dans les deux sens de le spin minorités et majorités ne sont pas comparables, ce qui confirme clairement leur nature magnétique de type ferromagnétique.

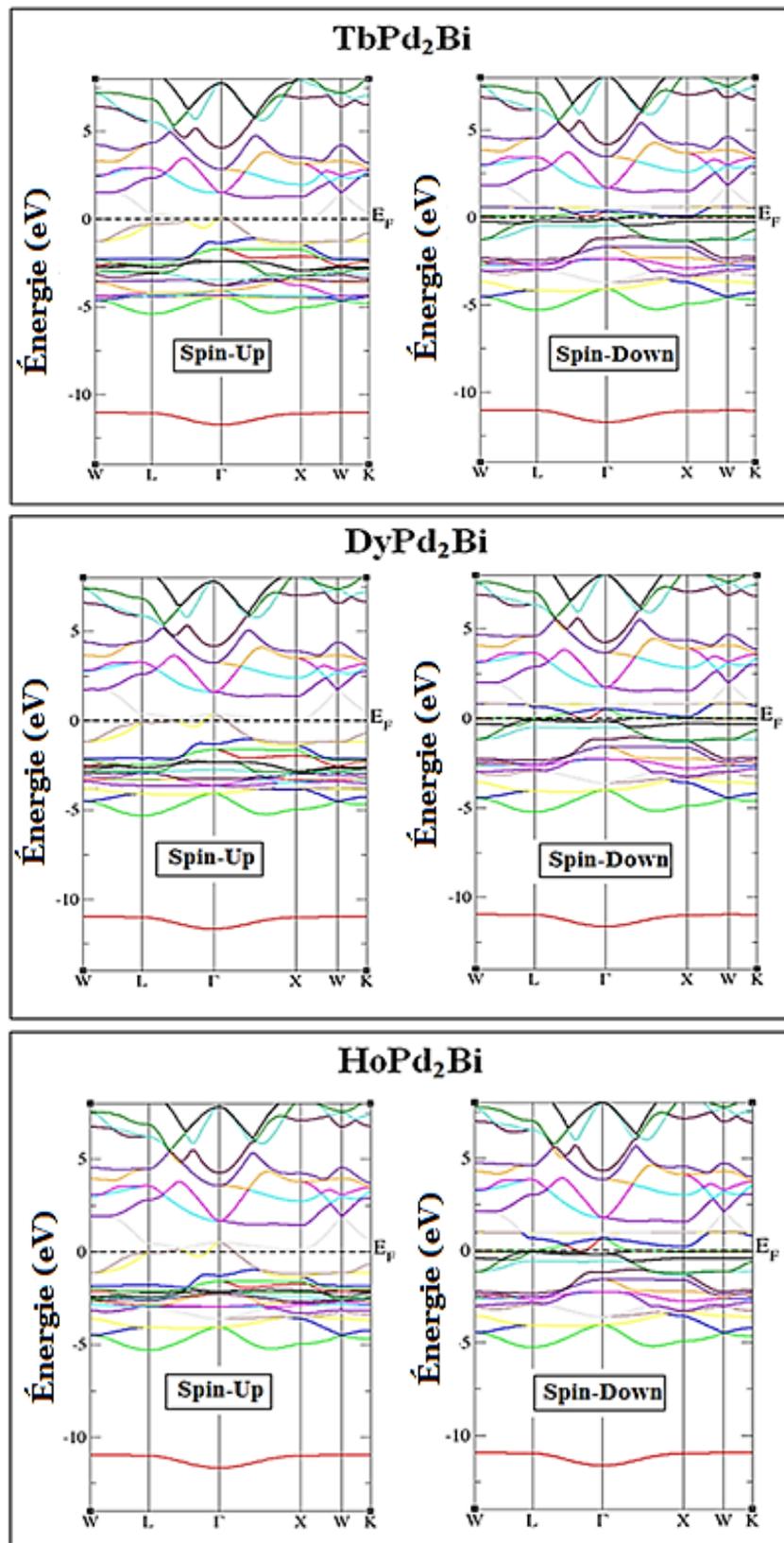


Figure III.13 : La structure de bande de XPd_2Bi (Tb , Dy , Ho) à la structure d'équilibre en se servant de l'approximation GGA-PBE avec polarisation de spin.

III.2.4.2. Densité d'état :

La densité partielle d'états (PDOS) calculée grâce à l'approximation GGA-PBE pour les composés XPd_2Bi ($X = Tb, Dy, Ho$) est illustrée à la figure III.3. Pour les trois composés XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$) à des niveaux d'énergie inférieurs à celui de Fermi, la bande de valence est nettement sous l'emprise des états $Tb-f$ (up), $Dy-f$ (up) et $Ho-f$ (up) ; cependant, une contribution mineure des états $Pd-d$ (up et dn) et $Bi-s$ (up et dn), mais en excitant les niveaux dans la bande de conduction au-delà de Fermi, le PDOS est prédominé par les états $Tb-f$ (dn), $Dy-f$ (dn) et $Ho-f$ (dn). Les États prédominant près du niveau de Fermi par $Tb-f$ (dn), $Dy-f$ (dn) et $Ho-f$ (dn). Ces alliages XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$) présentaient des caractéristiques électroniques quasiment identiques.

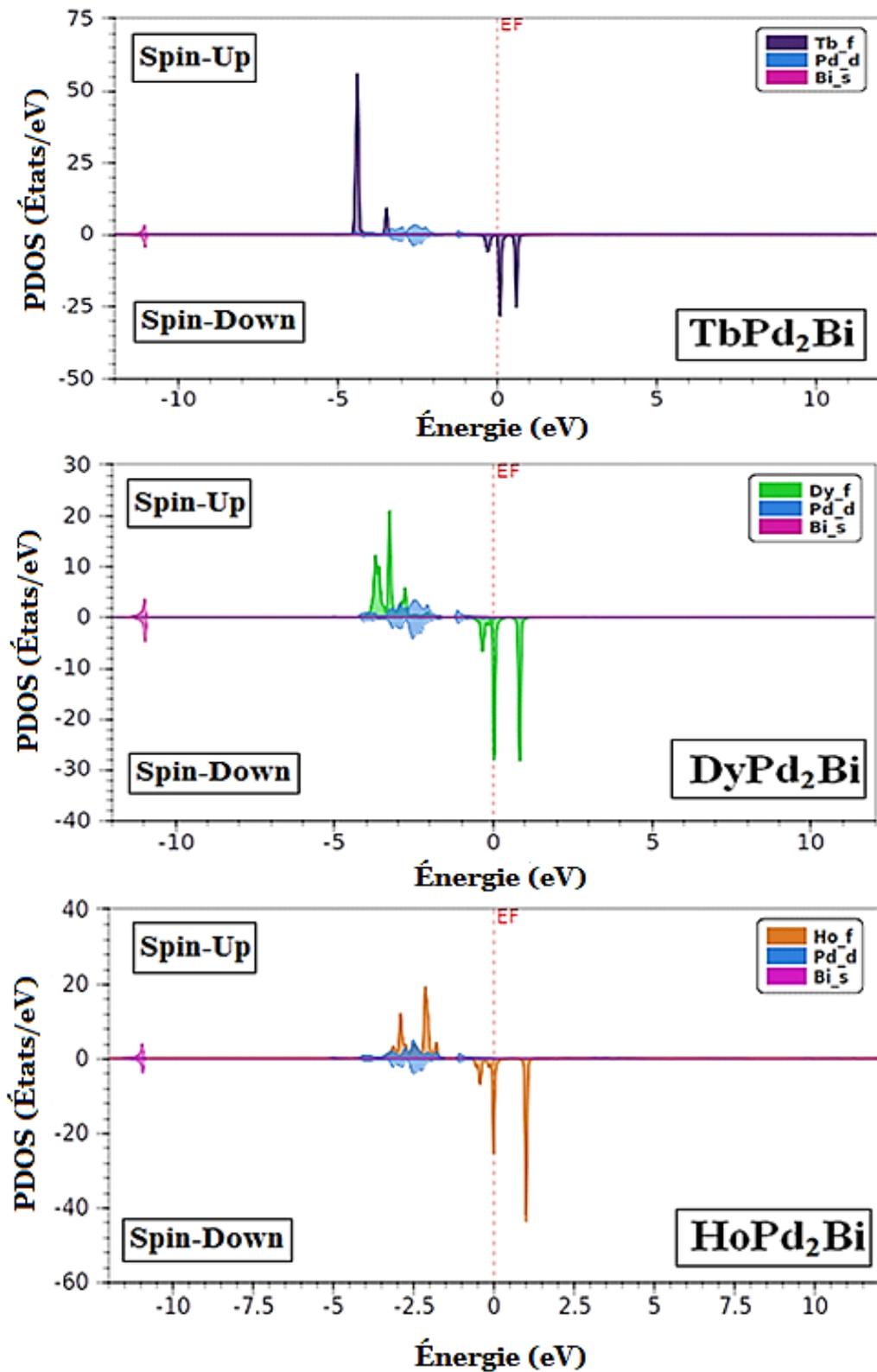


Figure III.14 : La densité partielle d'états de $X\text{Pd}_2\text{Bi}$ ($X=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) : à la structure d'équilibre en se servant de l'approximation GGA-PBE avec polarisation de spin.

III.2.4.3. Moments magnétiques :

Les moments magnétiques totaux sont indiqués dans le tableau III.2. et partiels ainsi que la contribution des régions interstitielles pour les alliages Heusler XPd_2Bi ($X = Tb, Dy, Ho$) en se servant de l'approximation GGA-PBE avec polarisation de spin. Les valeurs des moments magnétiques totaux et partiels sont importantes, ce qui indique le comportement ferromagnétique de ces composés XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$) à l'état fondamental. On note également que les contributions totales sont beaucoup plus localisées pour les lanthanides Tb, Dy et Ho . Aucune recherche sur les caractéristiques électroniques et magnétiques des substances XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$) n'a été menée jusqu'à présent.

Tableau III.4. Moment magnétique total et local de XPd_2Bi ($X = Tb, Dy, Ho$) obtenus par l'approximation GGA-PBE, avec polarisation en spin.

Moment magnétique (μ_B)					
XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$)					
$TbPd_2Bi$	Tb	Pd	Bi	Interstitiel	Total
GGA-PBE	5.83275	0.0152	-0.0068	0.0775	5.9345
$DyPd_2Bi$	Dy	Pd	Bi	Interstitiel	Total
GGA-PBE	4.6817	0.0148	0.0009	0.0487	4.7610
$HoPd_2Bi$	Ho	Pd	Bi	Interstitiel	Total
GGA-PBE	3.5557	0.0160	0.0049	0.0416	3.6343

III.2.5. Propriétés optiques :

Lorsqu'une lumière avec une polarisation linéaire interagit avec un environnement magnétique, des phénomènes magnéto-optiques se produisent. Une altération de la transformation de polarisation de la radiance renvoyée par la substance caractérise ce phénomène optique. Les fréquences plasma concernant les deux sens de spin, à la fois "spin-up" et "spin-down", sont répertoriées dans le tableau III.3 concernant les trois substances XPd_2Bi ($X = Tb, Dy, Ho$).

Tableau III.5. Fréquences de plasma de XPd_2Bi ($X = Tb, Dy, Ho$) obtenues par l'approximation GGA-PBE, avec polarisation de spin.

Fréquences plasma (eV)	
XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$)	
<i>TbPd₂Bi</i>	
Spin-Up	2.3233
Spin-Down	0.7037
<i>DyPd₂Bi</i>	
Spin-Up	2.6417
Spin-Down	0.8210
<i>HoPd₂Bi</i>	
Spin-Up	2.8259
Spin-Down	1.3542

La valeur minimale de la fréquence plasma des spins minoritaires est due à la relation directe entre la fréquence plasma et le nombre particules porteuses de charge située au niveau de Fermi [141]. La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est une fonction complexe [142], dépendante de la fréquence, peut être utilisée pour déterminer toutes les fonctions optiques linéaires et qui s'écrit comme suit : $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. La figure III.4 illustre comment les composants de la fonction diélectrique imaginaire et réelle du composé évoluent pour les matériaux $TbPd_2Bi$, $DyPd_2Bi$ et $HoPd_2Bi$ sur une fourchette énergétique qui s'étend sur de 0 à 13,5 eV, en prenant en incluant les deux orientations de spin, à savoir "spin-up" et "spin-down". Les composants de la fonction diélectrique réelle montrent des pics significatifs pour les trois composés $TbPd_2Bi$, $DyPd_2Bi$ et $HoPd_2Bi$, situés à environ 1,09 eV, 1,37 eV et 1,38 eV, respectivement à la fois directions de spin-up et spin-down. Il en est de même pour la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ où les pics des trois composés $TbPd_2Bi$, $DyPd_2Bi$ et $HoPd_2Bi$ sont situés à 1,37 eV, 1,39 eV et 1,65 eV respectivement dans les deux sens de le spin minorités et majorités. Les valeurs limites des composants de la fonction diélectrique réelle à fréquence

nulle $\varepsilon_1(0)$ se trouvent à 16,81 pour $TbPd_2Bi$, -15,81 pour $DyPd_2Bi$ et -25,09 pour $HoPd_2Bi$ pour les spins majoritaires, 69,54, 53,86 et 25,21 pour les composés $TbPd_2Bi$, $DyPd_2Bi$ et $HoPd_2Bi$ respectivement pour les spins minoritaires. Il en est de même pour la partie imaginaire $\varepsilon_2(0)$ où les valeurs limites sont respectivement de 79,90 pour $TbPd_2Bi$, 100 pour $DyPd_2Bi$ et 96,92 pour $HoPd_2Bi$ pour les spins majoritaires, 70,20, 88,37 et 84,37 pour les composés $TbPd_2Bi$, $DyPd_2Bi$ et $HoPd_2Bi$ pour les spins minoritaires.

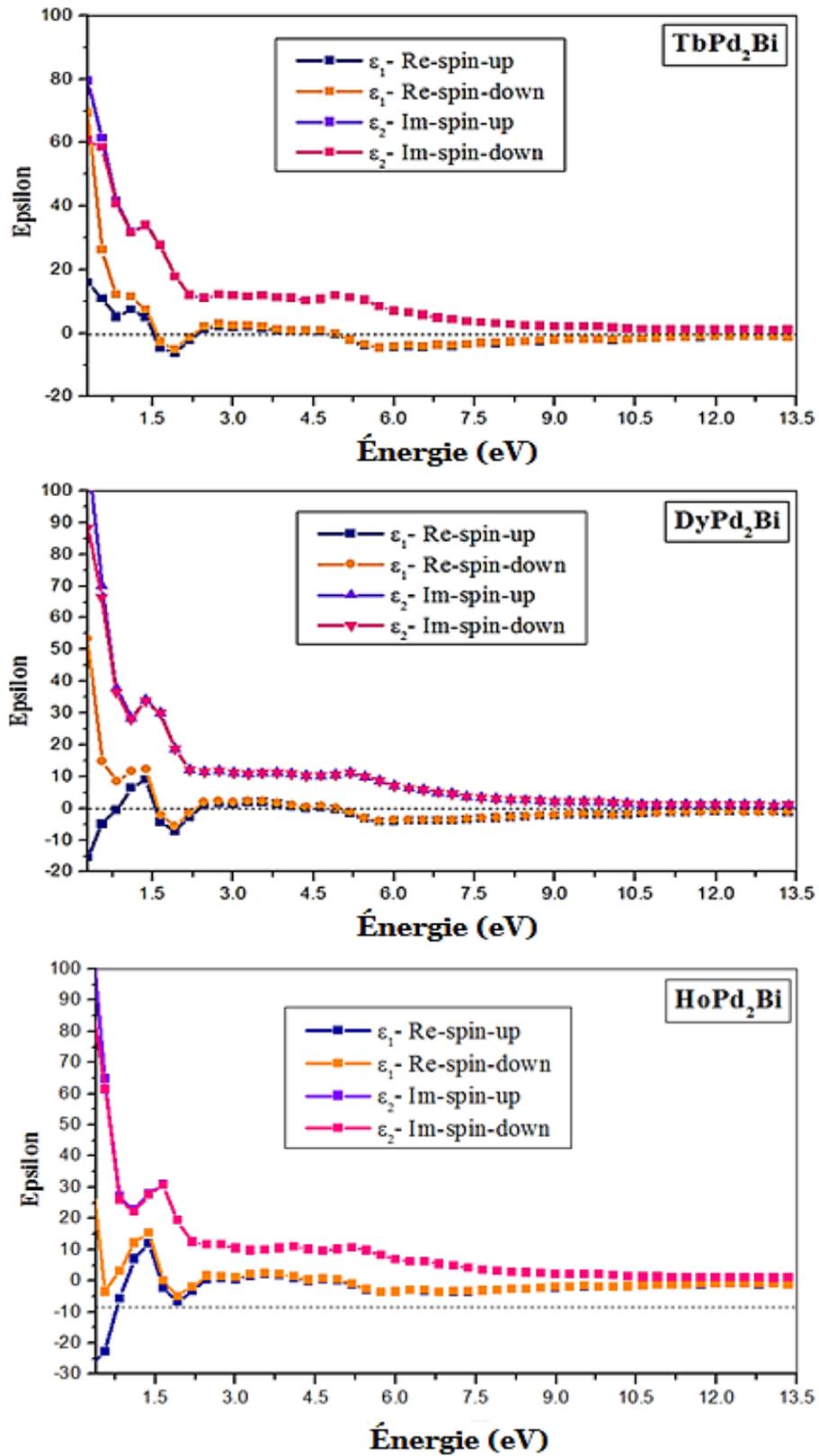


Figure III.15: La fonction diélectrique est composée des parties réelles $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaires $\epsilon_2(\omega)$ des composés XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$) avec polarisation de spin.

La variation de la réflectivité des trois composés, XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$), selon la quantité d'énergie utilisée est présentée sur la figure III.5. Différents points sont indiqués par la réflectivité de transition dans le cristal. Les valeurs de réflectivité statique pour les spins majoritaires pour les trois composés $TbPd_2Bi$, $DyPd_2Bi$ et $HoPd_2Bi$ étaient de 95 %, 96 % et 97 % respectivement. Pour les spins minoritaires, les valeurs statiques des trois composés $TbPd_2Bi$, $DyPd_2Bi$ et $HoPd_2Bi$ étaient respectivement de 85 %, 90 % et 92 %.

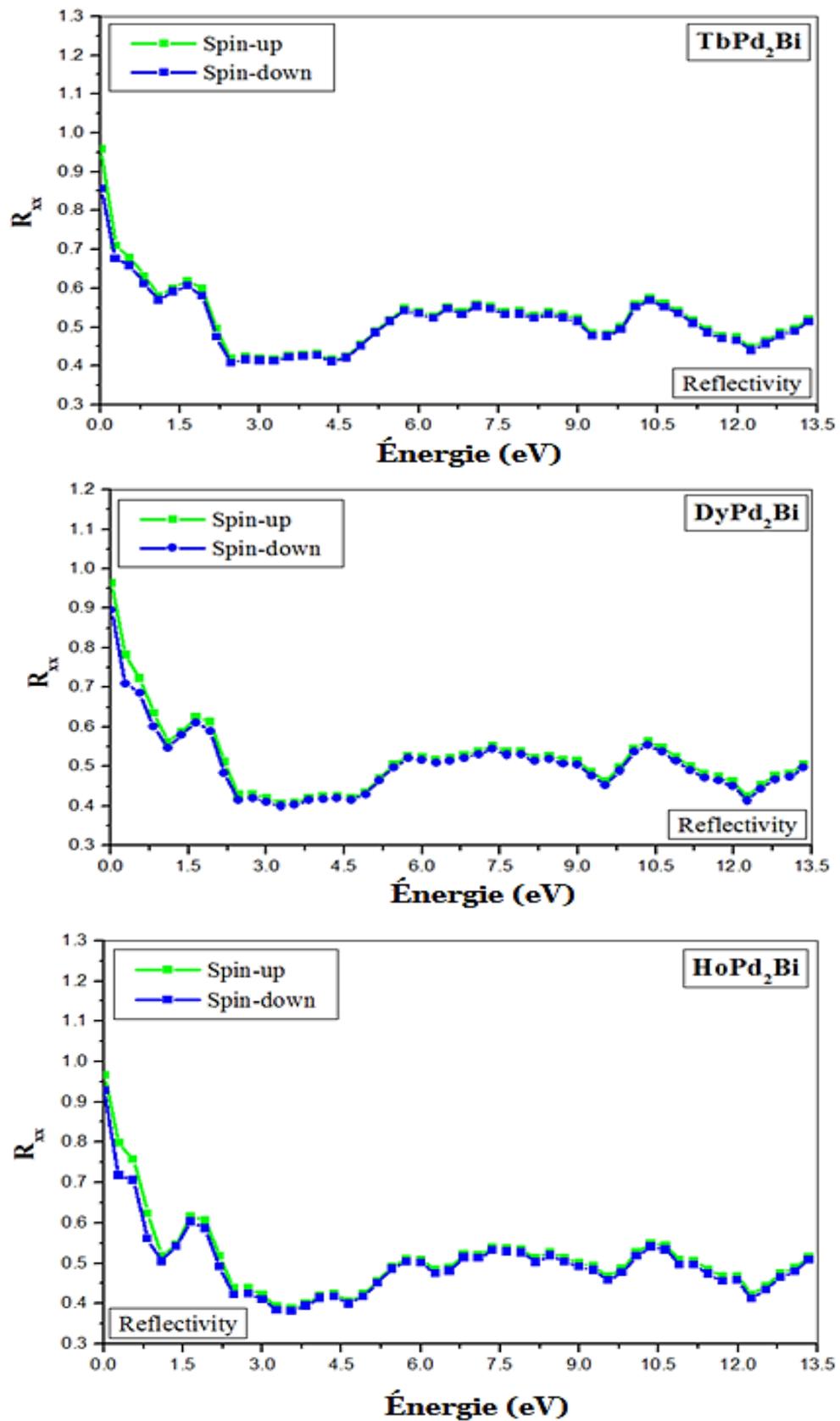


Figure III.16 : La réflectivité $R(\omega)$ des composés XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$) avec polarisation de spin.

Les résultats de nos calculs pour les indices de réfraction et les coefficients d'extinction des deux polarisations sont affichés au sein des illustrations III.6 et III.7, respectivement, concernant les composés $TbPd_2Bi$, $DyPd_2Bi$ et $HoPd_2Bi$. Concernant les spins prévalents, l'indice de réfraction était des valeurs constantes d'environ 15. Concernant les spins minoritaires, les valeurs statiques des trois composés $TbPd_2Bi$, $DyPd_2Bi$ et $HoPd_2Bi$ étaient respectivement de 11,03, 14,4 et 15. Pour le coefficient d'extinction, les valeurs statiques se situent à environ 15 pour XPd_2Bi ($X=Tb, Dy$) et 26,54 pour $HoPd_2Bi$ pour les spins majoritaires. Pour les spins minoritaires, les valeurs statiques des trois composés $TbPd_2Bi$, $DyPd_2Bi$ et $HoPd_2Bi$ se situaient respectivement à 7,36, 11,03 et 15,3. Il est clair que la réflectivité, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction diminuent de manière similaire selon l'énergie des photons pour les trois composés $TbPd_2Bi$, $DyPd_2Bi$ et $HoPd_2Bi$, la célérité du groupe de l'irradiation entrant est supérieure à la célérité de la lumière.

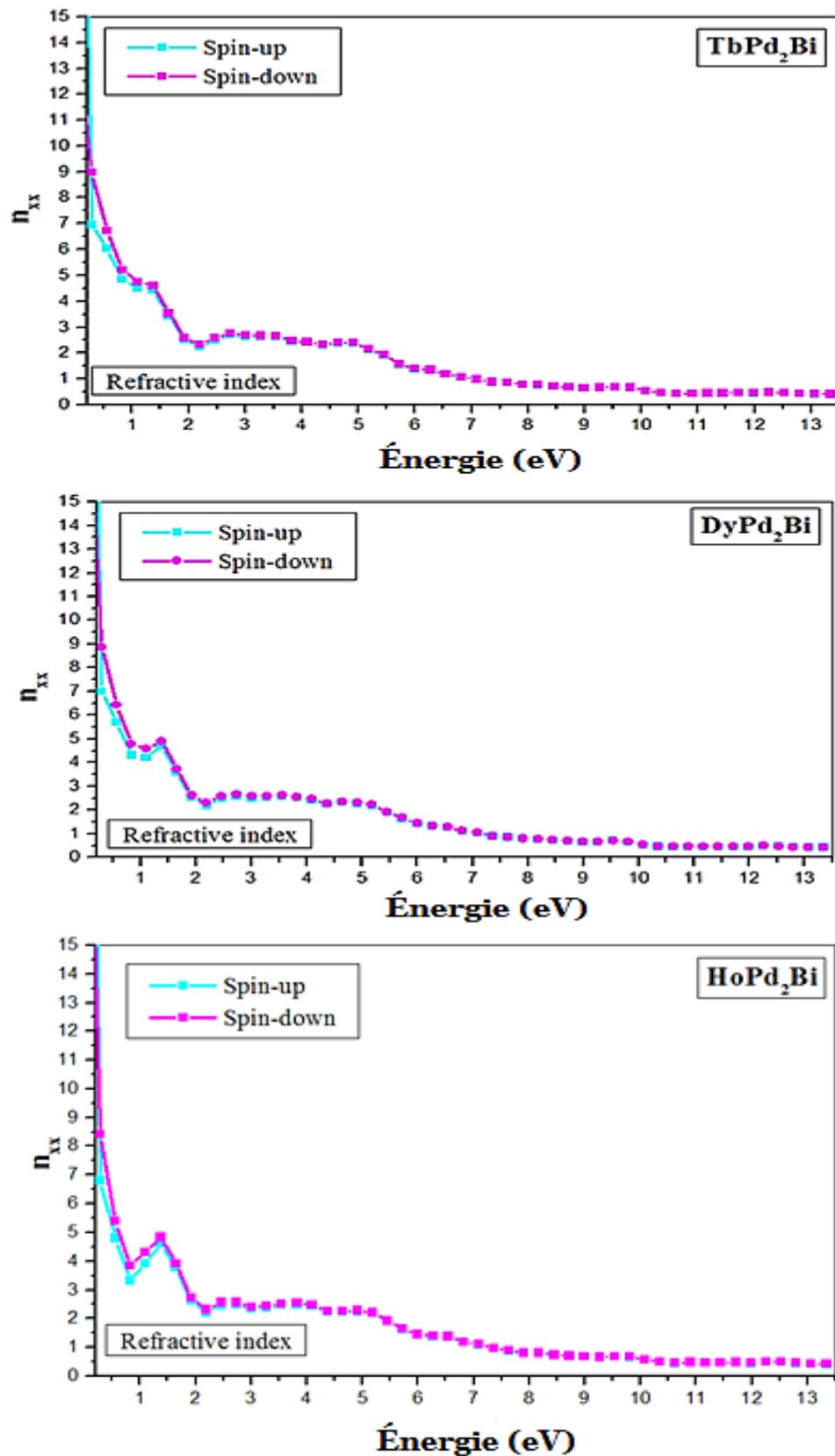


Figure III.17 : L'indice de réfraction $n(\omega)$ des composés XPd_2Bi ($X=Th, Dy, Ho$) avec polarisation de spin.

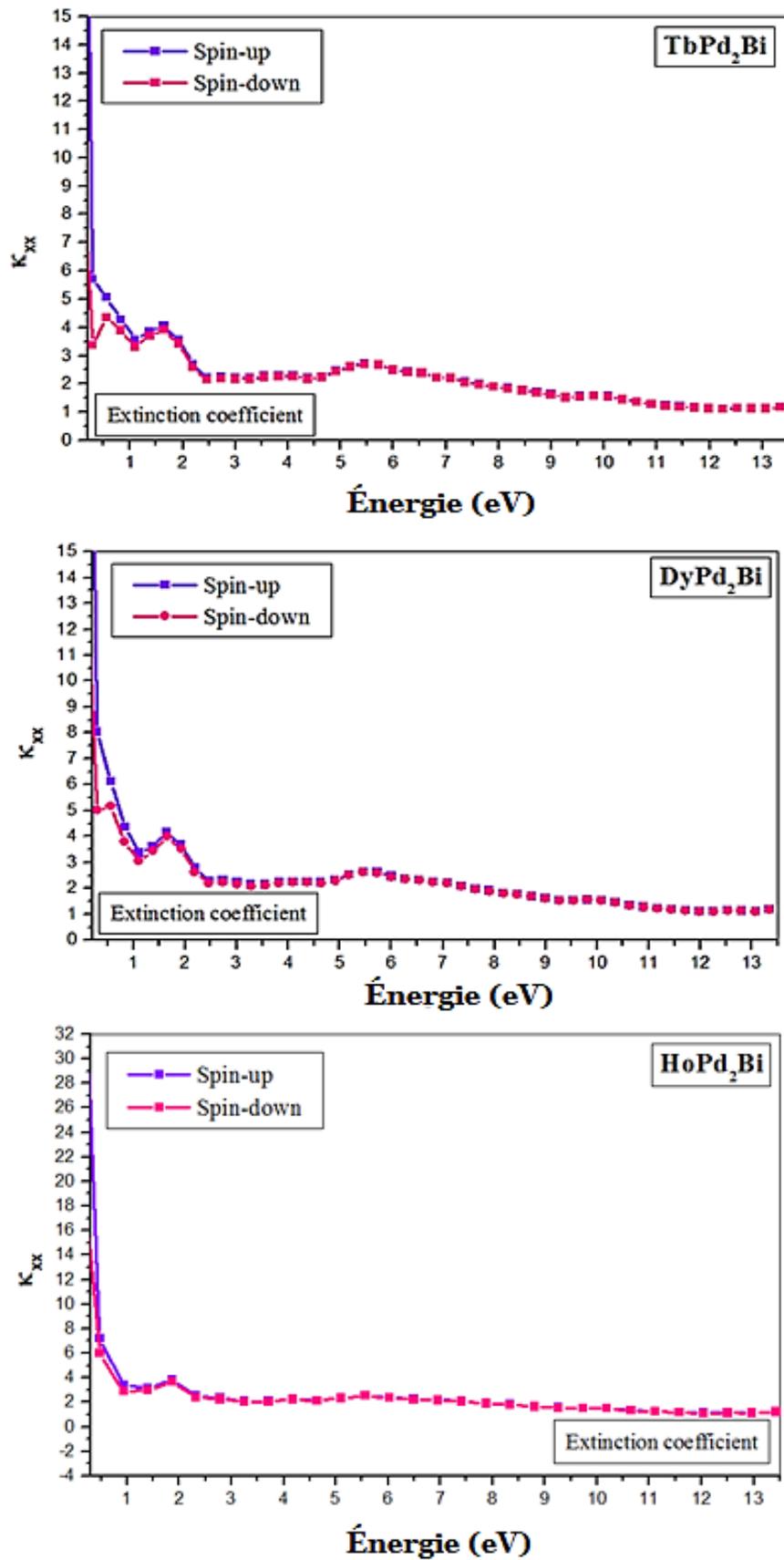


Figure III.18 : Le coefficient d'extinction $\kappa(\omega)$ des composés $X\text{Pd}_2\text{Bi}$ ($X=\text{Tb}$, Dy , Ho) avec polarisation de spin.

Les résultats obtenus pour la conductivité optique pour les trois composés $TbPd_2Bi$, $DyPd_2Bi$ et $HoPd_2Bi$ sont représentés sur la figure III.8 ; la conductivité optique des spectres montre des pics significatifs dans la région Ultra-Violet (*UV*) concernant ces deux sens du spin-up et du spin-down. Les valeurs statiques de la conductivité optique pour les trois composés $TbPd_2Bi$, $DyPd_2Bi$ et $HoPd_2Bi$ se situaient respectivement à 6,42, 8,77 et 9,92 pour le spin-up. Pour les spins minoritaires, les valeurs statiques de $TbPd_2Bi$, $DyPd_2Bi$ et $HoPd_2Bi$ étaient respectivement de 0,60, 1,27 et 2,36.

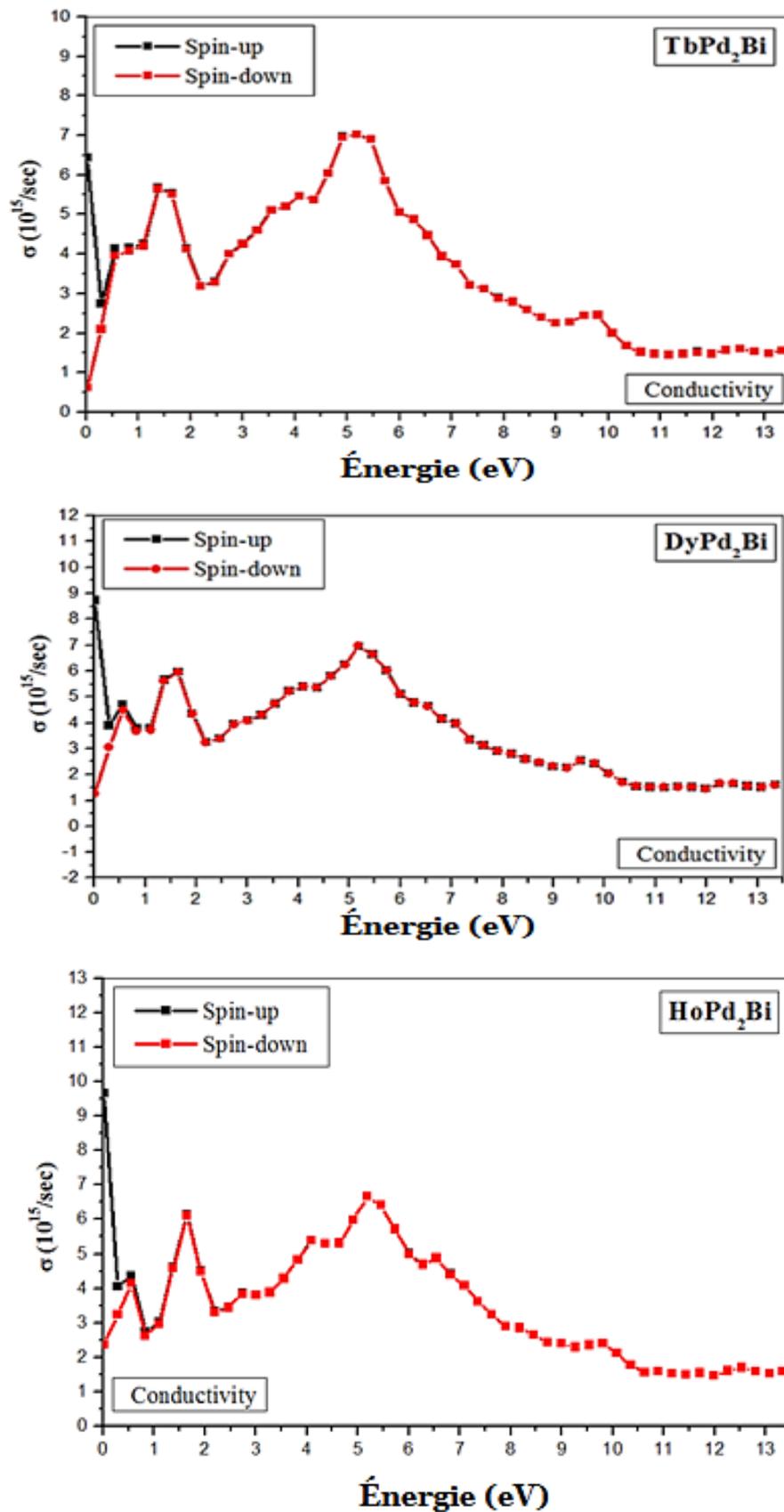


Figure III.19 : La conductivité optique $\sigma(\omega)$ des composés XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$) avec polarisation de spin.

Le coefficient d'absorption selon la fréquence dénote l'ampleur de l'énergie absorbée pour chaque unité de longueur du cristal par le rayonnement incident, et cette absorption varie selon de la fréquence. Selon l'illustration III.9, il y a une absorption importante dans le domaine *UV* pour les trois composés *TbPd₂Bi*, *DyPd₂Bi* et *HoPd₂Bi*, avec des pics significatifs de l'ordre de $159.04 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, $158.13 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ et $158.48 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ respectivement, concernant ces deux sens de spin-up et spin-down.

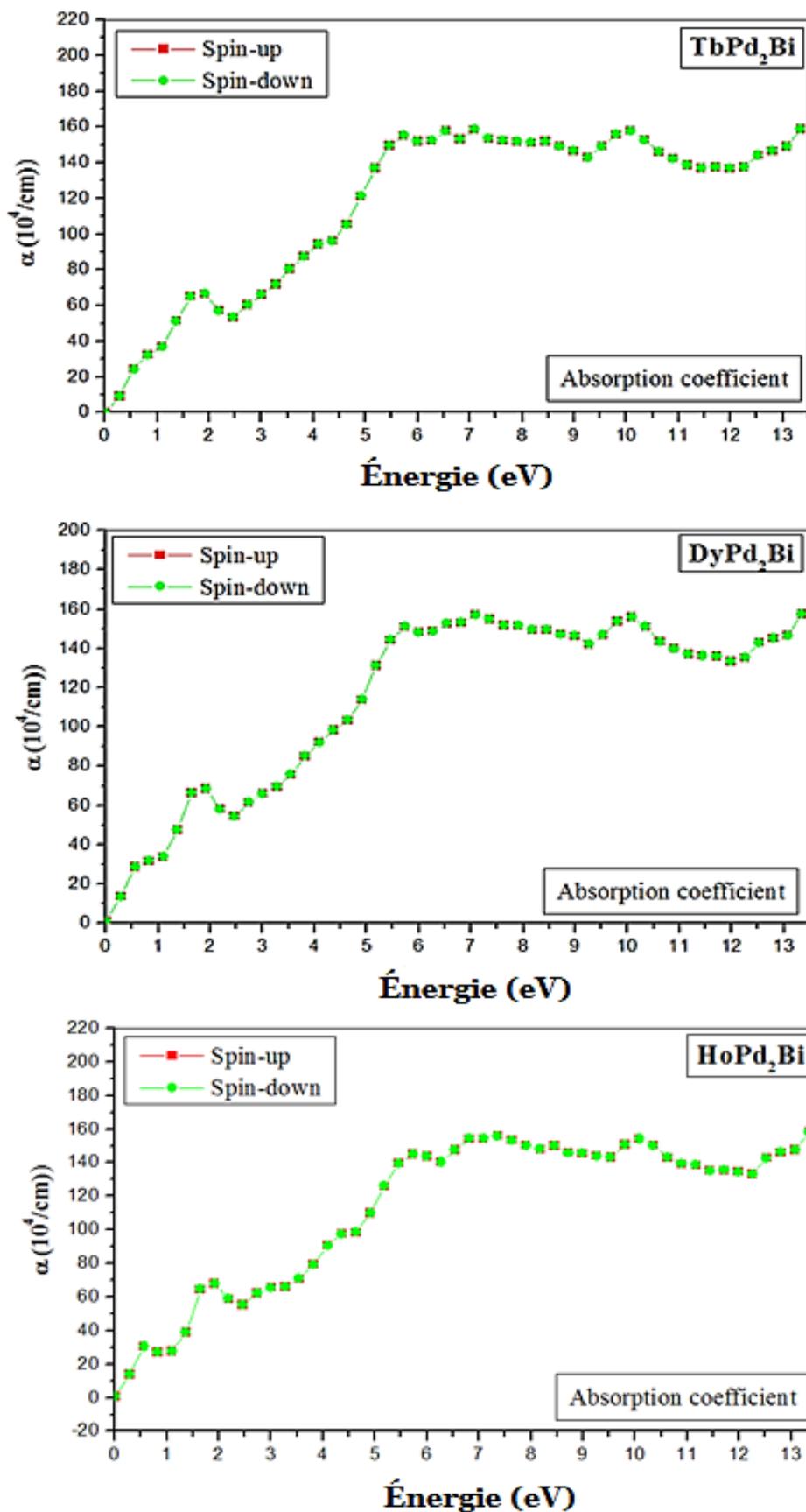


Figure III.20 : Coefficient d'absorption des composés XPd_2Bi ($X=Th, Dy, Ho$) avec polarisation de spin.

Les graphiques montrent comment ces composés varient dans leur fonction de perte d'énergie XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$) sont représentées sur la figure III.10. Il est notable que la fonction de perte d'énergie présente une valeur élevée dans la région correspondant aux rayons ultraviolets (UV), avec des pics importants se situant à 0,48 pour $TbPd_2Bi$, 0,51 pour $DyPd_2Bi$ et 0,52 pour $HoPd_2Bi$ pour les spins majoritaires, 0,50, 0,53, 0,54, pour les composés $TbPd_2Bi$, $DyPd_2Bi$ et $HoPd_2Bi$ pour les spins minoritaires, respectivement.

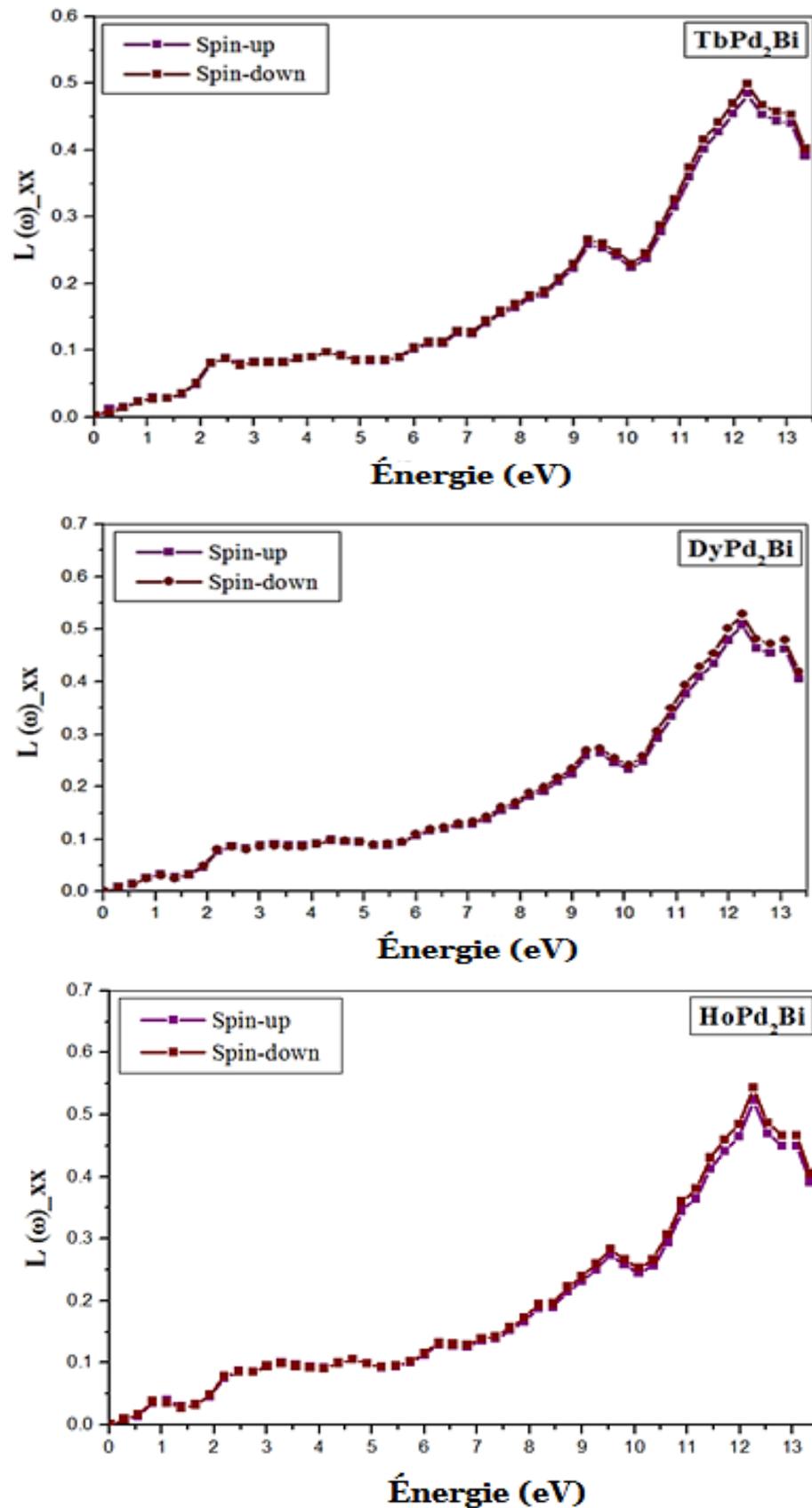


Figure III.21 : La fonction de perte d'énergie des composés XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$) avec polarisation de spin.

III.2.6. Propriétés thermoélectriques :

Le logiciel BoltzTrap [133, 114], qui est inclus dans le package Wien2k, servait à conduire une investigation des caractéristiques de transport des composés XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$) par l'approximation GGA-PBE [120, 117]. Parmi les caractéristiques de transport, la conductivité électrique, la conductivité thermique, la susceptibilité magnétique et le coefficient de Hall sont des paramètres essentiels et hautement représentatifs. La fluctuation de la conductivité électrique en relation avec l'énergie de Fermi (E_F) est illustrée à la Figure III.11 à 300 K pour les trois composés XPd_2Bi ($X = Tb, Dy, Ho$). Les trois composés ont montré approximativement le même comportement à 300 K. D'après nos résultats, la valeur maximale de la conductivité électrique s'élève à $6,34 \times 10^{20} [\Omega.m.s]^{-1}$ obtenue pour l'énergie de Fermi : $E_F = 0,72$ Ry à $T=300$ K pour les trois composés XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$).

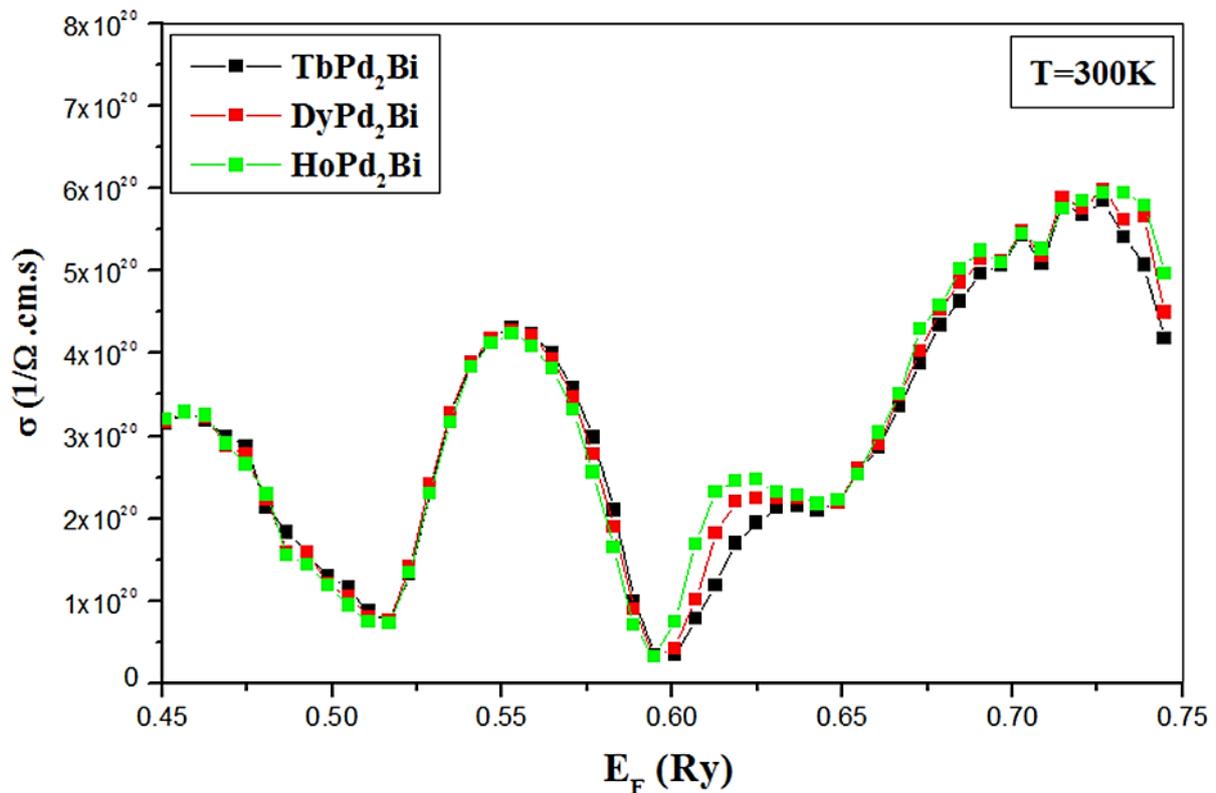


Figure III.22 : La modification de la conductivité électrique pour XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$).

L'illustration III.12 manifeste le tracé de la conductivité thermique en se basant sur l'énergie de Fermi à 300 K pour les trois composés XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$). Les trois composés XPd_2Bi ($X = Tb, Dy, Ho$) ont présenté un comportement similaire. Il est clair que la conductivité thermique maximale est de $4,55 \times 10^{15}$ W/(Cm.K.s) obtenue pour l'énergie de Fermi : $E_F = 0,73$ Ry à $T=300$ K pour les trois composés XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$).

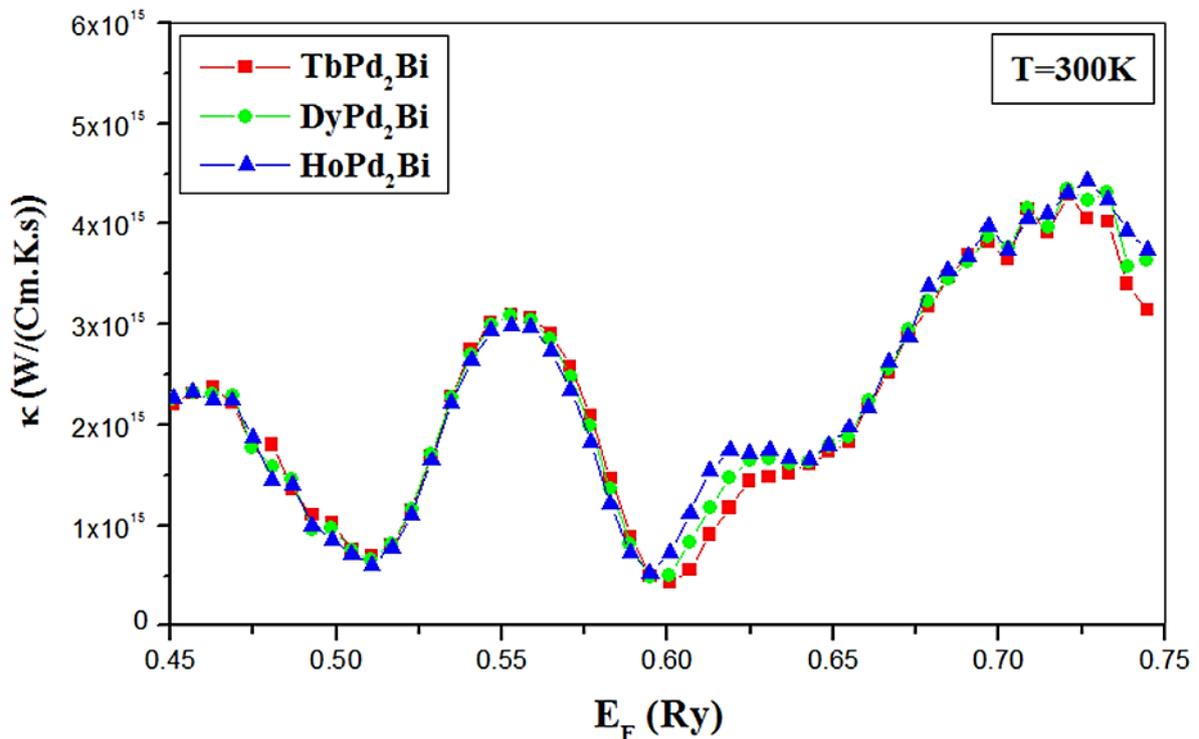


Figure III.23 : La modification de la conductivité thermique pour XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$).

La capacité d'un matériau à réagir en devenant magnétisé en présence d'un champ magnétique externe est appelée susceptibilité magnétique. Un matériau est dit magnétisable lorsque sa susceptibilité magnétique n'est pas nulle. Le développement de la susceptibilité magnétique en relation avec l'énergie de Fermi est démontré dans la représentation graphique III.13 à $T=300$ K pour les trois composés XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$). La susceptibilité

magnétique atteint clairement son apogée pour les trois composés est de $3 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ obtenue pour l'énergie de Fermi : $E_F = 0,60 \text{ Ry}$ à $T = 300 \text{ K}$.

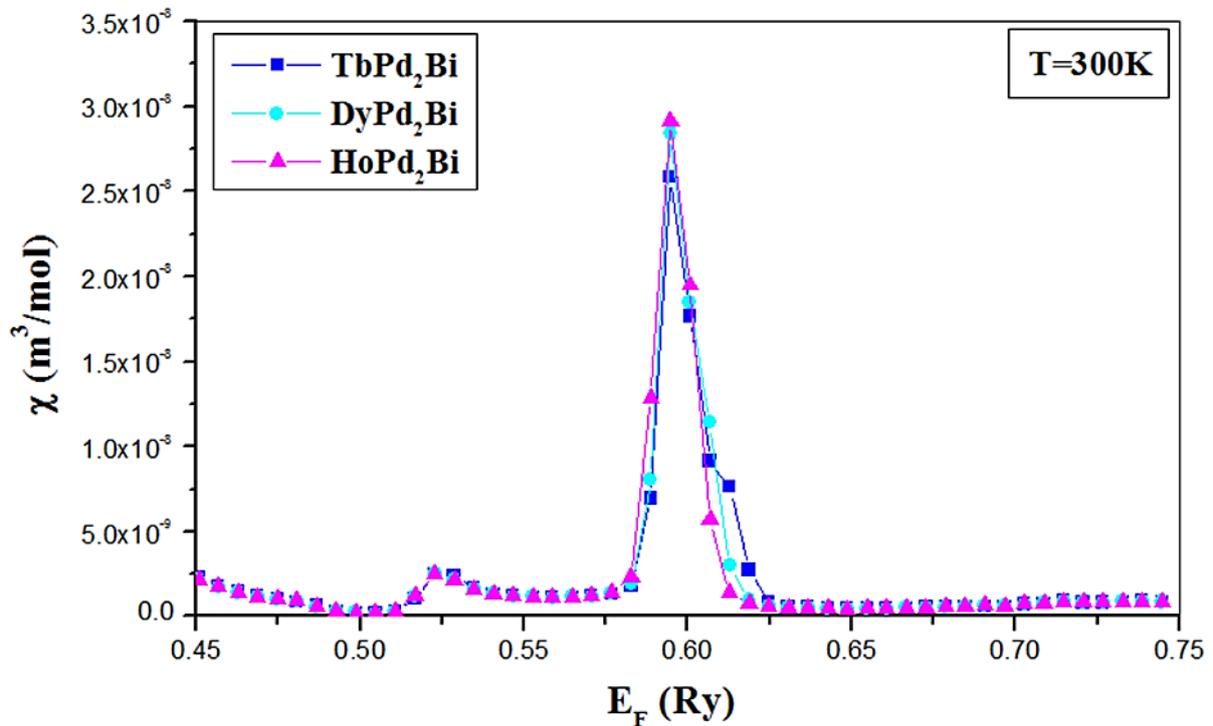


Figure III.24 : La susceptibilité magnétique (χ) pour XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$).

La Figure III.14 illustre la corrélation entre l'énergie de Fermi et le coefficient de Hall à $T = 300 \text{ K}$ pour les trois composés XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$). Il est à noter que pour les trois composés, une valeur quasiment identique a été obtenue. Le coefficient de Hall atteint clairement son apogée pour les trois composés à $4,95 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{C}^{-1}$ qui est obtenu pour l'énergie de Fermi : $E_F = 0,51 \text{ Ry}$ à $T = 300 \text{ K}$.

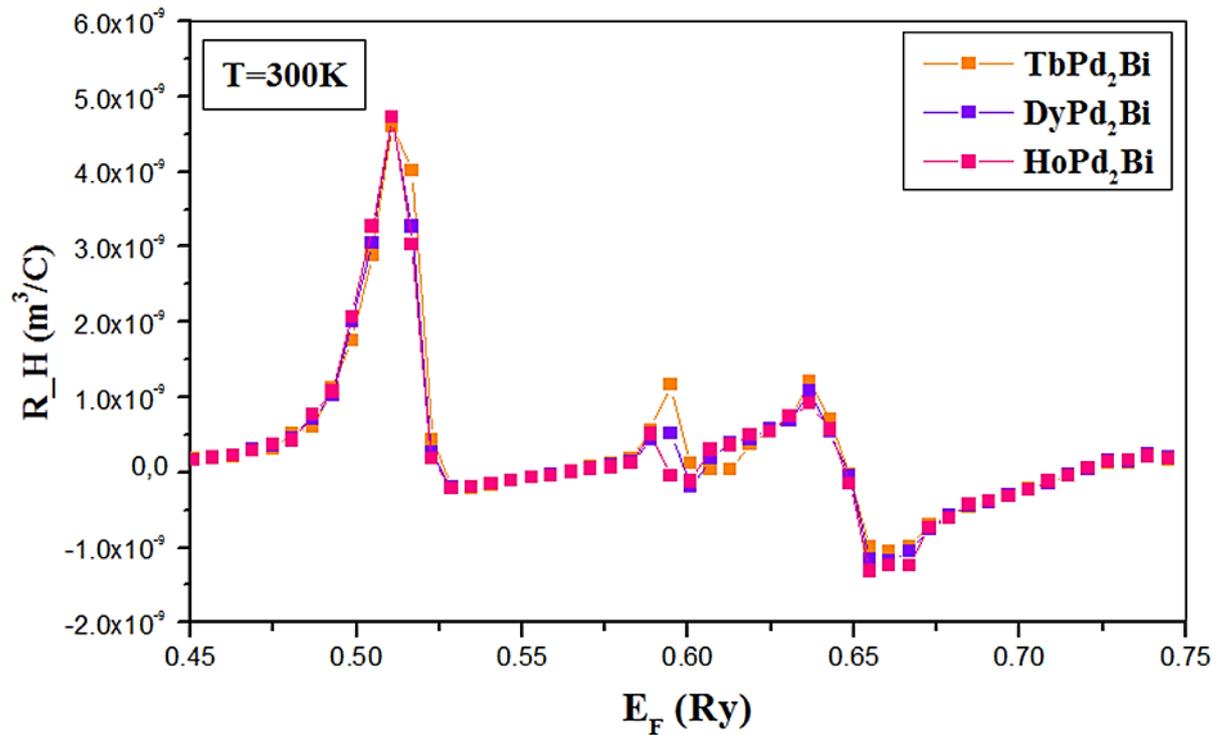


Figure III.25 : Le coefficient de Hall (R_H) pour XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$).

III.2.7. Conclusion :

Pour notre projet de recherche, nous avons employé la technique des FP-LAPW en conjonction avec la méthode DFT. Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, nous avons opté pour la méthode GGA, une approximation couramment utilisée dans ce domaine. Nous avons entrepris des calculs pour évaluer l'énergie globale pour les trois composés dans les configurations ferromagnétiques (FM) et non magnétiques (NM) pour authentifier la configuration la plus solide des substances XPd_2Bi ($X = Tb, Dy, Ho$). Lors du calcul de l'énergie totale des composés XPd_2Bi ($X = Tb, Dy, Ho$) en se basant sur le volume comme paramètre au moyen de trois approximations de gradient généralisées GGA-PBE, GGA-PBESol et GGA-WC, il a été constaté que la configuration ferromagnétique (FM) était la plus stable, d'où le caractère ferromagnétique de nos composés. Il est clair que les structures de bande de XPd_2Bi ($X = Tb, Dy, Ho$) dans les directions spin-up et

spin-down présentent un comportement métallique. Il est crucial de souligner l'importance des mesures des moments magnétiques totaux et partiels, ce qui indique le comportement ferromagnétique de ces composés XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$) à l'état fondamental. Nous avons également remarqué que les contributions totales sont beaucoup plus localisées sur les lanthanides Tb, Dy et Ho . En ce qui a trait aux caractéristiques optiques et aux propriétés électroniques, ont une influence considérable sur la direction du spin. La prédiction des propriétés optiques montre que nos composés XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$) lorsqu'il s'agit d'applications spécifiques, elles se révèlent être des options particulièrement pertinentes. La conductivité électrique, la conductivité thermique, la susceptibilité magnétique et le coefficient Hall à 300 K ont révélé que les composés XPd_2Bi ($X = Tb, Dy, Ho$) ont des caractéristiques intéressantes. Pour l'instant, aucune étude antérieure sur les composés XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$) n'a été mentionnée dans la littérature sur les caractéristiques électroniques, magnétiques, optiques et thermoélectriques.

Conclusion Générale

Conclusion générale :

La compréhension des alliages Heusler constitue un champ de recherche étendu qui a été exploré à maintes reprises au cours de ces dernières années. Cette recherche a été élaborée dans le but d'analyser les caractéristiques structurales, électroniques, optiques, et thermoélectriques des différents alliages Heusler (Full-Heusler X_2YZ et Half-Heusler XYZ) à base de bismuth et à base de lanthanides. Dans cette recherche, nous avons employé une approche de calcul ab initio fondée sur la méthode des ondes planes linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), intégrée dans le logiciel WIEN2k. La gestion du potentiel d'échange-corrélation repose sur diverses approximations du gradient généralisé GGA. La méthode FP-LAPW est souvent considérée comme l'une des approches les plus précises et fréquemment utilisée dans ce type d'analyse. Son efficacité est éprouvée, produisant des résultats fiables et se rapprochant au plus près des mesures expérimentales. Les conclusions de notre recherche peuvent être synthétisées de la manière suivante :

Pour les propriétés structurales :

- Les paramètres de réseau de $LaNiZ$ ($Z=Sb, Bi$) calculés en utilisant différentes approximations GGA-PBE, GGA-PBEsol, GGA-WC et GGA-mBJ concordent favorablement avec les aboutissements théoriques.

Pour les propriétés électroniques :

- Les calculs de structure de bande des composés $LaNiZ$ ($Z=Sb, Bi$) montrent une bande interdite indirecte $\Gamma \rightarrow X$.
- Structures de bande de XPd_2Bi ($X = Tb, Dy, Ho$) dans les directions spin-up et spin-down présentent un comportement métallique.

Pour les propriétés magnétiques :

- Les valeurs des moments magnétiques totaux et partiels sont importantes, ce qui indique le comportement ferromagnétique de composés XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$).

Pour les propriétés optiques :

- Les propriétés optiques calculées des matériaux $LaNiZ$ ($Z=Sb, Bi$) sont bons candidats pour les applications optoélectroniques.
- La prédiction des propriétés optiques montre que nos composés XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$) sont des matériaux idéaux pour les applications magnéto-optiques.

Pour les propriétés thermoélectriques :

- Le comportement thermoélectrique des matériaux $LaNiZ$ ($Z=Sb, Bi$) et XPd_2Bi ($X=Tb, Dy, Ho$) a une enquête réalisée en se servant du logiciel BoltzTrap.
- En raison de leur comportement de transport thermique, ces matériaux pourraient être considérés comme des choix prometteurs pour des applications thermoélectriques.

D'après notre étude, on confirme que les matériaux à base de bismuth et à base de lanthanides que ces des bons candidats pour les applications technologiques, surtout dans le domaine de la spintronique, de l'optoélectronique et de la thermoélectrique.

Comme perspective, nous proposons d'étendre cette étude selon quatre axes.

- Réaliser un calcul des phonons pour valider la stabilité de ces matériaux.
- Explorer d'autres propriétés physiques telles que les caractéristiques élastiques, mécaniques et thermodynamiques.
- Mener des recherches expérimentales sur la fabrication et l'analyse de ces matériaux.

- Faire des études similaires pour d'autres composés à base de bismuth et à base de lanthanides.

Bibliographie

Références :

- [1] Jens K Nørskov and Thomas Bligaard, "The catalyst genome", (Wiley Online Library, 2013), Vol. 52, pp. 776-777.
- [2] Anubhav Jain, Shyue Ping Ong, Geoffroy Hautier, Wei Chen, William Davidson Richards, Stephen Dacek, Shreyas Cholia, Dan Gunter, David Skinner, and Gerbrand Ceder, "Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation," *APL materials* 1 (1) (2013).
- [3] Fr Heusler, "Über Manganbronze und über die Synthese magnetisierbarer Legierungen aus unmagnetischen Metallen," *Angewandte Chemie* 17 (9), 260-264 (1904).
- [4] Claudia Felser and Burkard Hillebrands, "New materials with high spin polarization: half-metallic Heusler compounds," *Journal of Physics D: Applied Physics* 40 (6), E01 (2007).
- [5] Yoichi Nishino, M Kato, S Asano, K Soda, M Hayasaki, and U Mizutani, "Semiconductorlike behavior of electrical resistivity in Heusler-type Fe₂VAI compound," *Physical review letters* 79 (10), 1909 (1997).
- [6] JH Wernick, GW Hull, TH Geballe, JE Bernardini, and JV Waszczak, "Superconductivity in ternary Heusler intermetallic compounds," *Materials Letters* 2 (2), 90-92 (1983).
- [7] Markus König, Steffen Wiedmann, Christoph Brune, Andreas Roth, Hartmut Buhmann, Laurens W Molenkamp, Xiao-Liang Qi, and Shou-Cheng Zhang, "Quantum spin Hall insulator state in HgTe quantum wells," *Science* 318 (5851), 766-770 (2007).
- [8] F Heusler, "Magnetic-chemical studies Verh," *Dtsch. Phys. Ges* 5, 219 (1903).
- [9] Hanife Tuzcuoglu, Université Paris-Nord-Paris XIII, 2014.

- [10] I Galanakis, PH Dederichs, and N Papanikolaou, "Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys," *Physical Review B* 66 (17), 174429 (2002).
- [11] Sergey V Faleev, Yari Ferrante, Jaewoo Jeong, Mahesh G Samant, Barbara Jones, and Stuart SP Parkin, "Origin of the tetragonal ground state of Heusler compounds," *Physical Review Applied* 7 (3), 034022 (2017).
- [12] Deutsche Physikalische Gesellschaft, *Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft*. (Friedr. Vieweg & Sohn, 1919).
- [13] Albert James Bradley and JW Rodgers, "The crystal structure of the Heusler alloys," *Proceedings of the royal society of london. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 144 (852), 340-359 (1934).
- [14] Fr Heusler, "Uber magnetische manganlegierungen (in german). sl," *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* 5, 219 (1903).
- [15] Marcel Bouchard, "Electron metallography and magnetic properties Cu-Mn-Al heusler alloys," (1970).
- [16] HH Potter, "The X-ray structure and magnetic properties of single crystals of Heusler alloy," *Proceedings of the Physical Society* 41 (1), 135 (1928).
- [17] Claudia Felser, Lukas Wollmann, Stanislav Chadov, Gerhard H Fecher, and SSP Parkin, "Basics and perspectives of magnetic Heusler compounds," *Heusler Alloys: Properties, Growth, Applications*, 37-48 (2016).
- [18] Alexander Page, PFP Poudeu, and Ctirad Uher, "A first-principles approach to half-Heusler thermoelectrics: Accelerated prediction and understanding of material properties," *Journal of Materiomics* 2 (2), 104-113 (2016).
- prediction and understanding of material properties
- [19] Theo Hahn, Uri Shmueli, and JC Wilson Arthur, *International tables for crystallography*. (Reidel Dordrecht, 1983).

- [20] GE Bacon and JS Plant, "Chemical ordering in Heusler alloys with the general formula A_2BC or ABC ," *Journal of Physics F: Metal Physics* 1 (4), 524 (1971).
- [21] Peter John Webster, "The magnetic and chemical structures of the Heusler alloys," University of Sheffield, 1968.
- [22] Tanja Graf, Claudia Felser, and Stuart SP Parkin, "Simple rules for the understanding of Heusler compounds," *Progress in solid state chemistry* 39 (1), 1-50 (2011).
- [23] David Simonne, "Diffraction investigation of the Half-Heusler to Full-Heusler transition in $Ni_{2-x}MnSb$," (2019).
- [24] S Skaftouros, Kemal Özdoğan, E Şaşıoğlu, and I Galanakis, "Search for spin gapless semiconductors: The case of inverse Heusler compounds," *Applied physics letters* 102 (2) (2013).
- [25] RYOICHI SADANAGA, TOSHIYUKI SAWADA, KAZUMASA OHSUMI, and KAZUhide KAMIYA, "Classification of superstructures by symmetry," *The Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists* 75 (Special2), 23-29 (1980).
- [26] Martin J Buerger, "Derivative crystal structures," *The Journal of Chemical Physics* 15 (1), 1-16 (1947).
- [27] Ulrich Muller, *Inorganic structural chemistry*. (John Wiley & Sons, 2007).
- [28] Wolfgang Pfeiler, *Alloy physics: a comprehensive reference*. (John Wiley & Sons, 2007).
- [29] E Gratz, A Kottar, A Lindbaum, M Mantler, M Latroche, V Paul-Boncour, M Acet, Cl Barner, WB Holzapfel, and V Pacheco, "Temperature-and pressure-induced structural transitions in rare-earth-deficient ($R = Y, Sm, Gd, Tb$) Laves phases," *Journal of Physics: Condensed Matter* 8 (43), 8351 (1996).
- [30] Nikolaos Frangis, C Manolikas, and S Amelinckx, "Vacancy-Ordered Superstructures in Cu_2Se ," *physica status solidi (a)* 126 (1), 9-22 (1991).

- [31] Yong Ding, Rusen Yang, and Zhong Lin Wang, "Ordered zinc-vacancy induced Zn_{0.75}O_x nanophase structure," *Solid state communications* 138 (8), 390-394 (2006).
- [32] Ksenofontov, V., et al. (2006). "Structure and properties of CoMnSb in the context of half-metallic ferromagnetism." *Physical Review B* 74(13): 134426.
- [33] T Graf, "C Felser and SSP Parkin Prog," *Solid State Chem.* 39, 1 (2011).
- [34] Praveen Vir, "Superstructures in Heusler compounds and investigation of their physical properties," (2020).
- [35] C. Ngô et H. Ngô, *Physique des semiconducteurs - 4e édition*. Dunod, 2012.
- [36] YU Peter and Manuel Cardona, *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*. (Springer Science & Business Media, 2010).
- [37] Aleksandras Iljinas and Liutauras Marcinauskas, "Formation of bismuth oxide nanostructures by reactive plasma assisted thermal evaporation," *Thin Solid Films* 594, 192-196 (2015).
- [38] Mohsin Aziz, University of Nottingham, 2014.
- [39] Simon Min Sze, *Semiconductor devices: physics and technology*. (John wiley & sons, 2008).
- [40] PeterY Yu, *Fundamentals of semiconductors*. (Springer, 2005).
- [41] Hannah J Joyce, Jennifer Wong-Leung, Chaw-Keong Yong, Callum J Docherty, Suriati Paiman, Qiang Gao, H Hoe Tan, Chennupati Jagadish, James Lloyd-Hughes, and Laura M Herz, "Ultralow surface recombination velocity in InP nanowires probed by terahertz spectroscopy," *Nano letters* 12 (10), 5325-5330 (2012).
- [42] Jonathan E Allen, Eric R Hemesath, Daniel E Perea, Jessica L Lensch-Falk, ZY Li, Feng Yin, Mhairi H Gass, Peng Wang, Andrew L Bleloch, and Richard E Palmer, "High-resolution detection of Au catalyst atoms in Si nanowires," *Nature nanotechnology* 3 (3), 168-173 (2008).

- [43] Xiao Zhang and Li-Dong Zhao, "Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity," *Journal of Materiomics* 1 (2), 92-105 (2015).
- [44] Tianhua Zou, Wenjie Xie, Xiaoying Qin, Menghan Zhou, Marc Widenmeyer, Jiangfeng Xu, Jian He, and Anke Weidenkaff, "Synergistic effects of Lanthanum substitution on enhancing the thermoelectric properties of β -Zn₄Sb₃," *Journal of Materiomics* 2 (3), 273-279 (2016).
- [45] R Franz and G Wiedemann, "Ueber die wärme-leitungsfähigkeit der metalle," *Annalen der Physik* 165 (8), 497-531 (1853).
- [46] Hyun-Sik Kim, Zachary M Gibbs, Yinglu Tang, Heng Wang, and G Jeffrey Snyder, "Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement," *APL materials* 3 (4) (2015).
- [47] Brian C Sales, "Smaller is cooler," *Science* 295 (5558), 1248-1249 (2002).
- [48] Terry M Tritt, "Thermoelectric phenomena, materials, and applications," *Annual review of materials research* 41, 433-448 (2011).
- [49] H Julian Goldsmid, *Introduction to thermoelectricity*. (Springer, 2010).
- [50] Tiejun Zhu, Chenguang Fu, Hanhui Xie, Yintu Liu, and Xinbing Zhao, "High efficiency half-Heusler thermoelectric materials for energy harvesting," *Advanced Energy Materials* 5 (19), 1500588 (2015).
- [51] Anke Weidenkaff, "Thermoelectrics: Better half found," *Nature Energy* 2 (2), 1-2 (2017).
- [52] Rizwan Akram, Yonggao Yan, Dongwang Yang, Xiaoyu She, Gang Zheng, Xianli Su, and Xinfeng Tang, "Microstructure and thermoelectric properties of Sb doped Hf_{0.25}Zr_{0.75}NiSn Half-Heusler compounds with improved carrier mobility," *Intermetallics* 74, 1-7 (2016).
- [53] Lihong Huang, Junchen Wang, Xi Chen, Ran He, Jing Shuai, Jianjun Zhang, Qinyong Zhang, and Zhifeng Ren, "The effects of excess Co on the phase

composition and thermoelectric properties of half-Heusler NbCoSb," *Materials* 11 (5), 773 (2018).

[54] Lihong Huang, Junchen Wang, Xiaobo Mo, Xiaobo Lei, Sude Ma, Chao Wang, and Qinyong Zhang, "Improving the thermoelectric properties of the half-Heusler compound VCoSb by vanadium vacancy," *Materials* 12 (10), 1637 (2019).

[55] Giri Joshi, Xiao Yan, Hengzhi Wang, Weishu Liu, Gang Chen, and Zhifeng Ren, "Enhancement in thermoelectric figure-of-merit of an N-type half-Heusler compound by the nanocomposite approach," *Advanced Energy Materials* 1 (4), 643-647 (2011).

[56] R Gordon Gould, presented at the The Ann Arbor conference on optical pumping, the University of Michigan, 1959 (unpublished).

[57] PW Milonni and JH Eberly, "Laser's John Wiley and Sons," New York (1988).

[58] Didier Dangoisse, Daniel Hennequin, and Véronique Zehnlé, *Les lasers-3e édition*. (Dunod, 2013).

[59] Jens Buus, *Single frequency semiconductor lasers*. (SPIE Press, 1991).

[60] Larry A Coldren, "Diode lasers and photonic integrated circuits," *Optical Engineering* 36 (2), 616 (1997).

[61] Thomas Ihn, *Semiconductor Nanostructures: Quantum states and electronic transport*. (OUP Oxford, 2009).

[62] Boris Sturman and Vladimir Fridkin, *Photovoltaic and photo-refractive effects in noncentrosymmetric materials*. (Routledge, 2021).

[63] Yousaf Hameed Khattak, *Dissertation Doctor of Philosophy (Ph. D.), "Modeling of High Power Conversion Efficiency Thin Film Solar Cells," Universitat Politècnica de València* (2019).

- [64] Peter Würfel and Uli Würfel, Physics of solar cells: from basic principles to advanced concepts. (John Wiley & Sons, 2016).
- [65] Sheng S Li, Semiconductor Physical Electronics. Springer US, Boston, MA, (1993). doi:10.1007/978-1-4613-0489-0.
- [66] W. Tress, Organic Solar Cells, Springer International Publishing, Cham, 2014. doi:10.1007/978-3-319-10097-5.
- [67] S Tikadzumi, "Physics of ferromagnetism," Moscow, Mir (1987).
- [68] Sōshin Chikazumi and Chad D Graham, Physics of ferromagnetism. (Oxford university press, 1997).
- [69] GS Krinchik, "Physics of magnetic effects," Moscow State Univ., Moscow (1976).
- [70] Egor Fadeev, "Magnetic properties of Ni-Co-Mn-In Heusler alloys," (2017).
- [71] CM Hurd, "Varieties of magnetic order in solids," Contemporary Physics 23 (5), 469-493 (1982).
- [72] Magnetic Properties of Materials, Available from: <https://www.askiitians.com/iit-jee-magnetism/magnetic-properties-of-materials/>
- [73] Magnetic Properties of Materials | Types of Magnetism, October 20, 2017 by Electricalvoice, Available from: <https://electricalvoice.com/magnetic-properties-of-materials-types-of-magnetism/>
- [74] EC Stoner and EP Wohlfarth, "A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys," IEEE Transactions on Magnetics 27 (4), 3475-3518 (1991).
- [75] Madan Rao, HR Krishnamurthy, and Rahul Pandit, "Magnetic hysteresis in two model spin systems," Physical Review B 42 (1), 856 (1990).
- [76] E.S. Borovik, V.V. Eremenko, and A.S. Milner. Lectures on magnetism. Fizmatlit, Moscow, 2005.

[77] EZ Meilikhov and RM Farzetdinova, "Exchange bias of hysteresis loop in the ising two-dimensional ferromagnet-antiferromagnet structure," *Journal of Experimental and Theoretical Physics* 100, 1112-1120 (2005).

[78] *Classes of Magnetic Materials*, Institute for Rock Magnetism, UNIVERSITY OF MINNESOTA, Available from: <https://cse.umn.edu/irm/2-classes-magnetic-materials>

[79]"Vers un nouveau concept de dispositif en spintronique moléculaire" Article de Georges Simmonds, sur le site RT Flash 19 septembre 2022, Available from: <https://www.rtf.fr/vers-nouveau-concept-dispositif-en-spintronique-moleculaire/article>

[80] David J Griffiths, "The adiabatic approximation," *Introduction to Quantum Mechanics*, 2nd ed.; Pearson Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, USA, 371-396 (2004).

[81] Erwin Schrödinger, "An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules," *Physical review* 28 (6), 1049 (1926).

[82] P Blaha, K Schwarz, GKH Madsen, D Kvasnicka, J Luitz, and K Schwarz, "An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties: Wien2K User's Guide," *Techn. Universitat Wien* (2008).

[83] Pierre Hohenberg and Walter Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical review* 136 (3B), B864 (1964).

[84] Walter Kohn and Lu Jeu Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review* 140 (4A), A1133 (1965).

[85] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge. Philos. Soc.* 24,328 (1928).

[86] Axel D Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior," *Physical review A* 38 (6), 3098 (1988).

[87] David C Langreth and John P Perdew, "The exchange-correlation energy of a metallic surface," *Solid State Communications* 17 (11), 1425-1429 (1975).

- [88] BHLB Hammer, Lars Bruno Hansen, and Jens Kehlet Nørskov, "Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals," *Physical review B* 59 (11), 7413 (1999).
- [89] P. M. Marcus. *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 1, (1967) 567.
- [90] N. Elyashar and D. D. Koelling, *Phys. Rev. B.* 13, (1976) 5362.
- [91] John P Perdew and Yue Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Physical review B* 45 (23), 13244 (1992).
- [92] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical review letters* 77 (18), 3865 (1996).
- [93] Axel D Becke and Erin R Johnson, "A simple effective potential for exchange," *The Journal of chemical physics* 124 (22) (2006).
- [94] Fabien Tran and Peter Blaha, "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential," *Physical review letters* 102 (22), 226401 (2009).
- [95] Axel D Becke and Marc R Roussel, "Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model," *Physical Review A* 39 (8), 3761 (1989).
- [96]. ABOUD nour elhayet et BOBBOU ibtissem mémoire master « Etude des Propriétés Structurales, Électroniques, Magnétiques et Thermodynamiques des alliages Semi-Heusler », Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, (2019).
- [97] Zhigang Wu and Ronald E Cohen, "More accurate generalized gradient approximation for solids," *Physical Review B* 73 (23), 235116 (2006).
- [98] Fabien Tran, Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, and Pavel Novák, "Hybrid exchange-correlation energy functionals for strongly correlated electrons: Applications to transition-metal monoxides," *Physical Review B* 74 (15), 155108 (2006).
- [99] Becke, A. D., and Johnson, E. R., A simple effective potential for exchange, *Chem. Phys.*,124, 221101, (2006).

[100] John P Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Gábor I Csonka, Oleg A Vydrov, Gustavo E Scuseria, Lucian A Constantin, Xiaolan Zhou, and Kieron Burke, "Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces," *Physical review letters* 100 (13), 136406 (2008).

[101] John C Slater, "Wave functions in a periodic potential," *Physical Review* 51 (10), 846 (1937).

[102] Stefan Blügel and Gustav Bihlmayer, "Full-potential linearized augmented plane-wave method," Institute for Solid State Research, IFF, Research Centre Julich, " 52425 Julich, " Germany.

[103] O Krogh Andersen, "Linear methods in band theory," *Physical Review B* 12 (8), 3060 (1975).

[104] J Singh David, "Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method", (Boston: Kluwer) p, 1994).

[105] DD Koelling and GO Arbman, "Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper," *Journal of Physics F: Metal Physics* 5 (11), 2041 (1975).

[106] Elisabeth Sjöstedt, Lars Nordström, and DJ Singh, "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method," *Solid state communications* 114 (1), 15-20 (2000).

[107] Elisabeth Sjöstedt and Lars Nordström, "Noncollinear full-potential studies of γ -Fe," *Physical Review B* 66 (1), 014447 (2002).

[108] Georg KH Madsen, Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Elisabeth Sjöstedt, and Lars Nordström, "Efficient linearization of the augmented plane-wave method," *Physical Review B* 64 (19), 195134 (2001).

[109] D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 42, (1979) 662-665.

[110]. G.K.H. Madsen D.Kavasnicka J. Luitz P. Blaha K. Schwarz. "WIEN2k,

An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties". In: (2001).

[111] Jiangang He, Maximilian Amsler, Yi Xia, S Shahab Naghavi, Vinay I Hegde, Shiqiang Hao, Stefan Goedecker, Vidvuds Ozoliņš, and Chris Wolverton, "Ultralow thermal conductivity in full Heusler semiconductors," *Physical review letters* 117 (4), 046602 (2016).

[112] Francis J DiSalvo, "Thermoelectric cooling and power generation," *Science* 285 (5428), 703-706 (1999).

[113] G Jeffrey Snyder and Eric S Toberer, "Complex thermoelectric materials," *Nature materials* 7 (2), 105-114 (2008).

[114] Xiao Zhang and Li-Dong Zhao, "Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity," *Journal of Materiomics* 1 (2), pp.92-105 (2015).

[115] Ingeborg Treu Røe, NTNU, 2017.

[116] Amina Touia, Karima Benyahia, and Adem Tekin, "First-principles calculations of structural, electronic, optical, and thermoelectric properties of LuNiBi and LuNiSb half-heusler," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 34 (10), 2689-2698 (2021).

[117] John P Perdew, John A Chevary, Sy H Vosko, Koblar A Jackson, Mark R Pederson, Dig J Singh, and Carlos Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Physical review B* 46 (11), 6671 (1992).

[118] John P Perdew, Matthias Ernzerhof, and Kieron Burke, "Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations," *The Journal of chemical physics* 105 (22), 9982-9985 (1996).

[119] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg KH Madsen, Dieter Kvasnicka, and Joachim Luitz, "wien2k," *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties* 60 (1) (2001).

[120] Amina Touia, Chaima Khobzaoui, Maroua Benkhaled, and Meriem Fodil, "Structural, Elastic, Electronic, and Magnetic Properties of XPtBi (X= Er and Ho) Using FP-LAPW Method," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 34 (7), 1865-1873 (2021).

[121] Amina Touia, Maroua Benkhaled, Chaima Khobzaoui, and Meriem Fodil, "Optical and Thermodynamic Properties of Half-Heusler Compound TaIrSn: Using Modified Becke-Johnson (mBJ)," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 34 (11), 2865-2877 (2021).

[122] P Larson, SD Mahanti, Sandrine Sportouch, and MG Kanatzidis, "Electronic structure of rare-earth nickel pnictides: Narrow-gap thermoelectric materials," *Physical Review B* 59 (24), 15660 (1999).

[123] I Karla, J Pierre, and RV Skolozdra, "Physical properties and giant magnetoresistance in RNiSb compounds," *Journal of alloys and compounds* 265 (1-2), 42-48 (1998).

[124] Wael Al-Sawai, Hsin Lin, RS Markiewicz, LA Wray, Y Xia, S-Y Xu, MZ Hasan, and A Bansil, "Topological electronic structure in half-Heusler topological insulators," *Physical Review B* 82 (12), 125208 (2010).

[125] Wolfram Koch and Max C Holthausen, "The quest for approximate exchange-correlation functionals," *A chemist's guide to density functional theory* 65 (2000).

[126] Fabien Tran and Peter Blaha, "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential," *Physical review letters* 102 (22), 226401 (2009).

[127] Zhigang Wu and Ronald E Cohen, "More accurate generalized gradient approximation for solids," *Physical Review B* 73 (23), 235116 (2006).

[128] JC Slater, "Energy band calculations by the augmented plane wave method", in *Advances in quantum chemistry* (Elsevier, 1964), Vol. 1, pp. 35-58.

- [129] James D Pack and Hendrik J Monkhorst, "" Special points for Brillouin-zone integrations"—a reply," *Physical Review B* 16 (4), 1748 (1977).
- [130] Francis Dominic Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures," *Proceedings of the National Academy of Sciences* 30 (9), 244-247 (1944).
- [131] A Ababou, F Chiker, H Khachai, R Miloua, R Khenata, R Ahmed, SH Naqib, A Bouhemadou, S Bin Omran, and F Boukabrine, "DFT-based computer simulation of the physical properties of transparent conducting oxide of delafossite-type: AgInO₂ and AgYO₂," *Physica B: Condensed Matter* 601, 412584 (2021).
- [132] Frederick Wooten, *Optical properties of solids*. (Citeseer, 1972).
- [133] A Touia, K Benyahia, I Messaoudi, and A Tekin, "Comparative Study of Structural, Electronic, Magnetic and Thermodynamic Properties of TbInZ (2)(Z= Cu, Ag, and Au)," *Acta Physica Polonica A* 141 (3) (2022).
- [134] Terry M Tritt, "Thermoelectric materials: Principles, structure, properties, and applications," (2002).
- [135] Thomas Johann Seebeck, *Magnetische polarisation der metalle und erze durch temperatur-differenz*. (W. Engelmann, 1895).
- [136] Philipp Haas, Fabien Tran, and Peter Blaha, "Erratum: Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals [*Phys. Rev. B* 79, 085104 (2009)]," *Physical Review B* 79 (20), 209902 (2009).
- [137] Laurids Schimka, Judith Harl, and Georg Kresse, "Improved hybrid functional for solids: The HSEsol functional," *The Journal of Chemical Physics* 134 (2) (2011).
- [138] Evgeny Y Tsymbal and Igor Zutic, *Spin transport and magnetism*. (CRC press, 2012).
- [117] Atsufumi Hirohata, Keisuke Yamada, Yoshinobu Nakatani, Ioan-Lucian Prejbeanu, Bernard Diény, Philipp Pirro, and Burkard Hillebrands, "Review on spintronics: Principles and device applications," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 509, 166711 (2020).

[139] Arthur Mar, "Bismuthides," Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths 36, 1-82 (2006).

[140] Seyyed Amir Abbas Emami, Ahmad Amirabadizadeh, Zahra Nourbakhsh, Seyyed Madhy Baizae, and Seyyed Mojtaba Alavi Sadr, "Study of the Structural, Electronic, Magnetic, and Optical Properties of Mn₂ZrGa Full-Heusler Alloy: First-Principles Calculations," Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 31, 127-134 (2018).

[141] N KOROZLU, K COLAKOGLU, E DELIGOZ, and G SURUCU, "The structural, elastic, electronic and optical properties of LaPdBi compound," BALKAN PHYSICS LETTERS 18 (2010).

[142] Frederick Wooten, "Optical properties of solids," American Journal of Physics 41, 939-940 (1973).

.

Abstract

The present work is a study of physical properties (structural, electronic, optical, and thermoelectric...etc.), alloys based on bismuth, and lanthanides. This will allow us to define the problem of phase stability as well as the problem of the role of electrons in this stability using the method of augmented and linearized plane waves at total potential (FP-LAPW) implemented in the Wien2k code. Materials based on bismuth and lanthanides have been intensively studied because of their numerous technological applications, especially in the fields of spintronics, optoelectronics and thermoelectric (renewable energy sources).

Keywords: DFT, FP-LAPW, electronic, optical, thermoelectric, bismuth, lanthanides.

Résumé

Le présent travail s'agit d'une étude des propriétés physiques (structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques...etc.), des alliages à base de bismuth et lanthanides. Cela nous permettra de définir la problématique de la stabilité des phases, ainsi que la problématique du rôle des électrons dans cette stabilité en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k. Les matériaux à base de bismuth et de lanthanides ont été intensivement étudiés à cause de leurs nombreuses applications technologiques, surtout dans le domaine de spintronique, optoélectronique et thermoélectrique (sources des énergies renouvelables).

Mots Clés : DFT, FP-LAPW, électroniques, optiques, thermiques, bismuth, lanthanides.

ملخص

هذا العمل عبارة عن دراسة للخصائص الفيزيائية (الهيكليّة، الإلكترونيّة والكهروحراريّة...الخ) للمركبات القائمة على البزموت واللانثانيدات. سيسمح لنا ذلك بتحديد مشكلة استقرار، وكذلك مشكلة دور الإلكترونات في هذا الاستقرار باستخدام طريقة الموجات المستوية والخطية (FP-LAPW) المطبقة في برنامج Wien2k. تمت دراسة المواد التي تعتمد على البزموت واللانثانيدات بشكل مكثف بسبب تطبيقاتها التكنولوجية العديدة، خاصة في مجال الإلكترونيات الضوئية والكهرباء الحرارية (مصادر الطاقة المتجددة).

الكلمات المفتاحية: DFT، LAPW-FP، الإلكترونيات، الضوئية، الديناميك الحرارية، البزموت، اللانثانيدات.