

N° d'ordre: 3815

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Structure de Recherche : Laboratoire de la Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires.

Discipline : Sciences de la Matière Physique.

Spécialité : Matière Condensée et Modélisation des Systèmes

Présentée et soutenue le 15/07/2023 par :

Ali EL YOUSFI

**Etude des Propriétés Electroniques, Optiques et Thermoélectriques des
Semi-conducteurs : Cas du TiO_2 Codopés (Sm, C) et Demi-Heuslers
 $TiNiSn$ et $TiPtSn$**

Devant le jury

Hamid EZ-ZAHRAOUI	PES,	Université Mohammed V-Rabat, Faculté des Sciences	Président/ Rapporteur
Abdelaziz MHIRECH	PES,	Université Mohammed V-Rabat, Faculté des Sciences	Rapporteur/ Examineur
Noureddine MASAIF	PES,	Université Ibn Tofaïl-Kenitra, Faculté des Sciences	Rapporteur/ Examineur
Abdeljalil RACHADI	PH,	Université Mohammed V-Rabat, Faculté des Sciences	Examineur
Abdelghafour EL HACHIMI	Dr,	Université de la Rioja-Espagne, Faculté des Sciences	Invité
Abdelilah BENYOUSSEF	PES,	Académie Hassan II des Sciences et Techniques- Rabat	Co-Directeur
Abdallah El KENZ	PES,	Université Mohammed V-Rabat, Faculté des Sciences	Directeur de Thèse

Année Universitaire : 2022/2023

DÉDICACE

À mes parents, pour leur amour inconditionnel, leurs sacrifices et leur enseignement précieux. Votre confiance en moi m'a motivé à poursuivre mes rêves académiques. Cette thèse est dédiée à vous deux, qui m'avez montré la voie.

À ma fille, qui a apporté de la joie et de l'inspiration à chaque étape de ce voyage. Ta innocence et ta curiosité m'ont rappelé l'importance de la recherche et de l'apprentissage. Je te dédie cette thèse en espérant que tu poursuivras tes propres rêves avec autant de détermination.

À ma femme et à mes chers frères, ainsi qu'à leurs enfants, ma source d'inspiration et de soutien constants. Sans votre amour, votre patience et votre encouragement, cette thèse n'aurait jamais vu le jour. Vous êtes mes rocs et mes muses, et je vous remercie du fond du cœur pour tout ce que vous avez fait pour moi.



REMERCIEMENTS

Le présent travail a été principalement réalisé au sein du laboratoire de la matière condensée et sciences interdisciplinaires (LaMCScI) - Unité de Recherche Labellisée CNRST - à l'université Mohammed V, faculté des sciences de Rabat.

Je suis très reconnaissant envers mon directeur de thèse, le professeur **Abdallah El KENZ** pour m'avoir accepté dans son équipe et m'avoir offert son soutien constant, sa confiance, sa patience, et son expertise scientifique tout au long de la réalisation de ce travail.

Je souhaite exprimer ma gratitude envers monsieur **Abdelilah BENYOUSSEF**, professeur d'enseignement supérieur à la faculté des sciences de Rabat et expert de l'Académie Hassan II des sciences et techniques et co-directrice de ma thèse, pour sa précieuse contribution, son expertise scientifique, et ses conseils avisés qui ont été témoins de sa grande compétence et rigueur.

Je voudrais exprimer mes remerciements les plus sincères à Monsieur **Hamid EZ-ZAHRAOUI** professeur d'enseignement supérieur à la faculté des sciences de Rabat, qui a accepté d'être le président et rapporteur de mon jury de thèse. Je tiens à lui témoigner mon profond respect pour l'honneur qu'il m'a fait.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude envers Monsieur **Abdelaziz MHIRECH**, professeur d'enseignement supérieur à la faculté des sciences de Rabat, en qualité de rapporteur et d'examineur, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et de consacrer une partie de son temps à l'analyse de mon travail.

Je remercie également Monsieur **Noureddine MASAIF**, professeur d'enseignement supérieur à la faculté des sciences de Kenitra, pour l'honneur qu'il m'a accordé en acceptant d'être rapporteur et d'examineur de cette thèse.

Je tiens également à remercier Monsieur **Abdeljalil RACHADI**, professeur d'enseignement habilité à la faculté des sciences de Rabat, pour avoir accepté de participer en tant qu'examineur dans mon jury.

J'aimerais également remercier Monsieur **Abdel Ghafour EL HACHIMI**, docteur à la Faculté des Sciences et technologies de la Rioja-Espagne, pour sa participation à l'évaluation de mon travail en tant qu'invité pour cette thèse.

Je tenais à vous exprimer ma profonde gratitude, Docteur BOUDA Hicham, pour votre précieuse aide tout au long de ma préparation de thèse. Votre soutien inestimable, vos conseils avisés et votre expertise ont joué un rôle essentiel dans la réussite de mon travail de recherche.

Enfin, un grand merci à tous mes collègues pour la bonne humeur et l'ambiance agréable qu'ils ont su créer au laboratoire, à mes amis en particulier Docteur Moad MAHBOUB pour leur soutien moral continu qu'ils m'ont témoigné et pour avoir toujours cru en moi, et particulièrement à ma famille pour son soutien inconditionnel dans tout ce que j'ai pu entreprendre dans ma vie

RÉSUMÉ

Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec les approximations du gradient généralisé (GGA) et du potentiel de Becke et Johnson modifié (TB-mBJ) pour analyser les propriétés de TiO_2 , TiNiSn et TiPtSn . Nous avons constaté que l'approximation TB-mBJ améliore la bande interdite et les propriétés électroniques de TiO_2 dopé au Sm et co-dopé, se rapprochant des valeurs expérimentales. De plus, ces composés dopés se sont révélés magnétiques et stables dans l'état ferromagnétique. L'incorporation d'impuretés a réduit les bandes interdites, amélioré les spectres d'absorption dans la lumière visible et la conductivité optique, faisant du TiO_2 co-dopé (Sm, C) un candidat prometteur pour les applications photovoltaïques avec une bande interdite de 1,61 eV. Concernant les alliages demi-Heusler TiNiSn et TiPtSn , diverses fonctionnelles (GGA, GGA+U et mBJ) ont été employées, montrant que ces matériaux sont stables avec des bandes interdites pseudo-directes de 0,84 eV et 0,113 eV respectivement. Ils ont également présenté un potentiel élevé pour les applications thermoélectriques, avec des facteurs de mérite zT de 0,73 à 750 K pour TiNiSn et 0,66 pour TiPtSn . En somme, ces résultats suggèrent que ces alliages demi-Heusler sont prometteurs pour les applications optoélectroniques et thermoélectriques.

Mots clés: DFT, Propriétés électroniques, Optiques, Thermoélectriques, TiO_2 rutile, Demi-Heusler TiNiSn et TiPtSn .

ABSTRACT

In this study, we used the Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method within the framework of Density Functional Theory (DFT) with the Generalized Gradient Approximation (GGA) and the modified Becke and Johnson potential (TB-mBJ) approximations to analyze the properties of TiO₂, TiNiSn, and TiPtSn. We found that the TB-mBJ approximation improved the band gap and electronic properties of Sm-doped and co-doped TiO₂, approaching experimental values. Additionally, these doped compounds were found to be magnetic and stable in the ferromagnetic state. The incorporation of impurities reduced band gaps, improved absorption spectra in the visible light range, and optical conductivity, making TiO₂ co-doped with Sm and C a promising candidate for photovoltaic applications with a band gap of 1.61 eV. Regarding the half-Heusler alloys TiNiSn and TiPtSn, various functionals (GGA, GGA+U, and mBJ) were employed, showing that these materials are stable with pseudo-direct band gaps of 0.84 eV and 0.113 eV, respectively. They also exhibited high potential for thermoelectric applications, with thermoelectric figure of merit (zT) values of 0.73 at 750 K for TiNiSn and 0.66 for TiPtSn. In summary, these results suggest that these half-Heusler alloys are promising for optoelectronic and thermoelectric applications.

Key words: DFT, Electronic proprieties, Optical, Thermoelectric properties, TiO₂ rutile, Half-Heusler TiNiSn and TiPtSn.

LISTE DES PUBLICATIONS

1. **A. El Yousfi**, H. Bouda, A. G. El Hachimi, M. A. Arshad, A. El Kenz & A. Benyoussef (2023) First-principles calculations to investigate optical and electrical properties of the half-Heusler materials TiXSn ($X = \text{Ni, Pt}$), *Molecular Simulation*, 49:8, 778-791, DOI: 10.1080/08927022.2023.2193644.
2. **A. El Yousfi**, H. Bouda, A.G. El Hachimi, M. A. Arshad, A. El Kenz & A. Benyoussef. Enhanced optical absorption of rutile TiO_2 through (Sm, C) codoping: a first-principles study. *Opt Quant Electron* 53, 95 (2021), DOI:10.1007/s11082-021-02735-z
3. **A. El Yousfi**, H. Bouda, , M. L. Ould Ne, A. G. El Hachimi, J. Mabrouki, A. El Kenz, & A. Benyoussef, (2022). Theoretical Study of Thermoelectric Transport Properties of Dicalcium Silicide and Dicalcium Germanide Compounds. In *IoT and Smart Devices for Sustainable Environment* (pp. 43-52). Cham: Springer International Publishing.
4. S. S. Ahmed, L. Bahmad, **A. El Yousfi**, A. Benyoussef, A. El Kenz, & A. G. El Hachimi, (2018). Mixed spin-1 and spin-3/2 Blume-Emery-Griffiths model with external field on a honeycomb lattice. *Superlattices and Microstructures*, 123, 1-11, DOI: 10.1007/s11082-021-02735-z.
5. A. G.El Hachimi, M. L. Ould Ne, **A. El Yousfi** , A. Benyoussef & A. El Kenz (2019). Enhancing optical absorption in visible light of ZnO co-doped with europium and promethium by first-principles study through modified Becke and Johnson potential scheme. *Journal of Rare Earths*, 37(4), 416-421.



LISTE DES ABREVIATIONS

PV	Photovoltaïques.
E	Énergie.
H	Constante de Plank.
c	Célérité de la lumière.
n	Indice de réfraction.
R	Indice de réfraction.
K	Vecteur d'onde.
eV	Electron volt.
μ	Mobilité.
K	Constante de Boltzmann.
T	Température.
Q	Charge électronique.
cm	Centimètre.
J	Joule.
V	Volt.
E_g	Énergie de gap.
BV	Bande de valence.
BC	Bande de conduction.
DFT	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.
SCF	Auto-Cohérente.
LDA	Approximation de la Densité Locale
LSDA	Approximation de la Densité de Spin Locale.
GGA	Approximation du Gradient Généralisé.
GGA-PBE	Approximation du Gradient Généralisé de Perdew, Burk et Ernzerhof.
TB-mBJ	Potentiel de Tran et Blaha et Becke Johnson modifié.
APW	Ondes Planes Augmentées.
HSE	Heyd, Scuseria et Ernzerhof
IBZ	Zone de Brillouin Irréductible.
E_{xc}	Énergie d'échange.

LAPW	Ondes Planes Augmentées Linéarisées.
FP-LAPW	Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total.
DOS	Densités des Etats.
TDOS/PDOS	Densité d'états totale / partielle.
V	Volume de la maille.
E₀	Énergie de la maille à l'équilibre.
B₀	Module de compression à l'équilibre.
B₀'	Dérivée première du module de compression à l'équilibre par apport à la pression.
CBM	Minimum de la bande de valence.
VBM	Maximum de la bande de conduction.
$\epsilon(\omega)$	Fonction diélectrique.
$\epsilon_1(\omega)$	Fonction diélectrique complexe.
$\epsilon_2(\omega)$	Partie réelle de la fonction diélectrique.
$\alpha(\omega)$	Coefficient d'absorption.
K(ω)	Coefficient d'extinction
R(ω)	Coefficient de réflexion.
E_f	Énergie de Fermi.
ZT	Facteur de mérite.
HSE	Heyd, Scuseria et Ernzerhof
LCAO	Combinaison linéaire des orbitales atomiques
PW	Ondes planes
MT	Muffin-Tin
RE	Terre rare
NM	Atome non métallique
R_{MT}	Rayon du muffin-tin

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. La structure de bande des matériaux.

Figure I.2. La conductivité électrique de quelques types de matériaux à température ambiante.

Figure I.3. La dualité de la conductivité électrique dans les semi-conducteurs

Figure I.4. Le bilan électronique pour un semi-conducteur intrinsèque. **a.** Diagramme des bandes d'énergie **b.** Densités d'états énergétiques **c.** Distributions de Fermi-Dirac **d.** Densités énergétiques de porteurs (les densités de porteurs n et p)

Figure I.5. Les semi-conducteurs extrinsèques type N

Figure I.6. Les semi-conducteurs extrinsèques type P

Figure I.7. Le bilan électronique pour un semi-conducteur extrinsèque **a.** Diagramme des bandes d'énergie **b.** Densités d'états énergétiques **c.** Distributions de Fermi-Dirac **d.** Densités énergétiques de porteurs (les densités de porteurs n et p)

Figure I.8. Les propriétés optiques des semi-conducteurs et leurs applications

Figure I.9. Le principe de la photoconduction dans les semi-conducteurs

Figure I.10. Les diodes électroluminescentes et leurs symboles électroniques.

Figure I.11. L'utilisation des OLEDs dans la construction des écrans.

Figure I.12. Principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque

Figure I.13. Spectre de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO_2 de $1,14\mu\text{m}$ d'épaisseur

Figure I.14. Schéma des différentes étapes de calcul du constant diélectrique complexe avec le logiciel WIEN2K. En encadré les différentes routines du programme et à droite la formule utilisée

Figure I.15. Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck

Figure I.16. Schéma illustrative sur l'effet Peltier

Figure I.17. Effet Thomson pour (a) absorption de la chaleur, (b) dégagement de chaleur

Figure I.18. Schéma descriptif de l'effet Seebeck

Figure I.19. Rendement thermoélectrique en fonction de la différence de température paramétrée par le facteur de mérite

Figure I.20. Coefficient α , ρ , K et Z en fonction de la concentration de porteurs à température ambiante

Figure I.21. Principe de fonctionnement d'un thermocouple. $T_1 \neq T_2$ (l'une est prise comme référence et l'autre portée à la température à mesurer)

Figure I.22. Module d'un générateur thermoélectrique, les thermocouples sont connectés en série électriquement et en parallèle thermiquement

Figure II.1. Schéma de la résolution auto-cohérent des équations de Kohn et Sham

Figure II.2. Potentiel «Muffin-Tin».

Figure III.1. (a) Structure géométrique de $\text{Ti}_{23}\text{SmCO}_{47}$, (b) Structure dans le plan YZ, (c) Structure géométrique de $\text{Ti}_{23}\text{SmCO}_{48}$ et (d) Structure dans le plan YZ. Ces structures ont été générées à l'aide de Kokalj (1999)

Figure III.2. Structure de bande du cristal de TiO_2 non dopé (cas pur)

Figure III.3. TDOS du Cristal de TiO_2 non dopé (cas pur)

Figure III.4. (a) DOS partielle de 3d-Ti, orbitales O-2p correspondant aux lignes roses et bleues, respectivement, (b) DOS partielle de 4s-Ti, orbitales O-2s correspondant aux lignes roses et bleues, respectivement.

Figure III.5 DOS totales et partielles du spin polarisé du TiO_2 Co-dopés par au Sm et C, le calcul est effectué avec l'approximation TB-Mbj

Figure III.6. DOS totales et partielles du spin polarisé du TiO_2 dopés par au Sm, le calcul est effectué avec l'approximation TB-Mbj

Figure III.7. Coefficient d'absorption pour TiO_2 non dopé, Sm et TiO_2 co-dopé (Sm, C)

Figure III.8. Réflectivité pour le TiO_2 non dopé, le TiO_2 dopé au Sm et le TiO_2 co-dopé (Sm, C).

Figure III.9 Conductivité optique pour le TiO_2 non dopé, le TiO_2 dopé au Sm et le TiO_2 co-dopé (Sm, C)

Figure III.10 Tracé de $T_{\text{auc}} (ah\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ pour l'estimation de la bande interdite optique du TiO_2 pur, du Sm et du TiO_2 codopés (Sm, C)

Figure IV.1. La structure cristalline de TiPtSn (a) et TiNiSn (b) (les structures ont été générées par Xcrysden.

Figure IV.2. Variation de l'énergie totale en fonction de TiPtSn (a) et TiNiSn (b).

Figure IV.3. Le spectre de phonons calculé de (a) TiNiSn et (b) TiPtSn .

Figure IV. 4. Densité totale d'états (TDOS) et structure de bande de (a) TiNiSn et (b) TiPtSn calculées dans l'approximation TB-mBJ.

Figure IV. 5. Densité partielle d'états (PDOS) de TiNiSn (a-c) et TiPtSn (d-f).

Figure IV.6. Les parties réelle et imaginaire (b) de la fonction diélectrique pour TiNiSn (ligne bleue) et TiSnPt (ligne orange).

Figure IV.7 : Le graphique d'absorption de TiNiSn (ligne bleue) et TiPtSn (ligne orange).

Figure IV.8. (a) L'indice de réfraction et (b) le coefficient d'extinction de TiNiSn (ligne bleue) et TiPtSn (ligne orange).

Figure IV.9. (a) Réflectivité et (b) transmission en fonction de l'énergie pour TiNiSn et TiPtSn.

Figure IV.10. Conductivité électrique en fonction du potentiel chimique de (a) TiNiSn et (b) TiPtSn à 300, 500 et 750 K.

Figure IV.11. Conductivité thermique en fonction du potentiel chimique de (a) TiNiSn et (b) TiPtSn à différentes températures 300, 500 et 750 K.

Figure IV.12. Coefficient Seebeck de (a) TiNiSn et (b) TiPtSn.

Figure IV.13. Facteur de puissance (PF) en fonction du potentiel chimique à 300, 500 et 750 K pour (a) TiNiSn et (b) TiPtSn.

Figure IV.14. Le facteur de mérite (ZT) de (a) TiNiSn et (b) TiPtSn.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliage Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

Tableau 2. Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b.

Tableau III.1. Moment magnétique total et partiel, bandes interdites électroniques et optiques pour le TiO_2 non dopé, le TiO_2 dopé au Sm et le TiO_2 co-dopé (Sm, C).

Tableau IV.1. Tableau 1. La constante de réseau d'équilibre $a(\text{\AA})$, module de masse B (GPa) et sa dérivée de pression B' de TiNiSn et TiPtSn .

Tableau IV.2. Bandes interdites énergétiques obtenues, fonction diélectrique statique $\epsilon(0)$ et indice de réfraction $n(0)$ de TiNiSn et TiPtSn en utilisant différentes techniques.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	I
REMERCIEMENT.....	II
RÉSUMÉ.....	III
ABSTRACT.....	IV
LISTE DES PUBLICATIONS.....	V
LISTE DES ABREVIATIONS.....	VI
LISTE DES FIGURES.....	VIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XI
TABLE DES MATIÈRES.....	XII
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Propriétés optiques et thermoélectriques.....	5
I.A. Propriétés électroniques et optiques des matériaux.....	6
1. Classification des matériaux selon la théorie de bande.....	6
1.1. Théorie de bande.....	6
1.2. Classification des matériaux selon la théorie de bande.....	6
1.3. Semi-conducteurs.....	7
1.3.1. Les propriétés électriques des semi-conducteurs.....	7
1.3.2. Notion d'électrons - trous dans les semi-conducteurs.....	8
1.3.3. Différents types de semi-conducteurs.....	9
1.3.4. Les propriétés optiques des semi-conducteurs.....	13
1.3.5. Quelques applications des propriétés des semi-conducteurs.....	13
2. Cellules photovoltaïques.....	17
2.1. Les différents types de cellule photovoltaïque.....	17
2.1.1. Cellule en silicium monocristalline.....	17
2.1.2. Cellule en silicium polycristalline.....	18
2.1.3. Cellule en silicium amorphes en couche mince.....	19
2.1.4. Cellule sans silicium en couche mince CIS.....	20
2.1.5. Cellule multi-jonction.....	21
2.1.6. Cellules photovoltaïques organiques.....	22
3. Oxydes transparent conducteurs.....	22

3.1.	Définition d'un matériau TCO.....	23
3.2.	Les propriétés des TCO.....	23
3.2.1.	Les propriétés optiques	23
3.2.2.	Les propriétés électriques.....	24
3.3.	Différents types de TCO.....	25
3.3.1.	Différents types de défauts dans les TCO.....	25
3.3.2.	Applications des TCOs dans les cellules photovoltaïques.....	26
4.	Cadre théorique.....	26
4.1.	Constante diélectrique complexe.....	26
4.2.	Méthode Tauc pour estimer la bande interdite optique.....	28
4.3.	Détermination de ϵ par WIEN2K.....	29
I.B.	Propriétés thermoélectriques.....	31
1.	Les effets thermoélectriques.....	31
1.1.	L'effet Seebeck.....	31
1.2.	L'effet Peltier	32
1.3.	L'effet Thomson.....	32
2.	Coefficients thermoélectriques.....	33
3.	Facteur de mérite.....	35
4.	Formalisme mathématique pour la détermination des propriétés thermoélectriques.....	38
5.	Quelques applications de la thermoélectricité.....	39
5.1.	Générateurs Thermoélectriques.....	39
5.1.1.	Le Thermocouple.....	39
5.1.2.	Les GTE à deux types d'éléments thermoélectriques (GTE classiques).....	40
Chapitre II : Méthode de simulation ab initio.....		41
II.	Approche ab initio.....	42
II.1.	Introduction.....	42
II.2.	Equation de Schrödinger.....	42
II.3.	L'approximation de Born-Oppenheimer (approximation adiabatique).....	43
II.4.	L'approximation de Hartree (Approximation des électrons libres).....	44
II.5.	L'approximation de Hartree-Fock.....	44
II. 6.	Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	45
II.6.1.	Densité électronique.....	45
II.6.2.	Théorèmes et équations de Hohenberg et Kohn.....	46
II. 6. 3.	Équations de Kohn et Sham.....	47

II. 6. 4. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	49
II.6.5. Approximations d'échange -corrélation dans la DFT.....	50
II.6.5.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	51
II.6.5.2. Amélioration de la LDA : Approche GW.....	51
II.6.5.3. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	52
II.6.5.4. Approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation de spin.....	53
II.6.5.5. Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ.....	53
II.6.5.6. L'approximation du Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) ou fonctionnelles hybrides.....	54
II.6.5.7. Introduction à la méthode Linéaire des Ondes Planes Augmentées (LAPW).....	55
II.6.5.8. Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	55
II.6.5.9. Théorie de transport.....	57
Chapitre III : Dopage et Co-dopage par (Sm, C) du TiO₂: Etude des Premiers	
Principes	59
III.1. Introduction.....	60
III.2. La structure cristalline des composés TiO ₂	61
III.3. Détails des calculs.....	61
III.4. Propriétés électroniques des composés TiO ₂ pur.....	62
III.4.1. La structure de bandes de TiO ₂ Pur.....	62
III.4.2. Densités d'états totales de TiO ₂ Pur.....	63
III.4.3. Densités d'états partielles de TiO ₂ Pur.....	64
III.5. Propriétés électroniques des composés TiO ₂ dopé au Sm et Co-dopés au (Sm, C).....	65
III.5.1. Densités d'états totales et partielles des composés TiO ₂ Co-dopés au (Sm, C).....	65
III.5.2. Densités d'états totales et partielles des composés TiO ₂ dopé par Sm.....	66
III.6. Propriétés Optiques des TiO ₂ dopé au Sm et Co-dopé au (Sm, C).....	68
III.6.1. Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$	68
III.6.2. La réflectivité $R(\omega)$	70
III.6.3. La conductivité optique.....	71
III.6.4. Spectres d'absorption optique.....	71
III.7. Conclusion.....	73
Chapitre IV: Etude des propriétés optiques et thermoélectriques des matériaux demi-Heusler TiXSn (X= Ni, Pt) par DFT	
	74

IV.1 Introduction	75
IV.2. Détails des calculs.....	75
IV.3 Propriétés structurales, élastiques et phonon.....	77
IV.4 Propriétés électroniques.....	79
IV.5. Propriétés optiques.....	82
IV.6. Propriétés thermoélectriques.....	87
IV.7. Conclusion.....	91
Conclusion générale et perspectives.....	92
Références.....	95

Introduction générale

Dernièrement, tout développement technologique a une relation étroite avec l'avancement et le progrès des matériaux. Maintenant on peut bien maîtriser et expliquer les résultats expérimentaux et prédire les propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore été conçues, grâce à la conception des matériaux par ordinateur, qui représente le facteur majeur du développement dans la théorie électronique.

Comme on peut réaliser et fabriquer des nouveaux matériaux grâce à la maîtrise et le contrôle qu'on peut effectuer, en commençant par les modèles théoriques qui sont la base principale pour bien expliquer les observations expérimentales ; et surtout d'effectuer des modélisations où (des expériences virtuelles) qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum.

Les premières méthodes quantiques développées dans ce but, sont celles de Hartree et Hartree Fock. Moyennement certaines approximations, on transforme la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équation que l'on peut résoudre numériquement. Cependant, Ces méthodes présentent deux inconvénients : elles nécessitent un calcul énorme pour un solide, et surtout, elles omettent les corrélations électroniques qui sont la principale caractéristique des comportements quantiques des électrons. Ces problèmes ont pu être contournées avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) ou l'équation de Schrödinger et remplacé par une autre équivalente, mais ayant pour seule variable la densité électronique. Parmi les méthodes ab-initio les plus connues et les plus utilisables, on mentionne aussi la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP_LAPW) utilisé pour le calcul des propriétés physiques de matériaux. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. Le fait qu'elle traite un grand nombre d'atomes lui permet d'être la plus puissante et représente aussi l'avantage le plus remarquable

Récemment, plusieurs types de matériaux ont été révélés beaucoup d'intérêt dans la communauté des sciences des matériaux parmi ces matériaux : le composé TiO_2 qui appartient au groupe IV dans le tableau périodique. Il est considéré comme le matériau le plus utilisé comme couche mince pour les cellules solaires. Il a été découvert en 1821, il a été considéré comme l'un des produits chimiques les plus importants dans l'industrie inorganique [1]. Sa production commerciale a commencé autour de 1916 avec une croissance exponentielle de la

recherche a été remarquée dans ce domaine. Le dioxyde de titane ne se produit pas dans la nature mais il est dérivé d'ilménite ou leucoxène minéral. Il a été aussi identifié dans le sable noir de Menacchan Valley à Cornwall. Le chimiste allemand M. H. Klaproth découvre l'élément sous forme de TiO_2 , avec une structure rutile [2]. Il appartient au groupe 4 du tableau périodique, il indique une valence caractéristique de 4 (TiO_2), mais aussi on trouve le di (TiO_2) et (Ti_2O_3) trivalents ont été rapportés dans certains composés. Le dioxyde de titane également connu sous le nom titania et aussi utilisé comme colorant blanc et qui est largement utilisé [3] en raison de sa brillance et son indice de réfraction élevé. En 1972, Fujishima et Honda ont découvert la division photocatalytique de l'eau sur les électrodes de TiO_2 et depuis ce temps, il a été fortement étudié comme un matériau photocatalytique et photo-électrochimique. Il est également un matériau semi-conducteur photocatalytique et en raison de ses propriétés favorable telles que la non-toxicité, l'inertie chimique, la stabilité sur une large gamme de pH sous des conditions d'irradiation [4]. Les poudres microcristallines TiO_2 sont aussi largement employées dans le domaine de la catalyse hétérogène en tant que composant actif ainsi comme support de catalyseur. En ces derniers temps, l'utilisation de l'oxyde de titane a été étendue à des applications médicales telles que dans une valve cardiaque artificielle et dans les implantations dentaires [5]. Ces applications dépendent non seulement des propriétés de TiO_2 lui-même, mais aussi sur des modifications cristallines de TiO_2 . Certaines caractéristiques bien connues de TiO_2 sont :

- ✓ Il est insoluble dans l'eau ainsi que dans les acides
- ✓ Il montre une résistivité à haute température ambiante, avec une résistivité spécifique de 9500 Ohm.
- ✓ Le point de fusion est de 1610 ° C et le point d'ébullition est de 3000 ° C.
- ✓ Il montre une température paramagnétique dans la courbe de la susceptibilité.

La figure 1.1 présente les applications de TiO_2 dans divers domaines.

Depuis la découverte de la demi-métallicité ferromagnétique des alliages Heusler, ces derniers sont devenus un domaine d'intérêt de la recherche pour les applications de l'électronique de spin [6]. Le terme alliage Heusler est attribué à un groupe de composés qui contient à peu près 3000 composés identifiés. Ces composés remarquables ont été découverts la première fois par Fritz Heusler en 1903 tandis qu'il travaillait sur le ferromagnétisme de l'alliage Cu_2MnAl [5]. Grâce à un large éventail de propriétés, ces composés peuvent avoir le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres.

Ils se divisent en trois groupes : les demi-Heusler avec une formule chimique XYZ et les alliages Heusler complets avec une composition X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transitions et Z est un élément des groupes III à V et un autre groupe qui s'appelle Heusler quaternaire de formule $XX'YZ$.

En général, les alliages Half-Heusler XYZ peuvent être compris comme des composés constituant de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique, par exemples, $LiAlZ$ ($X=Li$, $Y=Al$, $Z=Si$, Ge), $LiMgN$, $LiZnN$, $ZrNiSi$, $LuAuSn$, $NdNiSb$, $VCoSb$, $MnNiSb$, $InGaN$, $TiNiSn$, $TiCoSb$, $MgAgAs$...etc.

Les alliages Half-Heusler XYZ cristallisent dans une structure cubique non-Centro symétrique qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau. Ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseau cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [6]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b ($1/2$, $1/2$, $1/2$), et 4c ($1/4$, $1/4$, $1/4$).

C'est dans ce contexte que s'inscrit le présent travail, il permettra d'étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques, thermoélectriques et optiques de ces composées en se basant sur la méthode FP-LAPW implémenté dans le code WIEN2K.

Cette thèse s'articule en quatre chapitres. Dans le premier chapitre, nous présentons d'une façon générale les propriétés optiques et thermoélectriques, le second chapitre est destiné au fondement de la théorie DFT, l'approximation de la densité locale LDA, GGA et de Becke Johnson modifié (mBJ). Aussi, nous expliquons le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW. Dans le troisième chapitre, nous présentons les principaux résultats obtenus tels que les propriétés structurales, les propriétés électroniques (structure de bande et la densité d'états électroniques) et les propriétés optiques (constantes diélectriques, la réflectivité et l'indice de réfraction) du TiO_2 dans la phase Rutile. Le dernier chapitre est consacré à étudier les propriétés des deux matériaux type demi-Heusler telles que : électroniques, optiques et thermoélectriques. Et finalement une conclusion générale et perspective sera présentée pour clôturer ce travail.

Chapitre I : Propriétés Optiques et Thermoélectriques

I.A. Propriétés électroniques et optiques des matériaux

La performance des systèmes est souvent limitée par les propriétés des matériaux qui les composent. Afin de comprendre ces propriétés, il est essentiel de comprendre les structures élémentaires des matériaux à l'échelle atomique. En effet, les propriétés macroscopiques des matériaux sont étroitement liées à ces structures élémentaires.

1. Classification des matériaux selon la théorie de bande. (semi-conducteurs, isolant et conducteurs)

1.1. Théorie de bande

En physique de la matière condensée, la théorie des bandes décrit les niveaux d'énergie permis pour les électrons se déplaçant dans un solide cristallin. Les électrons ne peuvent occuper que des niveaux d'énergie spécifiques, formant ainsi des bandes d'énergie permises et des bandes d'énergie interdites. Cette modélisation est souvent utilisée pour décrire la structure de bande d'un matériau.

1.2. Classification des matériaux selon la théorie de bande

❖ Un conducteur :

À la température ambiante, les électrons occupent des états d'énergie disponibles jusqu'au niveau de Fermi. Si un champ électrique est appliqué, les électrons peuvent acquérir de l'énergie et le matériau peut devenir conducteur.

❖ Isolant :

Lorsque le niveau de Fermi se trouve dans la bande interdite d'un matériau, cette dernière est suffisamment large pour que les électrons de basse énergie ne puissent pas la franchir, même sous l'effet d'un champ électrique appliqué. Par conséquent, l'énergie des électrons ne peut pas être augmentée et le matériau est considéré comme isolant.

❖ Un semi-conducteur :

Pour les semi-conducteurs, le gap énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction est intermédiaire, d'environ 1eV. Lorsque la température augmente, certains électrons de la bande de valence acquièrent suffisamment d'énergie pour passer à la bande de

conduction, laissant derrière eux un trou dans la bande de valence. Dans ce cas, le niveau de Fermi est situé entre la bande de valence et la bande de conduction.

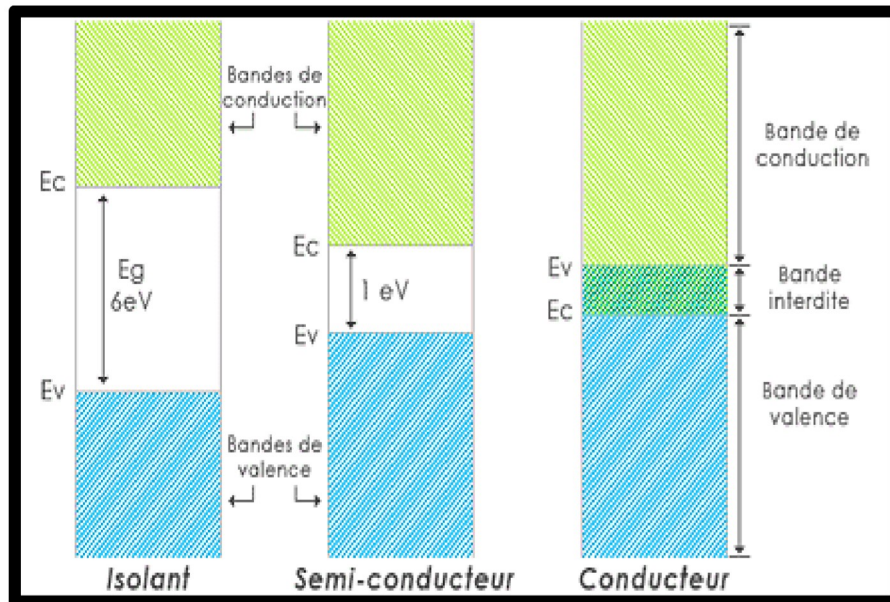


Figure I.1. La structure de bande des matériaux.

1.3.Semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux qui présentent des propriétés physico-chimiques spécifiques et suivent des lois bien définies. Ils sont utilisés dans la fabrication de composants et de dispositifs qui dépendent étroitement de leurs propriétés, notamment en électronique.

1.3.1. Les propriétés électriques des semi-conducteurs

Les semi-conducteurs se situent entre les métaux et les isolants en termes de conductivité électrique. À température ambiante, leur conductivité est limitée, semblable à celle des isolants à température nulle. Toutefois, leur conductivité peut être ajustée en modifiant la température ou en ajoutant des impuretés pour les "doper". Cette méthode permet de modifier leurs propriétés électriques [7].

Les propriétés électriques des semi-conducteurs peuvent être altérées en modifiant des facteurs tels que la température ou en ajoutant des impuretés pour les dopants. Cette capacité à modifier

leur conductivité électrique en fonction de divers facteurs en fait des matériaux de choix pour de nombreuses applications en électronique.

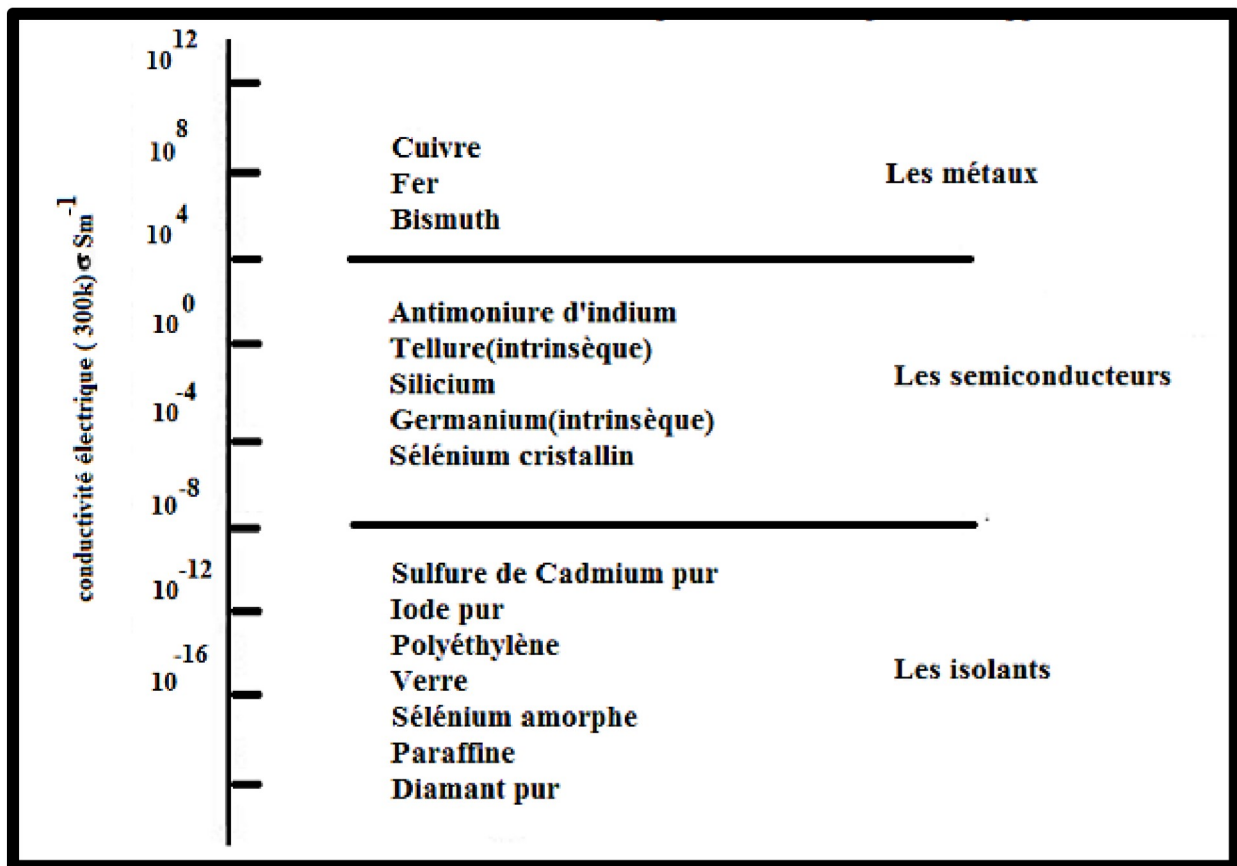


Figure I.2. La conductivité électrique de quelques types de matériaux à température ambiante.

1.3.2. Notion d'électrons - trous dans les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs contiennent des porteurs de charge intrinsèques qui sont des électrons (à charge négative) ou des trous (à charge positive). Le nombre de porteurs de chaque type, représenté par n_i et p_i , dépend de la température. Pour que le matériau reste électriquement neutre, il faut que n_i soit égal à p_i , comme illustré dans la Figure ci-dessous [8].

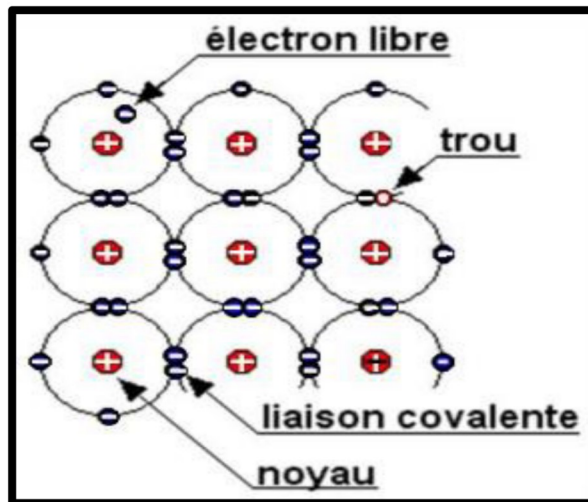


Figure I.3. La dualité de la conductivité électrique dans les semi-conducteurs

Étant donné que le nombre de porteurs libres intrinsèques dans un semi-conducteur est très faible par rapport au nombre total d'atomes dans le cristal, sa conductivité intrinsèque est considérée comme étant faible. Cependant, modifier le nombre d'électrons ou de trous peut avoir un impact significatif sur les propriétés électriques des semi-conducteurs.

1.3.3. Différents types de semi-conducteurs

1.3.3.1. Semi-conducteurs intrinsèques

Les semi-conducteurs intrinsèques sont des matériaux de grande pureté, cristallisés avec une grande régularité dans leur réseau atomique et une faible concentration d'impuretés (moins d'un atome d'impureté pour chaque 10^{13} atome du matériau semi-conducteur). À très basse température, leur comportement est similaire à celui des isolants, tandis que leur conductivité augmente avec la température. La Figure I.4 ci-dessous résume la structure de bande et la répartition des charges dans les semi-conducteurs intrinsèques [9].

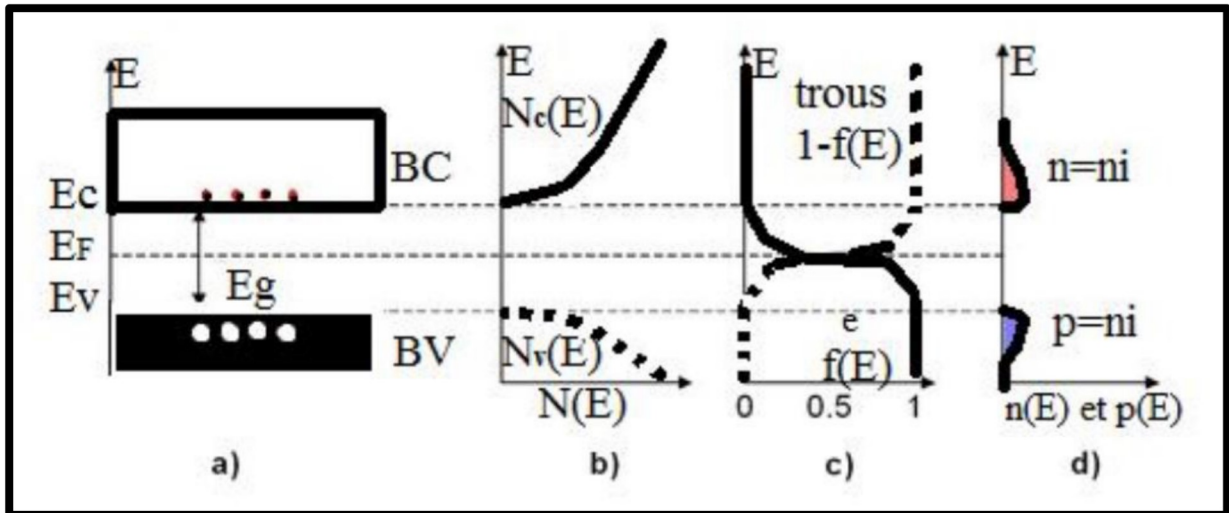


Figure I.4. Le bilan électronique pour un semi-conducteur intrinsèque. **a.** Diagramme des bandes d'énergie **b.** Densités d'états énergétiques **c.** Distributions de Fermi-Dirac **d.** Densités énergétiques de porteurs (les densités de porteurs n et p)

1.3.3.2. Semi-conducteurs extrinsèques

Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé intentionnellement avec des impuretés spécifiques. Malgré le dopage, le taux de pureté initial du matériau reste nettement supérieur à celui des impuretés. Cette technique permet de conférer au matériau des propriétés électriques adaptées à diverses applications électroniques (diodes, transistors, etc.) et optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc.).

◆ Semi-conducteurs extrinsèques dopés N

Lorsqu'on dope un cristal avec des atomes pentavalents comme le phosphore P ou l'arsenic As (dopage N), certaines liaisons se brisent pour permettre à ces atomes supplémentaires d'occuper des positions dans la structure cristalline. Ces atomes ont cinq électrons de valence, ce qui leur permet de remplir les liaisons restantes tout en laissant un électron supplémentaire, peu fortement lié au noyau ($E = 0,01$ eV), disponible dans le cristal pour se déplacer aisément dans la bande de conduction.

Après que les électrons excédentaires des atomes pentavalents ou donneurs aient été libérés dans la bande de conduction, ces atomes deviennent des ions positifs [10].

La présence d'électrons excédentaires dans la bande de conduction, dus à l'introduction d'atomes pentavalents tels que le phosphore P ou l'arsenic As (dopage N) dans un cristal,

augmente significativement la conductivité du matériau dopé. Les électrons en excès deviennent majoritaires et sont représentés comme tels dans la Figure I.5 ci-dessous.

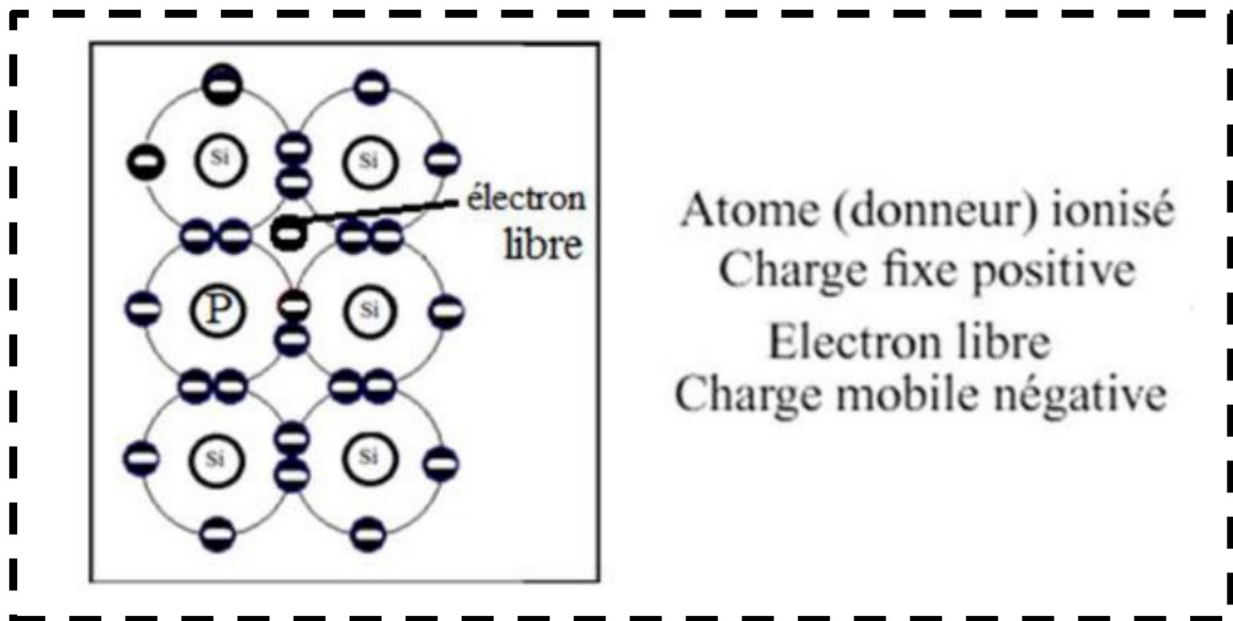


Figure I.5. Les semi-conducteurs extrinsèques type N

◆ Semi-conducteurs extrinsèques dopés P

Dans le cas du dopage de type P, on introduit des atomes trivalents tels que le gallium Ga, l'indium In, le bore B ou l'aluminium Al. Cela signifie que l'impureté a un électron de valence de moins que les atomes de silicium voisins, nécessaires pour maintenir les quatre liaisons.

Un faible apport d'énergie (0.05eV) suffit pour qu'un électron d'un silicium voisin soit capté par l'impureté : il y a formation d'un trou peu lié et donc mobile.

Les atomes trivalents, également appelés accepteurs, acquièrent un électron pour former des ions négatifs. Étant donné les niveaux de dopage, le nombre de trous créés dans le cristal dopé est beaucoup plus élevé que le nombre de porteurs intrinsèques dans le cristal pur.

Le dopage avec des atomes trivalents tels que le gallium Ga, l'indium In, le bore B ou l'aluminium Al permet de créer des ions négatifs par capture d'un électron, laissant ainsi un trou dans la bande de valence. Étant donné le taux de dopage, le nombre de trous est nettement plus élevé que celui des porteurs intrinsèques du cristal pur, ce qui conduit à une augmentation de la conduction extrinsèque de type P (positive) assurée par les trous devenus majoritaires. Ce phénomène est clairement expliqué dans la Figure I.6 ci-dessous.

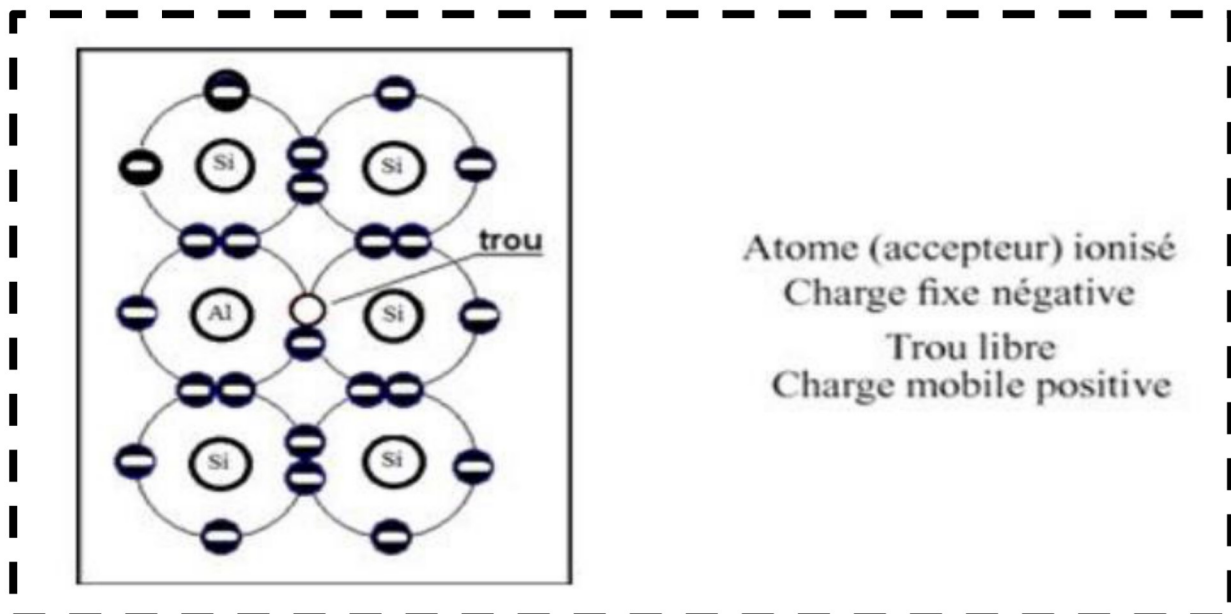


Figure I.6. Les semi-conducteurs extrinsèques type P

Un bilan général du point de vu structure de bande, distribution des charges des deux types des semi-conducteurs est illustrée à titre indicatif et à titre comparatif.

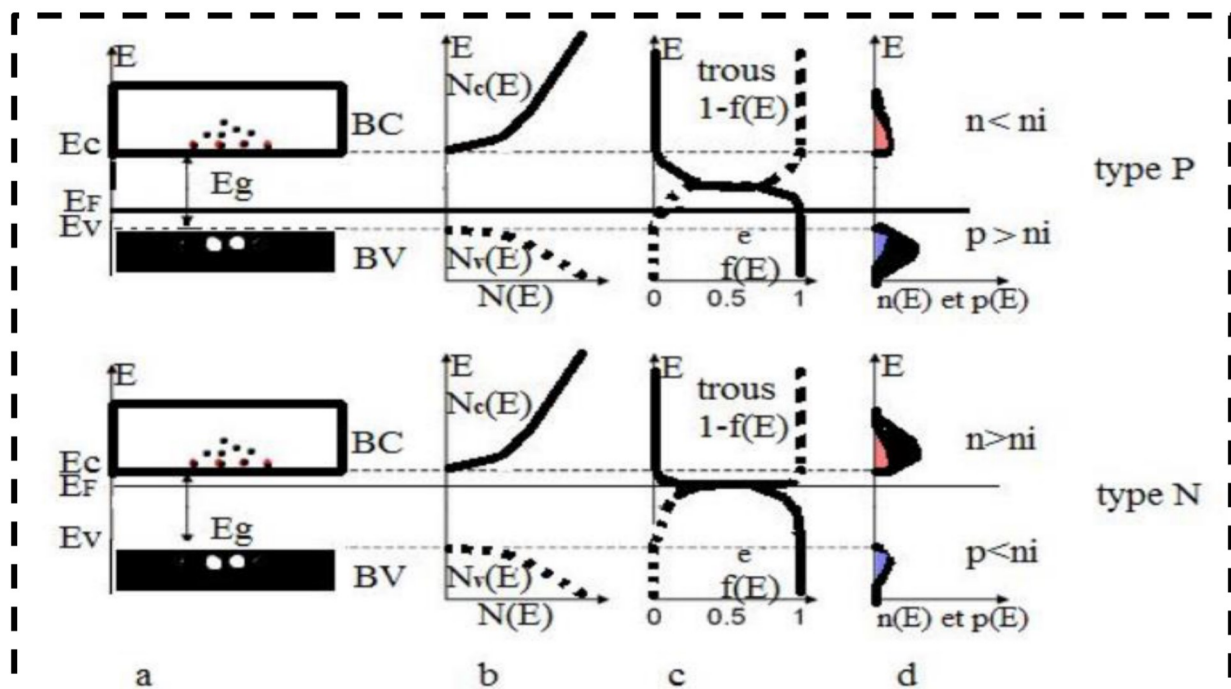


Figure I.7. Le bilan électronique pour un semi-conducteur extrinsèque **a.** Diagramme des bandes d'énergie **b.** Densités d'états énergétiques **c.** Distributions de Fermi-Dirac **d.** Densités énergétiques de porteurs (les densités de porteurs n et p)

1.3.4. Les propriétés optiques des semi-conducteurs

On peut aborder l'étude des propriétés optiques des semi-conducteurs selon deux perspectives distinctes :

- ✓ Soit on cherche à analyser l'interaction entre le matériau semi-conducteur et le rayonnement électromagnétique, ce qui inclut l'absorption sélective donnant une couleur au matériau, la réflexion de la lumière, ainsi que l'émission ;
- ✓ Soit on souhaite l'utiliser comme moyen de mesure pour obtenir des valeurs spécifiques telles que le gap énergétique (seuil d'absorption) et la distribution des niveaux d'impuretés.
- ✓ Soit on exploite les interactions électromagnétiques avec les semi-conducteurs pour développer des applications et des dispositifs optiques.

1.3.4.1. Notions de base optiques des semi-conducteurs

Le rayonnement électromagnétique peut être considéré comme une forme de transfert d'énergie, qui peut être décrit soit comme une propagation de photons, soit comme une onde électromagnétique. Il se caractérise par la présence simultanée d'un champ électrique et d'un champ magnétique [11].

1.3.5. Quelques applications des propriétés des semi-conducteurs

Les semi-conducteurs ont eu un impact considérable sur le développement technologique, car ils sont largement utilisés dans une variété d'appareils. Les progrès rapides dans le domaine des semi-conducteurs ont permis la conception de systèmes électroniques de plus en plus complexes [12].

1.3.5.1. Les applications en électronique

La propriété fondamentale des semi-conducteurs, qui est leur capacité à contrôler leur conductivité, est largement utilisée pour concevoir différents dispositifs électroniques tels que des diodes, qui agissent comme des interrupteurs ou des régulateurs, des transistors qui amplifient les signaux électriques, ou encore des varistances qui permettent de régler la résistance électrique [13].

1.3.5.2. Les applications optoélectroniques

Les semi-conducteurs sont utilisés dans la fabrication de détecteurs de rayonnement lumineux et de sources de rayonnement spontané ou stimulé, permettant ainsi la détection de divers types de rayonnement électromagnétique. Les trois phénomènes liés aux semi-conducteurs dans ce contexte sont illustrés dans la Figure I.8 ci-dessous, avec leurs domaines d'application respectifs [14].

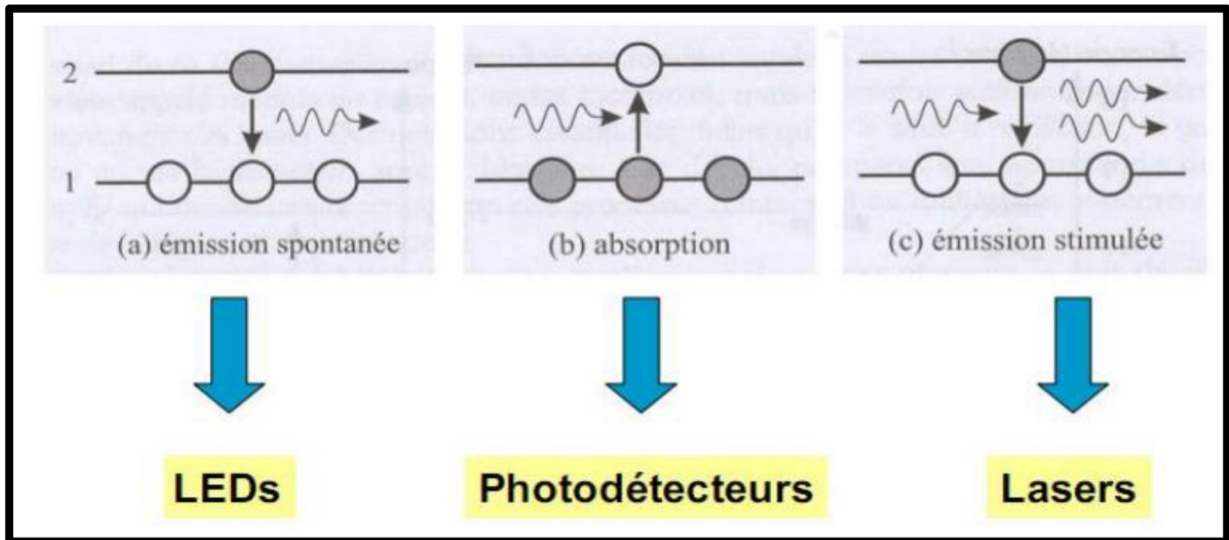


Figure I.8. Les propriétés optiques des semi-conducteurs et leurs applications.

❖ Détecteurs de radiation électromagnétique

Le principe fondamental implique la production d'un couple électron-trou lors de l'exposition d'un matériau semi-conducteur à une longueur d'onde spécifique de la lumière, qui correspond à l'énergie de son intervalle interdit. Cela est illustré dans le schéma ci-dessous.

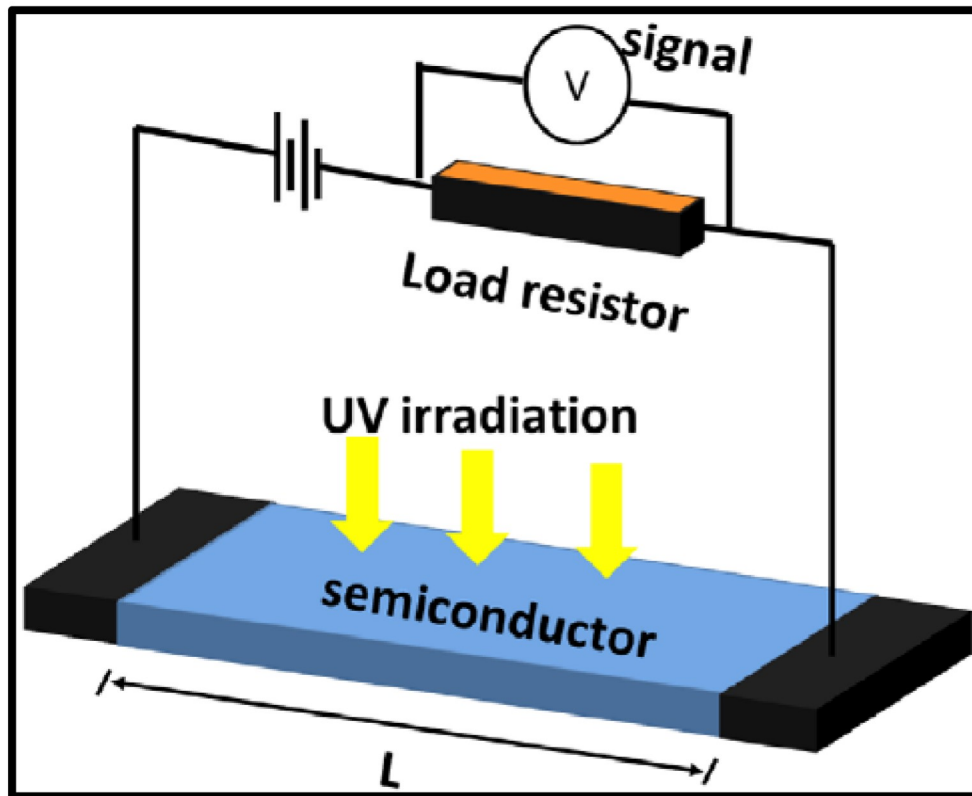


Figure I.9. Le principe de la photoconduction dans les semi-conducteurs

❖ Les diodes électroluminescentes

Pour concevoir une diode électroluminescente (DEL), il est essentiel de choisir un matériau semi-conducteur qui possède un intervalle interdit (gap) adapté à la longueur d'onde de la lumière que l'on souhaite émettre. Le choix dépend également de la nature du matériau pour assurer un rendement élevé. La DEL, également connue sous le nom de LED (diode électroluminescente en anglais), est l'un des composants optoélectroniques les plus populaires en raison de sa capacité à convertir l'énergie électrique en lumière lorsqu'elle est mise en circuit [15]. Les LED sont des diodes, ce qui signifie qu'elles ne laissent passer le courant électrique que dans un seul sens, comme illustré dans la Figure I.10 ci-dessous. De plus, elles produisent une lumière monochromatique ou polychromatique en fonction du matériau semi-conducteur utilisé et de l'énergie électrique fournie.

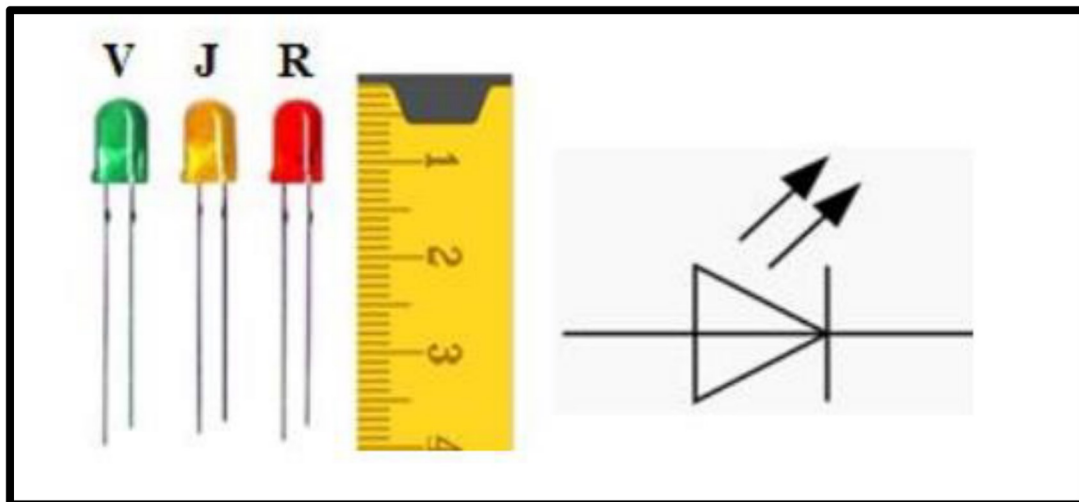


Figure I.10. Les diodes électroluminescentes et leurs symboles électroniques.

Les diodes électroluminescentes (LED) sont employées dans divers domaines tels que les communications à courte distance (utilisant l'infrarouge sur les fibres optiques), l'éclairage général et la fabrication d'écrans plats de télévision. Elles sont également largement utilisées comme source d'éclairage principale dans les écrans de télévision à LED, comme illustré dans la Figure I.11 ci-dessous.

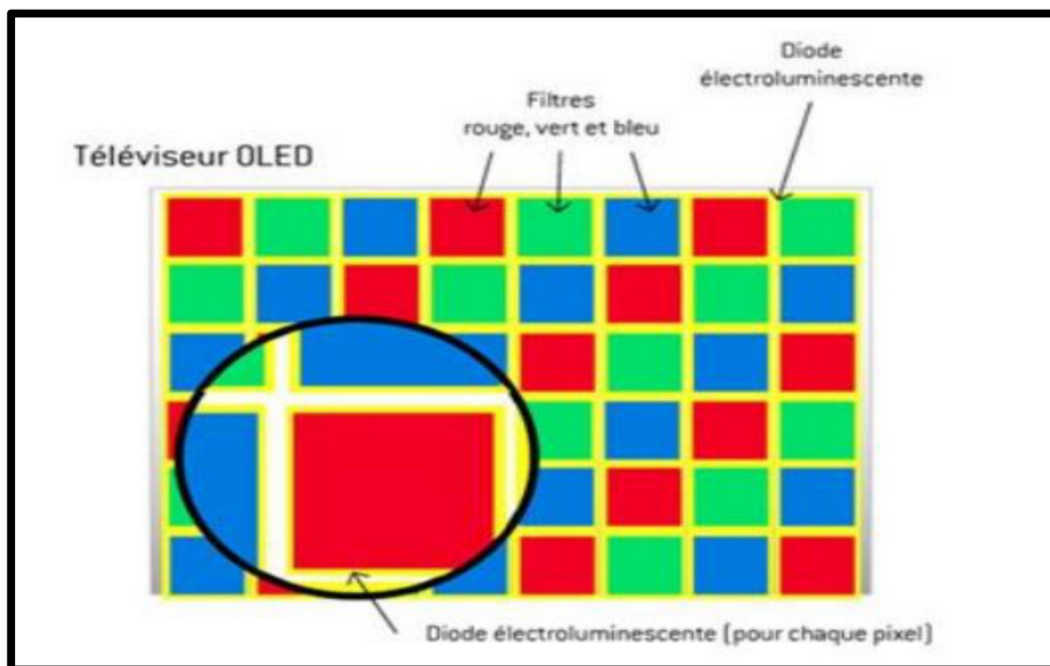


Figure I.11. L'utilisation des OLEDs dans la construction des écrans.

2. Cellules photovoltaïques

Les cellules solaires sont des dispositifs électroniques qui convertissent l'énergie lumineuse en électricité en exploitant l'effet photoélectrique. Les cellules solaires sont fabriquées à partir de matériaux semi-conducteurs tels que le silicium, le germanium, le cuivre-indium-gallium-sélénium, etc. Lorsque la lumière frappe la surface de la cellule solaire, elle excite les électrons dans le matériau semi-conducteur, créant ainsi des porteurs de charge positifs et négatifs. Ces porteurs de charge sont ensuite séparés par un champ électrique présent dans la cellule solaire, générant ainsi un courant électrique utilisable. Les cellules solaires sont utilisées pour alimenter de nombreux équipements électriques, des calculatrices aux maisons entières, en passant par les satellites spatiaux.

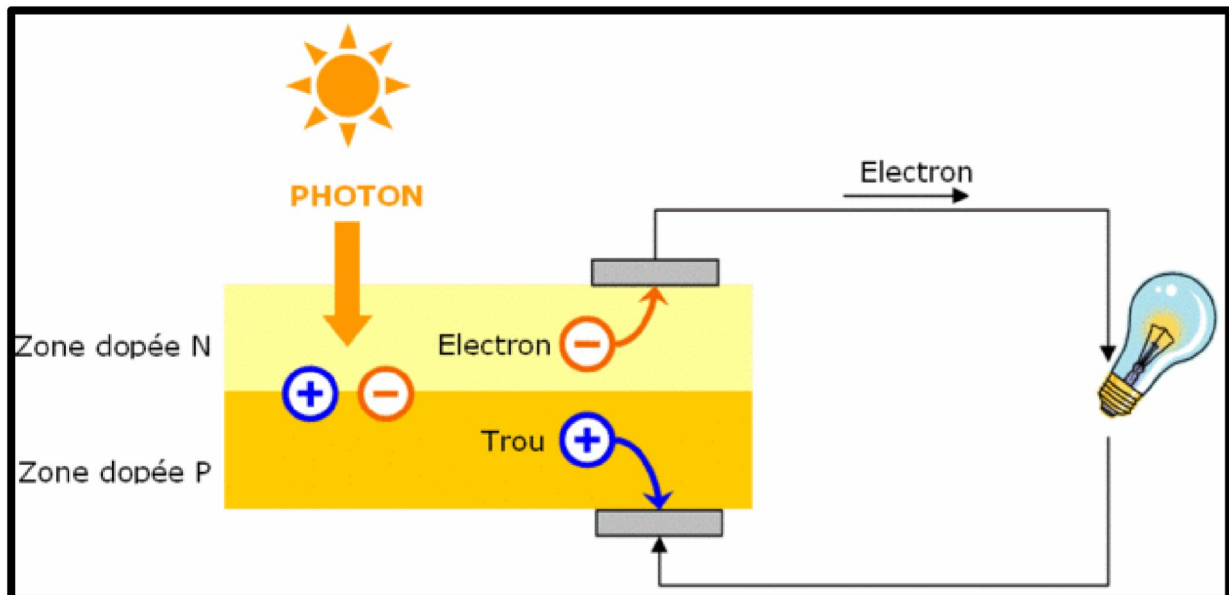
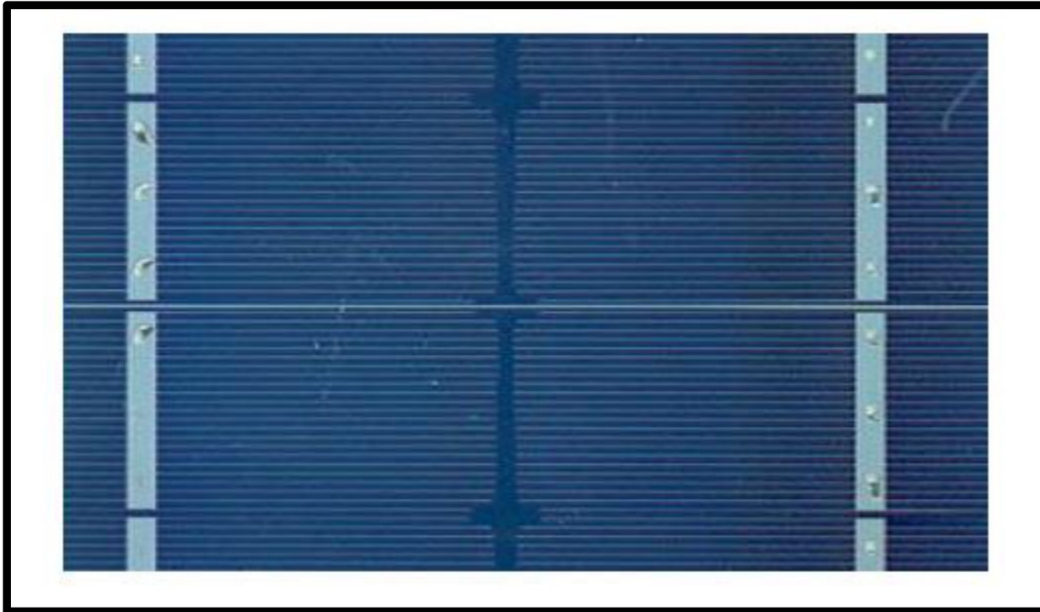


Figure I.12. Principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque

2.1. Les différents types de cellule photovoltaïque

2.1.1. Cellule en silicium monocristalline :

Le silicium fondu est transformé en un unique cristal de grande taille lors du processus de refroidissement, qui est ensuite coupé en tranches minces pour former les cellules. Les cellules présentent généralement une couleur uniforme bleue [16].



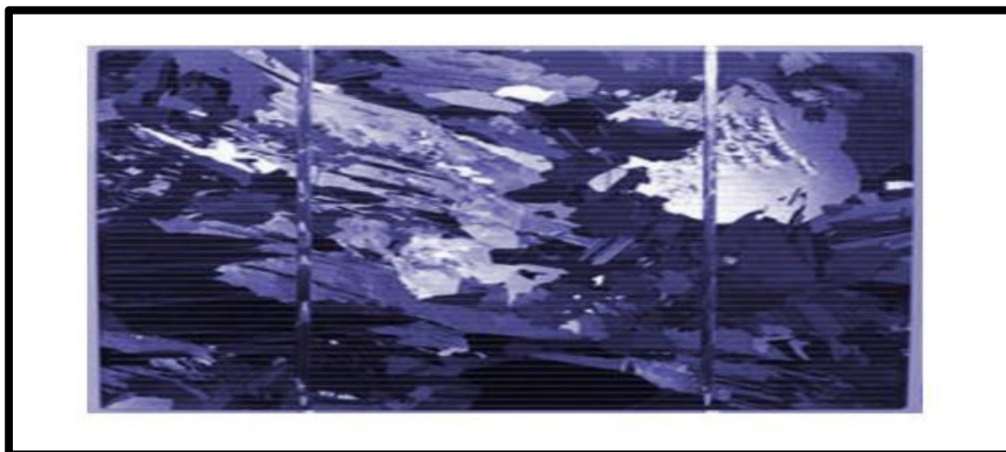
Avantage :

- Très bon rendement (environ 150 W/cm²)
- Durée de vie importante (+/- 30 ans)

Inconvénients :

- Coût élevé
- Rendement faible sous un faible éclaircissement
- Rendement module commercial : 12 à 20%
- Rendement record en laboratoire : environ 25%

2.1.2. Cellule en silicium poly-cristalline :



Lors de la solidification du silicium, il peut se former plusieurs cristaux, donnant ainsi des cellules avec une apparence non uniforme. Des motifs visibles sont générés par les différents cristaux présents dans la cellule, donnant une apparence bleue caractéristique [17].

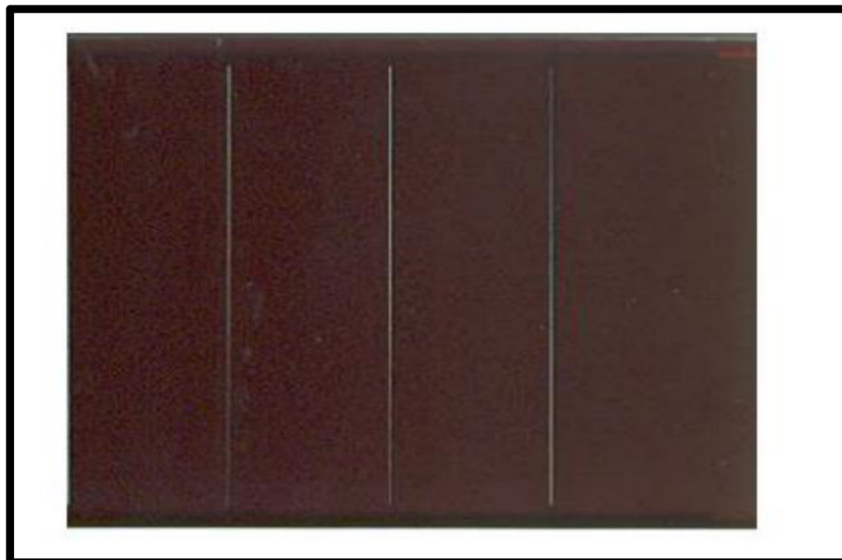
Avantage :

- Bon rendement (environ 100 W/cm²).
- Durée de vie importante (+/- 30 ans).
- Meilleur marché que le monocristalline

Inconvénients :

- Rendement faible sous un faible éclairement.
- Rendement record en laboratoire : environ 20%
- Ce type de cellules ont pour l'instant le meilleur rapport qualité / prix

2.1.3. Cellule en silicium amorphes en couche mince :



Lors de la transformation du silicium en cellule solaire, un gaz est produit et projeté sur une feuille de verre. Les cellules ainsi obtenues ont une couleur grise très foncée ou marron. Ces types de cellules sont couramment utilisés dans les calculatrices et les montres solaires [17].

Avantage:

- Fonctionnent avec un éclairage faible.
- Bon marché par rapport aux autres types de cellules.
- Moins sensible aux températures élevées.

Inconvénients :

- Rendement faible en plein soleil (environ 60 W/cm²), les cellules en couche mince nécessitent
- une surface plus importante pour atteindre les mêmes rendements que les cellules épaisses.
- Durée de vie courte (+/- 10 ans), performances qui diminuent sensiblement avec le temps.
- Rendement record en laboratoire : environ 13,4%

2.1.4. Cellule sans silicium en couche mince CIS

Les cellules CIS sont une avancée récente dans la technologie des cellules solaires, étant constituées de films minces à base de cuivre, d'indium et de sélénium. Contrairement aux cellules photovoltaïques traditionnelles qui utilisent du silicium, les matières premières pour la production des cellules CIS sont plus facilement accessibles. En outre, elles ont une efficacité de conversion énergétique la plus élevée à ce jour pour les cellules solaires en couche mince [17].

Avantage :

- ❖ Permet d'obtenir les meilleurs rendements par rapport aux autres cellules photovoltaïques en couche mince.
- ❖ Permet de s'affranchir du silicium.
- ❖ Les matériaux utilisés ne causent pas de problème de toxicité.
- ❖ La cellule peut être construite sur un substrat flexible.

Inconvénients :

- ❖ Les cellules en couche mince nécessitent une surface plus importante pour atteindre les mêmes rendements que les cellules épaisses.
- ❖ Rendement record en laboratoire : environ 19,3%

2.1.5. Cellule multi-jonction



Les cellules multijonction sont constituées de plusieurs semi-conducteurs tels que GaAs, Ge, GaInP2, qui ont chacun une plage de longueurs d'onde d'absorption spécifique. En combinant ces semi-conducteurs, dont les limites de longueurs d'onde sont les plus proches possibles les unes des autres, l'ensemble des cellules est capable d'absorber un spectre plus large et plus complet de la lumière solaire. En conséquence, ces cellules ont un rendement de conversion énergétique plus élevé que les cellules solaires traditionnelles [17].

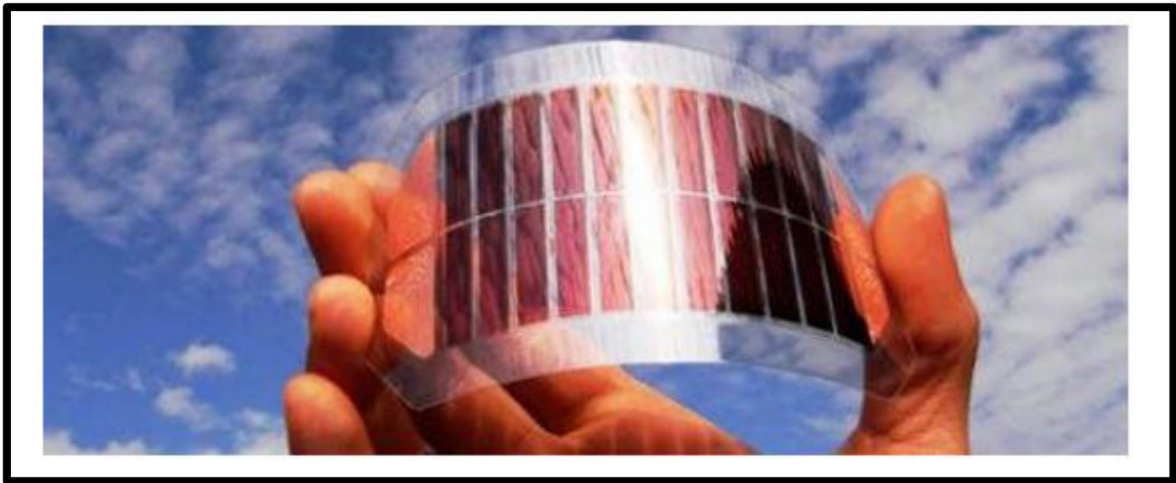
Avantage :

- ❖ Rendement inégalé

Inconvénient :

- ❖ Pas d'application commerciale.
- ❖ Rendement record en laboratoire : environ 40% (sous une concentration de 240 soleils).

2.1.6. Cellules photovoltaïques organiques



Les cellules solaires organiques (CSO) présentent de vastes possibilités pour étendre les applications de la conversion photovoltaïque en raison de la légèreté et de la plasticité des matériaux organiques. Cependant, leur principal intérêt réside dans une réduction significative des coûts de production d'électricité PV par rapport aux cellules à base de silicium. Les CSO sont basées sur la formation d'une hétérojonction à l'interface de deux matériaux donneur et accepteur d'électrons. Les matériaux actifs organiques peuvent être mis en œuvre par voie humide, ce qui permet de réduire considérablement l'empreinte carbone de la fabrication par rapport à la filière silicium [17].

3. Oxydes transparent conducteurs

Il est souvent difficile d'obtenir à la fois une haute transparence optique et une conduction électrique élevée dans les matériaux, car une haute transparence optique nécessite un gap supérieur à 3 eV et qu'il est difficile de créer des porteurs de charges dans des matériaux à grand gap. Cependant, pour les couches minces utilisées comme émetteurs pour les cellules solaires, il est nécessaire qu'elles soient à la fois conductrices et transparentes dans le domaine visible. Les oxydes conducteurs transparents (TCO) sont une famille de matériaux qui peuvent devenir conducteurs tout en étant transparents s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure, soit par un dopage approprié.

3.1.Définition d'un matériau TCO :

Pour être considéré comme un excellent oxyde conducteur transparent (TCO), un matériau doit avoir à la fois une forte conductivité électrique et une faible absorption dans le visible. Ces caractéristiques sont généralement liées à l'épaisseur de la couche déposée, qui influe sur la taille des grains. Les TCO les plus couramment utilisés sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium, qui sont souvent dopés avec un métal pour améliorer leurs propriétés conductrices. Cependant, le dopage métallique peut perturber la bande de conduction et réduire la mobilité des électrons, ce qui limite la conduction. Pour minimiser cette perturbation, certains oxydes sont dopés avec du fluor, qui perturbe la bande de valence plutôt que la bande de conduction, ce qui permet de minimiser la diffusion des électrons de conduction.

3.2.Les propriétés des TCO :

3.2.1. Les propriétés optiques :

Les oxydes conducteurs transparents (TCO) possèdent une fenêtre optique qui couvre tout le domaine du visible, ce qui signifie qu'ils sont capables de transmettre une grande partie de la lumière incidente. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et celle transmise à travers le matériau. Un exemple de spectre de transmission d'un TCO (SnO_2) est présenté dans le Figure I.13, (la courbe noire). Cependant, les phénomènes tels que la diffusion de la lumière et les défauts présents dans le matériau déposé peuvent réduire la partie d'absorption du spectre dans le domaine visible. Néanmoins, le pic situé à une certaine longueur d'onde est dû à l'absorption des électrons libres et ne serait pas affecté par ces phénomènes.

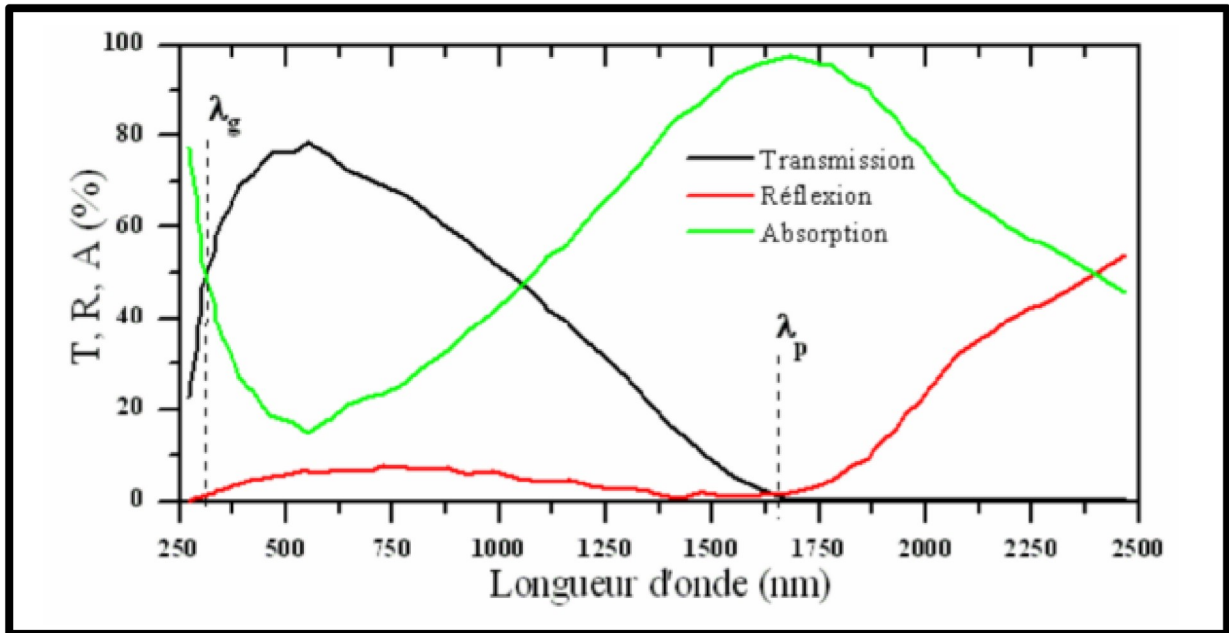


Figure I.13. Spectre de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO₂ de 1,14µm d'épaisseur [18].

3.2.2. Les propriétés électriques

a. La conductivité

La conductivité δ s'exprimant en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ est le produit de la densité de porteurs de charges n_v en cm^3 , de la mobilité μ de ces charges en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ et de la charge électrique élémentaire de l'électron q . La résistivité ρ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en $\Omega \cdot \text{cm}$.

$$\delta = q \cdot n_v \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \quad (I.1)$$

Une propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance surfacique R_s définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche suivant la relation :

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (I.2)$$

b. La mobilité :

La conductivité électrique d'un matériau peut être augmentée en augmentant la mobilité des porteurs de charge. Cependant, la mobilité dépend des mécanismes de diffusion, qui limitent la mobilité lorsque la concentration de porteurs de charge augmente. Pour qu'un matériau soit conducteur, il doit avoir une concentration critique de porteurs de charge, appelée N_c . La relation entre la mobilité et la concentration critique est appelée critère de Mott.

$$N_c^{1/3} \cdot a^* \approx 0,25 \quad (I.3)$$

Où : a^* est le rayon de Bohr effectif du matériau, égale à 1,35 nm.

3.3. Différents types de TCO :

Depuis 30 ans, les recherches se concentrent sur l'utilisation de couches transparentes conductrices. De nombreux matériaux TCO sont étudiés, tels que In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 , Cd_2SnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{ZnO}:\text{Al}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{SnO}_2:\text{Cd}$, $\text{SnO}_2:\text{F}$, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$, etc. Cependant, trois matériaux sont particulièrement intéressants : l'oxyde d'indium dopé à l'étain $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ou ITO), l'oxyde de zinc ZnO et l'oxyde d'étain SnO_2 . Ces oxydes ont trois caractéristiques communes :

- ✚ Une largeur de bande interdite importante, supérieure à 3 eV.
- ✚ Le composé stœchiométrique est un isolant électrique.
- ✚ En dopant ces matériaux pour obtenir une densité de porteurs élevée, ils restent transparents dans le visible car leur absorption se situe dans l'infrarouge à la limite du visible.

3.3.1. Différents types de défauts dans les TCO

Les défauts observés dans les TCO sont influencés par la méthode de croissance et les conditions d'élaboration des matériaux. Ces défauts peuvent être classés en trois catégories principales :

- Ⓢ Les défauts ponctuels tels que les interstitiels, les lacunes et les atomes étrangers.
- Ⓢ Les défauts linéaires tels que les dislocations et les sous-joints de grains.
- Ⓢ Les défauts plans tels que les macles et les joints de grains.

3.3.2. Applications des TCOs dans les cellules photovoltaïques

Les TCO en couches minces sont couramment utilisés comme électrodes transparentes avec une résistivité de $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ou moins, une transmission supérieure ou égale à 80% dans la gamme visible, et une concentration en électrons libres d'environ 10^{20} cm^{-3} . Ils doivent également avoir un gap optique de 3 à 4 eV. Ces TCOs peuvent être soit polycristallins, soit amorphes.

La fonction diélectrique complexe, $\epsilon(\omega)$, est utilisée pour décrire les propriétés optiques de la matière, représentant la réponse d'un système à un champ électromagnétique externe. Lorsqu'une onde interagit avec un matériau, sa réponse est gouvernée par sa fonction diélectrique complexe, qui permet de calculer des paramètres optiques tels que l'indice de réfraction, la réflectivité, etc. La connaissance de l'indice de réfraction et des paramètres diélectriques optiques est essentielle pour la conception de dispositifs tels que les cristaux photoniques, les guides d'ondes, les cellules solaires et les détecteurs. Leurs valeurs sont souvent nécessaires pour interpréter les données spectroscopiques liées aux interactions atomiques microscopiques.

4. Cadre théorique

4.1. Constante diélectrique complexe

La détermination du comportement d'un matériau lorsque soumis à une onde électromagnétique de faible intensité peut être résumée par le calcul des perturbations causées par cette onde sur le système. La réponse des électrons d'un solide peut être décrite de manière macroscopique en utilisant le constant diélectrique complexe $\epsilon(k, \omega)$, qui relie le champ électrique E appliqué au matériau au vecteur déplacement électrique D induit dans le solide.

$$\vec{D}(\vec{k}, \omega) = \tilde{\epsilon}(\omega) \vec{E}(\vec{k}, \omega) \quad (I.4)$$

Dans le domaine optique où la valeur de k (le vecteur d'onde) est petite, la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$ peut être considérée comme une grandeur locale qui dépend uniquement de ω .

La constante diélectrique ϵ d'un champ dynamique est exprimé sous forme d'une fonction complexe, comme indiqué dans les références [19-21].

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (I.5)$$

Elle permet de décrire les propriétés optiques des milieu pour toutes photons d'énergie $E=\hbar\omega$ où la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de cette fonction diélectrique dépend de la fréquence et elle est liée directement à la structure de bande électronique et peut être déterminée en faisant la somme de toutes les transitions possibles des états occupés vers ceux qui sont vides en utilisant l'expression suivante [22]:

$$Im(\varepsilon(\omega)) = \varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,j} \int |\langle i|M|j \rangle| \times f_i(1 - f_j(\omega) - \hbar\omega) d^3 k \quad (I.6)$$

L'intégrale s'effectue sur la première zone de Brillouin, les éléments du moment dipolaire sont données par $rM_{cv}(k) = \langle u_{ck} | e\nabla | u_{vk} \rangle$

Où :

- e : est un vecteur potentiel qui exprime le champ électrique.
- $M_{cv}(k)$: L'élément matriciel, est un produit qui représente la transition directe entre les états de la bande de valence u_{vk} et les états de bande de conduction u_{ck} .
- $\hbar\omega_{cv}(k) = E_{ck} - E_{vk}$: le terme énergétique, c'est l'énergie correspondante à cette transition.

Les parties réelles (ε_1) et imaginaire (ε_2) de la fonction de réponse d'un matériau sont liées aux processus d'absorption et de polarisation du milieu, respectivement. Les relations de Kramers-Kronig sont des équations mathématiques qui décrivent la relation entre ces deux parties, permettant ainsi de caractériser les propriétés optiques du matériau en fonction de sa réponse spectrale [23, 24] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (I.7)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (I.8)$$

La formule représente une intégrale de Cauchy, où ω est la fréquence et P est la partie principale de cette intégrale.

La relation [25-27] donne l'indice de réfraction utilisé dans nos calculs.

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (I.9)$$

Où : ε_1 et ε_2 sont la partie réelle et imaginaire la fonction diélectrique respectivement.

À basses fréquences ($\omega = 0$) l'expression précédente devient :

$$n(0) = \varepsilon^{\frac{1}{2}} \quad (I.10)$$

La méthode utilisée dans le code WIEN2K pour le calcul de la fonction diélectrique est détaillée dans la Figure I.14.

4.2.Méthode Tauc pour estimer la bande interdite optique

La méthode Tauc est utilisée pour estimer la largeur de la bande interdite optique des matériaux semi-conducteurs. Elle repose sur le modèle de transition directe, où l'absorption optique est nulle en dessous de la bande interdite et augmente brusquement au-dessus. En traçant le graphique $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique ($h\nu$), on peut estimer la largeur de la bande interdite optique en extrapolant le point d'intersection avec l'axe des abscisses. Cette méthode est une estimation approximative et sa précision dépend de la qualité des données expérimentales et du matériau étudié. La valeur de la bande interdite est déterminée à partir des spectres d'absorption optique en utilisant l'équation suivante [28] :

$$(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (I.11)$$

Où :

- α : est le coefficient d'absorption
- $h\nu$: est l'énergie du photon
- A : est une constante dépendant de la probabilité de transition
- m : est égal à 2 pour un gap direct et à 1/2 pour un gap indirect E_g .

4.3.Détermination de ϵ par WIEN2K

La structure électronique obtenue nous permet de calculer la fonction diélectrique. Pour expliquer la méthode utilisée dans WIEN2K, nous nous appuyerons sur la Figure I.14 afin de fournir plus de détails.

Pour obtenir une représentation précise des propriétés optiques, il est essentiel d'utiliser un échantillonnage fin de la zone de Brillouin. Après avoir calculé la structure électronique par auto-cohérence (SCF), les valeurs propres E_i et les vecteurs propres correspondants $|\varphi_{ik}\rangle$ sont calculés pour un grand nombre de points k . Généralement, plusieurs centaines, voire milliers de points k sont utilisés, par opposition à quelques unités ou dizaines nécessaires pour atteindre la convergence.

La routine "**optic**" calcule les composantes de la matrice du moment dipolaire $\langle \varphi_{fk} | e_h \cdot P | \varphi_{ik} \rangle$ pour chaque point k et pour chaque combinaison de bande occupée/bande vide.

La routine "**joint**" calcule les composantes de ϵ_2 et effectue l'intégration sur la zone de Brillouin pour une énergie de transition comprise entre 0 et 40 eV. Il est possible de choisir les bandes pour lesquelles les transitions possibles sont calculées. Après avoir déterminé le caractère orbital de chaque bande, il est possible de séparer les différentes composantes du spectre de ϵ_2 , mais cela ne fonctionne que si les caractères des bandes sont suffisamment bien distincts.

La routine "**kram**" applique la formule de Kramers-Kronig pour le calcul des composantes de ϵ_1 . C'est également à ce niveau que la valeur de l'opérateur ciseau Δ_c est donnée, déterminée par la différence entre le gap optique mesuré et le gap optique calculé. Il est également possible d'ajouter un élargissement Lorentzien pour rendre compte de l'élargissement expérimental.

L'application de la formule de Kramers-Kronig pour calculer les composantes de ϵ_1 est réalisée à l'aide de la routine "**kram**". C'est à ce stade que la valeur de l'opérateur de "ciseau" (Δ_c) est spécifiée. Cette valeur est déterminée par la différence entre la bande interdite optique mesurée et la bande interdite optique calculé.

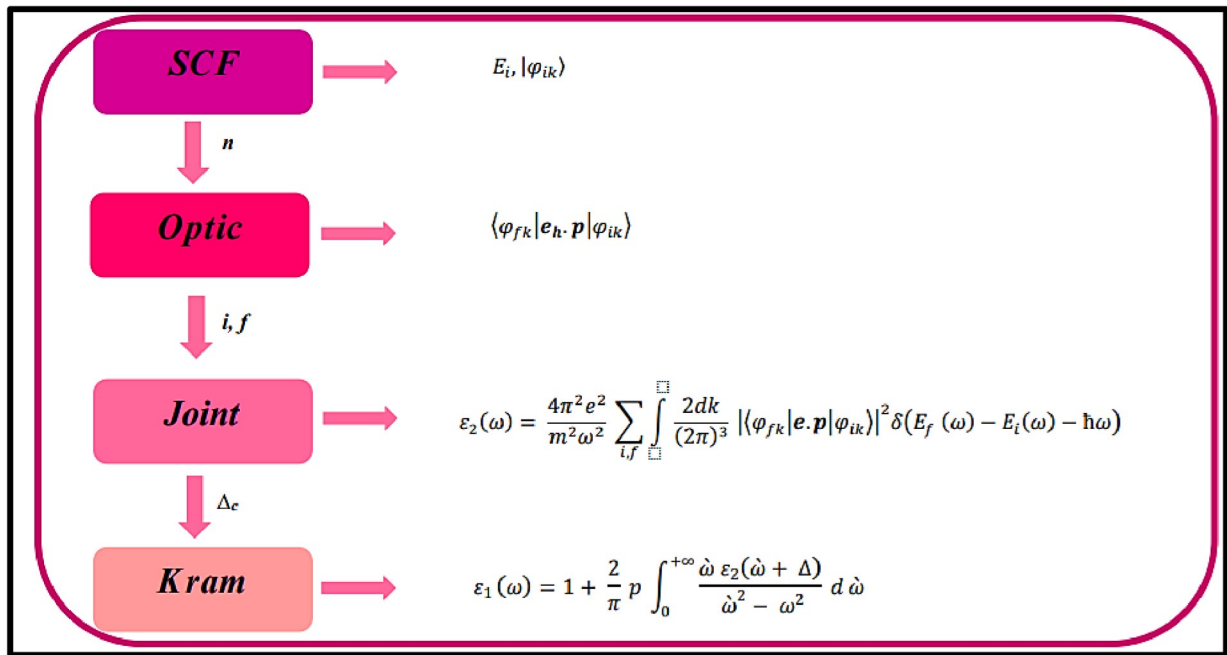


Figure I.14. Schéma des différentes étapes de calcul du constant diélectrique complexe avec le logiciel WIEN2K. En encadré les différentes routines du programme et à droite la formule utilisée

I.B. Propriétés thermoélectriques

1. Les effets thermoélectriques :

Les effets thermoélectriques surviennent lorsque des courants électriques et de la chaleur coexistent dans des matériaux tels que les métaux et les semi-conducteurs. Ces matériaux sont devenus d'un intérêt mondial en raison de leur capacité à transformer l'énergie thermique directement en énergie électrique de manière renouvelable et propre. Pour être efficaces, les matériaux thermoélectriques doivent posséder des caractéristiques telles qu'un coefficient de Seebeck élevé, une conductivité électrique élevée (une résistance électrique faible) et une faible conductivité thermique. Ces propriétés sont corrélées par un paramètre adimensionnel appelé facteur de mérite ZT . L'utilisation de la thermoélectricité pour convertir la chaleur en électricité offre de nombreuses possibilités d'applications économiques et environnementales, notamment en récupérant la chaleur perdue par de nombreux systèmes pour en faire une source d'énergie. On distingue trois effets thermoélectriques.

1.1. L'effet Seebeck :

En 1821, le physicien allemand Thomas Seebeck a observé que lorsqu'une aiguille métallique est placée entre deux conducteurs de natures différentes et soumise à un gradient de température, elle est déviée. Seebeck a d'abord attribué ce phénomène à l'apparition d'un champ magnétique et a cru avoir découvert une explication pour le champ magnétique terrestre. Cependant, on a finalement compris que ce phénomène était causé par l'apparition d'une différence de potentiel à la jonction de deux matériaux soumis à une différence de température (voir Figure IV.15). Ainsi, un matériau thermoélectrique est capable de convertir directement la chaleur en électricité.

L'utilisation la plus connue de cet effet est la mesure de la température à l'aide d'un thermocouple.

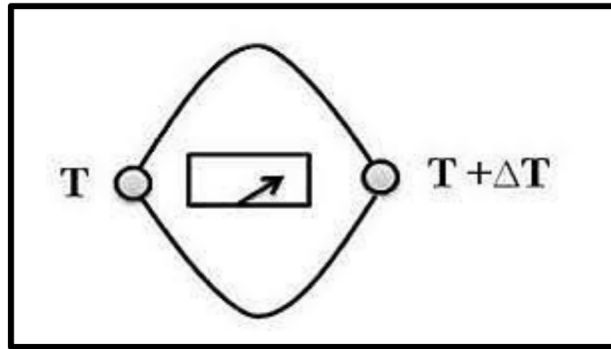


Figure I.15. Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck

1.2. L'effet Peltier :

En 1834, le physicien français Jean Peltier a découvert le deuxième effet thermoélectrique, connu sous le nom d'effet Peltier. Cet effet produit une différence de température aux jonctions de deux matériaux de natures différentes lorsque ces derniers sont soumis à un courant électrique (comme schématisé dans la Figure I.16). Cela signifie qu'un matériau thermoélectrique peut générer du froid ou de la chaleur par l'application d'un courant électrique.

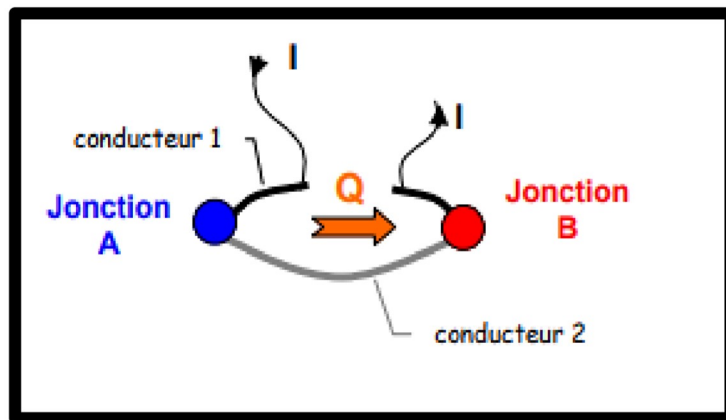


Figure I.16. Schéma illustrative sur l'effet Peltier

1.3. L'effet Thomson :

En 1851, le physicien anglais William Thomson, également connu sous le nom de Lord Kelvin, a établi une correspondance entre les effets Seebeck et Peltier. Cette relation est mise en évidence lorsqu'on applique simultanément un gradient de température et un courant électrique, ce qui entraîne la génération ou l'absorption de chaleur dans chaque segment du thermocouple (comme montré dans la Figure I.17). Contrairement aux deux premiers effets, la différence

fondamentale de cet effet est qu'il ne concerne qu'un seul matériau et ne nécessite pas la présence d'une jonction.

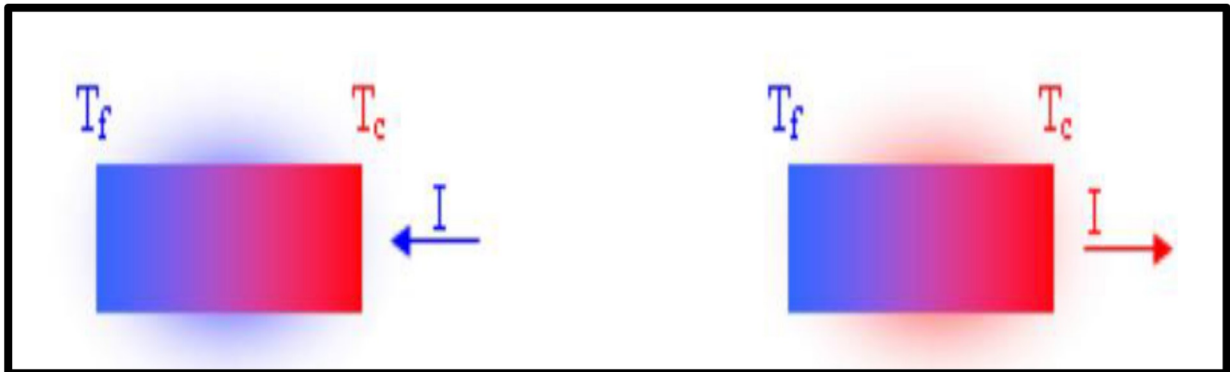


Figure I.17. Effet Thomson pour (a) absorption de la chaleur, (b) dégagement de chaleur

2. Coefficients thermoélectriques :

Trois paramètres sont utilisés pour caractériser les matériaux thermoélectriques :

- Le coefficient Seebeck (V/K)
- La conductivité électrique ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$)
- La conductivité thermique (W/m.K)

Les matériaux thermoélectriques idéaux se caractérisent par une haute conductivité électrique et un coefficient Seebeck élevé, ainsi qu'une faible conductivité thermique. Ils ont l'avantage d'être peu encombrants et peu coûteux. Cependant, leur rendement énergétique limité reste un inconvénient majeur. Les métaux simples sont généralement de mauvais thermoélectriques, et il a fallu mettre au point des composés complexes pour atteindre des performances suffisantes pour des applications pratiques. Les meilleurs résultats sont obtenus avec des matériaux semi-conducteurs peu conducteurs, mais non isolants électriquement, et très mauvais conducteurs de chaleur.

Lorsqu'un barreau conducteur est soumis à un gradient de température (dT) entre ses extrémités (comme illustré dans la Figure I.18), une différence de potentiel (dV) se produit spontanément et est proportionnelle à la différence de température. Cette proportionnalité est caractérisée par une constante appelée coefficient Seebeck (S).

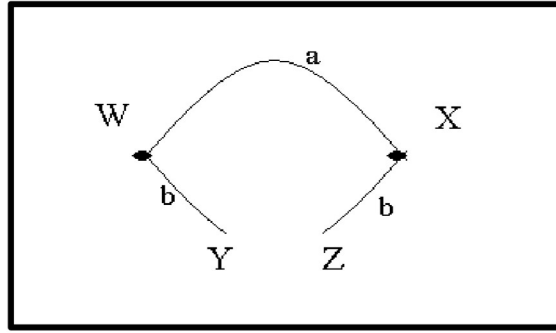


Figure I.18. Schéma descriptif de l'effet Seebeck

$$S_{AB} = \frac{dV}{dT} \quad (I.12)$$

L'effet Peltier stipule que la quantité de chaleur absorbée (Q) ou générée dans un dispositif est directement proportionnelle au courant électrique (I) qui le traverse. Le coefficient Peltier est la constante de proportionnalité dans cette relation.

$$\pi = \frac{Q}{I} \quad (I.13)$$

La variation du flux thermique par unité de distance (segment dx) dans un matériau est donnée par :

$$\frac{dQ}{dT} = \tau I \frac{dT}{dx} \quad (I.14)$$

Le facteur de Thomson (τ), qui représente le gradient de flux thermique par unité de coordonnée spatiale (X) dans un matériau, est donné par :

$$\tau_a - \tau_b = T \frac{dS_{ab}}{dT} \quad (I.15)$$

Les trois coefficients absolus S (le coefficient Seebeck), σ (le coefficient de conductivité électrique) et τ (le facteur de Thomson) sont liés par les relations :

$$\pi = \tau S T \quad (I.16)$$

$$\tau = T \frac{dS}{dT} \quad (I.17)$$

Les coefficients thermoélectriques (tels que le coefficient Seebeck, le coefficient de conductivité électrique et le facteur de Thomson) sont liés au couple de matériaux a et b pris individuellement, dans le contexte des applications des effets thermoélectriques qui nécessitent la présence de ces deux matériaux en jonction, de la manière suivante :

$$S_{ab} = S_a - S_b \quad (I.18)$$

3. Facteur de mérite :

Un module thermoélectrique, ou TEG (Générateur Thermoélectrique), peut être comparé à un moteur thermique qui convertit l'énergie thermique d'une source chaude en électricité tout en transférant une partie de cette énergie vers un dissipateur (source froide). Le rendement η_{TE} d'un TEG est défini comme le rapport de la puissance électrique produite P_e à travers le module et le flux thermique Q_c traversant la face chaude [29, 30]. Cette formule a été obtenue en utilisant les hypothèses suivantes :

- Les propriétés thermoélectriques des matériaux sont constantes.
- La température de chaque côté du module est uniforme.
- Tout le flux thermique transitant de la source chaude à la source froide traverse les matériaux thermoélectriques (les résistances parasites et les résistances de contact sont négligées).
- Les contacts électriques entre les matériaux thermoélectriques sont supposés parfaits

$$\eta_{TE} = \frac{P_e}{Q_c} = \frac{\Delta T}{T_c} \cdot \frac{\frac{m}{m+1}}{1 + \frac{(m+1)}{Z \cdot T_c} - \frac{\Delta T}{2 \cdot T_c \cdot (m+1)}} \quad (I.19)$$

Le facteur de mérite d'un matériau thermoélectrique, Z (en unité K^{-1}), est exprimé comme suit, en fonction de la différence de température ΔT entre le côté chaud et le côté froid du module, de la température du module côté chaud T_c , et du rapport m de la résistance électrique de charge sur la résistance électrique interne du module thermoélectrique :

$$ZT = TS^2 \frac{\sigma}{K} \quad (I.20)$$

Avec :

- ❖ T : la température absolue (en Kelvin)
- ❖ S : le pouvoir thermoélectrique (ou coefficient de Seebeck)
- ❖ σ : la conductivité électrique
- ❖ K : la conductivité thermique

Le rendement d'un module thermoélectrique, notamment en génération thermoélectrique, peut varier significativement en fonction de la température, car les propriétés des matériaux thermoélectriques dépendent de la température, surtout lorsque le gradient de température entre les deux faces du module est important. L'expression pour le rendement devra donc être utilisée avec précaution. Cependant, on peut néanmoins calculer le rendement maximum qui est obtenu pour une valeur optimale du rapport m , notée m_{opt} et égale à [31] :

$$\eta_{TEmax} = \frac{P_e}{Q_c} = \frac{\Delta T}{T_c} \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} - \frac{T_F}{T_c}} \quad m_{opt} = \sqrt{1 + ZT} \quad (I.21)$$

La formule donnée pour le rendement d'un module thermoélectrique prend en compte la température moyenne du module (T) et la température du module côté froid (T_F). Malgré la simplicité des hypothèses formulées précédemment, cette formule offre une très bonne estimation du rendement d'un générateur thermoélectrique (TEG). Il est remarqué que cette formule met en évidence l'influence significative du facteur de mérite adimensionnel ZT ($ZT = Z * T$), qui est représenté dans la Figure I.19 pour différentes valeurs de ZT.

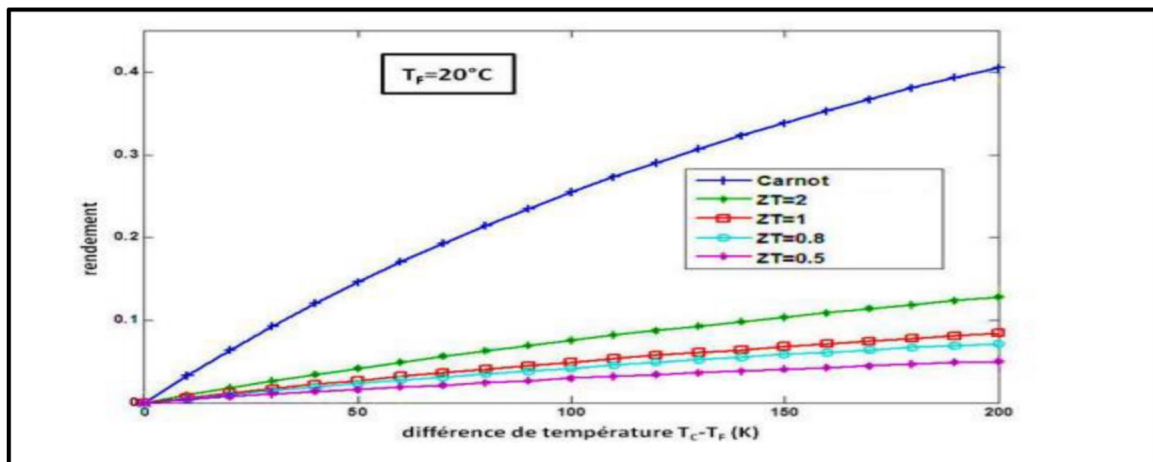


Figure I.19. Rendement thermoélectrique en fonction de la différence de température paramétrée par le facteur de mérite

La Figure I.20 offre un aperçu de l'évolution des caractéristiques physiques des matériaux thermoélectriques en fonction de la concentration de charges. Pour obtenir un bon matériau thermoélectrique avec un facteur de mérite élevé (ZT), plusieurs propriétés sont importantes. Tout d'abord, le coefficient Seebeck (ou l'effet Seebeck), qui est une mesure de la capacité d'un matériau à générer une différence de potentiel électrique en réponse à une différence de température, doit être élevé, car son influence est au carré dans l'expression du facteur de mérite Z . Ensuite, la résistivité électrique (ou l'inverse de la conductivité électrique) doit être faible pour minimiser les pertes d'énergie due à la résistance électrique du matériau. De plus, la conductivité thermique doit également être faible pour minimiser la dissipation de chaleur dans le matériau. Cependant, il est souvent difficile d'obtenir à la fois une faible résistivité électrique et une faible conductivité thermique, car ces deux propriétés sont généralement fortement corrélées. Les bons conducteurs thermiques ont tendance à être également de bons conducteurs électriques, ce qui complique la recherche de matériaux thermoélectriques performants avec un facteur ZT élevé.

Pour obtenir un matériau thermoélectrique performant, il est nécessaire d'avoir un facteur de mérite élevé, c'est-à-dire un facteur ZT important, comme nous l'avons vu précédemment à travers l'expression (IV-30). Ainsi, un bon matériau thermoélectrique doit présenter un coefficient Seebeck élevé (dont l'influence est au carré), une faible résistivité électrique et une faible conductivité thermique. Cependant, ces deux dernières caractéristiques sont souvent corrélées, ce qui rend difficile la recherche de matériaux répondant à ces critères. La Figure I.20 illustre cette corrélation en montrant l'évolution des caractéristiques physiques en fonction de la concentration de charges.

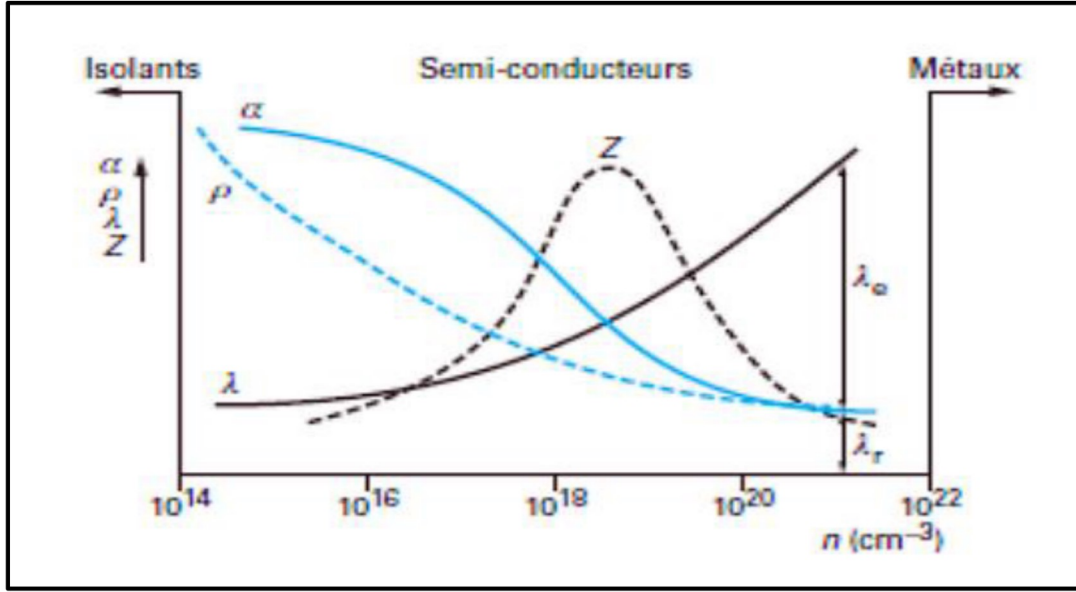


Figure I.20. Coefficient α , ρ , K et Z en fonction de la concentration de porteurs à température ambiante [32]

4. Formalisme mathématique pour la détermination des propriétés thermoélectriques

En se basant sur le calcul de la structure de bande, nous avons étudié les propriétés de transport des structures, telles que la conductivité électrique, la conductivité thermique, les coefficients de Seebeck et le facteur de puissance, en utilisant la théorie de transport cinétique standard de Boltzmann et l'approche de bande rigide [33].

Les tenseurs de conductivité électrique, de coefficient de Seebeck et de conductivité thermique (partie électronique) k_0 sont des fonctions de la température (T) et du potentiel chimique (μ), et sont donnés par les équations suivantes :

$$\alpha_{\alpha\beta}(T; \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T; \epsilon)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon \quad (I.21)$$

$$k_{\alpha\beta}^0(T; \mu) = \frac{1}{e^2 T} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) (\epsilon - \mu)^2 \times \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T; \epsilon)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon \quad (I.22)$$

$$S_{\alpha\beta}(T; \mu) = \frac{1}{eT\Omega\sigma_{\alpha\beta}(T; \mu)} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon)(\epsilon - \mu) \times \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T; \epsilon)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon \quad (I.23)$$

Où :

$$\sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) = \frac{e^2}{N} \sum_{i,k} \tau_i k v_{\alpha}(i, k) v_{\beta}(i, k) \delta(\epsilon - \epsilon_{i,k}) \quad (I.24)$$

Où α et β , e et μ sont les indicateurs de tenseur, la charge de l'électron, le volume de la cellule unitaire et la concentration de porteurs respectivement. f_{μ} est la fonction de distribution de Fermi-Dirac et τ est appelé temps de relaxation, qui est un élément important pour la détermination des propriétés thermoélectriques.

5. Quelques applications de la thermoélectricité

5.1. Générateurs Thermoélectriques

La thermoélectricité trouve de nombreuses applications sur le marché, allant des thermocouples aux montres thermoélectriques en passant par le refroidissement des microprocesseurs et la réfrigération pour le transport d'organes. Bien que le rendement des modules thermoélectriques soit faible par rapport aux méthodes de génération d'électricité et de réfrigération classiques, elle est irremplaçable pour la récupération des énergies perdues, qui contribuent au réchauffement de la planète.

5.1.1. Le Thermocouple

Les thermocouples ont été parmi les premières applications de la thermoélectricité, permettant de fabriquer des thermomètres fiables, compacts et abordables. Ils sont constitués d'une chaîne de conducteurs M_2 - M_1 - M_2 , où les deux extrémités sont à la même température T , et les jonctions à T_1 et T_2 , respectivement.

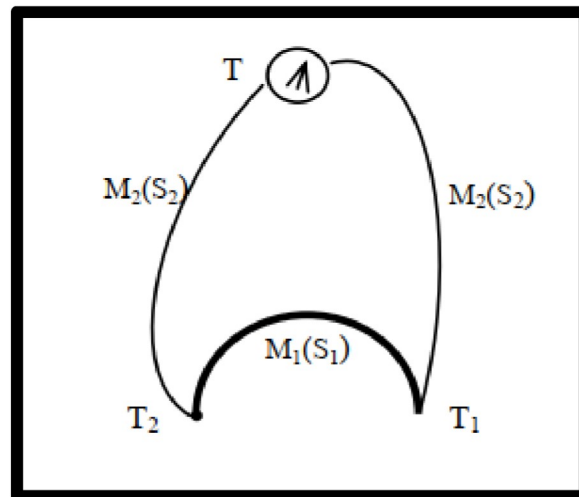


Figure I.21. Principe de fonctionnement d'un thermocouple. $T_1 \neq T_2$ (l'une est prise comme référence et l'autre portée à la température à mesurer)

5.1.2. Les GTE à deux types d'éléments thermoélectriques (GTE classiques)

Un semi-conducteur thermoélectrique de type n voit ses électrons migrer du côté chaud vers le côté froid, ce qui crée un courant allant du côté froid au côté chaud. Pour un matériau de type p, c'est le contraire : les trous migrent du côté chaud au côté froid, produisant un courant allant dans le même sens que le déplacement. En disposant en série des éléments de type n et p tout en les connectant en parallèle du point de vue thermique, on peut créer un générateur thermoélectrique. Ces éléments sont reliés par un matériau conducteur dont le pouvoir thermoélectrique est négligeable.

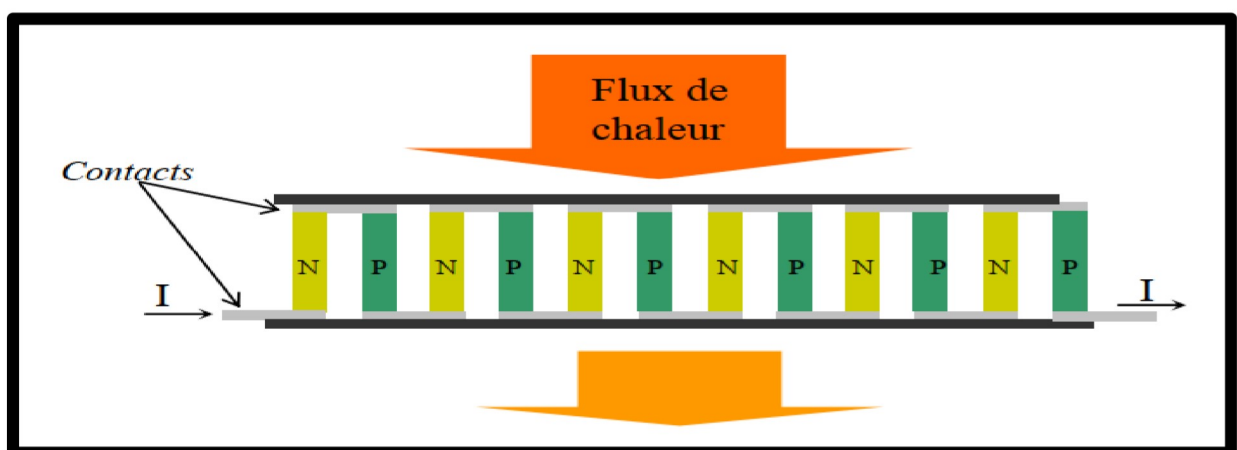


Figure I.22. Module d'un générateur thermoélectrique, les thermocouples sont connectés en série électriquement et en parallèle thermiquement

Chapitre II : Cadre théorique

Méthode de simulation ab- initio

II. Approche ab initio

II.1.Introduction

Au début du 20^{ème} siècle, les lois de la mécanique classique se sont révélées insuffisantes pour expliquer le comportement des particules subatomiques telles que les électrons et les noyaux. Pour surmonter cette difficulté, la mécanique quantique a été développée, dont la base repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger (équation II.1) [34]. Cette approche a permis le calcul et la compréhension des propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires.

$$\mathbf{H}\Psi = \mathbf{E}\Psi \quad (\text{II. 1})$$

Résoudre une équation contenant plusieurs termes est une tâche difficile, ce qui nécessite souvent l'utilisation d'approximations pour obtenir des solutions approchées. Cependant, ces approximations deviennent encore plus complexes lorsque l'on passe d'un système à un seul électron à un système multiélectronique, car les équations deviennent plus compliquées. Ainsi, il était nécessaire de trouver d'autres méthodes pour mieux décrire les propriétés d'un système. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode ab initio qui reformule le problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. C'est l'une des méthodes les plus couramment utilisées aujourd'hui pour étudier les propriétés physiques des matériaux.

II.2. Equation de Schrödinger

En principe, la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps permet de déterminer toutes les propriétés physiques d'un système composé d'électrons et de noyaux.

$$\mathbf{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{R}_t) = \mathbf{E}\Psi(\vec{r}_1, \vec{R}_t) \quad (\text{II. 2})$$

L'équation de Schrödinger indépendante du temps décrit un système constitué d'électrons et de noyaux. Elle est composée de la fonction d'onde Ψ , qui dépend des coordonnées des électrons et des noyaux (r_i), ainsi que de l'énergie du système E . L'Hamiltonien du système, notée H , est la somme de plusieurs termes, notamment l'énergie cinétique des électrons et des noyaux (T), l'énergie d'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux, ainsi que celle entre les électrons eux-mêmes et les noyaux (V).

$$H = - \sum_i^{2N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha}^{N_{\alpha}} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_{\alpha}^{2N_e} \sum_{\alpha}^{N_{\alpha}} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} + \sum_i^{2N_e} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{\alpha < \beta}^{N_{\alpha}} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} \quad (\text{II.3})$$

$T_e = - \sum_i^{2N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2$: Énergie cinétique des électrons

$T_{\alpha} = - \sum_{\alpha}^{N_{\alpha}} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2$: Énergie cinétique des noyaux.

$V_{\text{noy-elc}} = \sum_{\alpha}^{2N_e} \sum_{\alpha}^{N_{\alpha}} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|r_i - R_{\alpha}|}$: Énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

$V_{\text{noy-noy}} = \sum_{\alpha < \beta}^{N_{\alpha}} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|}$: Énergie potentielle d'attraction entre noyaux.

II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer (approximation adiabatique).

La méthode de séparation des variables consiste à séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons dans l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Cette approche est justifiée par le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus grande que celle des électrons, ce qui implique que le mouvement des électrons est bien plus rapide que celui des noyaux. On peut donc considérer les noyaux comme étant fixes, ce qui permet de négliger les termes d'énergie cinétique T_e et de potentiel V_{N-N} . Cette séparation entre les contributions électroniques et nucléaires nous permet de décrire la fonction d'onde de la manière suivante :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{R}_i) = \Psi(\vec{r}_1) * \Psi(\vec{R}_i) \quad (\text{II.4})$$

Où :

✚ $\Psi(\vec{r}_1)$ représente la fonction d'onde des électrons

✚ $\Psi(\vec{R}_i)$ la fonction d'onde des noyaux

L'utilisation de cette approximation permet de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger en se concentrant sur le comportement des électrons, en négligeant les mouvements des noyaux. Cependant, même avec cette simplification, la résolution de l'équation reste complexe en raison des interactions électron-électron qui doivent être prises en compte.

II.4. L'approximation de Hartree (Approximation des électrons libres)

En 1928, Hartree [35] a proposé une approximation qui consiste à remplacer un système interactif de N électrons par un système indépendant de N électrons. Dans cette approximation, chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système. Ainsi, la fonction d'onde de N électrons est réduite à un produit de n fonctions d'onde Ψ_i à un seul électron :

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(\vec{r}_i)$$

L'approximation basée sur l'hypothèse d'électrons libres suppose que les mouvements des électrons ne sont pas corrélés, ce qui n'est pas tout à fait réaliste car les électrons interagissent les uns avec les autres. Hartree a proposé une méthode appelée "Self-Consistent Field" (SCF) pour résoudre l'équation de Schrödinger, mais cette méthode a ses limites car elle ne traite pas les électrons en interaction comme des fermions. En outre, l'Hamiltonien utilisé dans cette méthode n'est qu'une approximation de champ moyen, ce qui limite sa précision dans la description des systèmes complexes. Pour surmonter ces difficultés, d'autres approximations sont nécessaires pour améliorer la résolution de ce problème complexe de l'interaction électronique.

II.5. L'approximation de Hartree-Fock.

L'approximation de Hartree-Fock [36] est une extension de l'approximation de Hartree qui prend en compte la symétrie de permutation des fonctions d'ondes, ce qui conduit à l'inclusion de l'interaction d'échange. Cette interaction d'échange est due au principe d'exclusion de Pauli, qui découle du principe d'incertitude de Heisenberg, et qui exige que toutes les fonctions d'onde d'un système soient antisymétriques par rapport à l'échange de deux particules. Fock a proposé une expression pour la fonction d'onde d'un système à n électrons en utilisant une combinaison linéaire de fonctions d'ondes d'électrons indépendants, qui peut être représentée sous la forme d'un déterminant de Slater.

$$\psi_{el}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_1(r_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_1(r_n) & \dots & \psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 5})$$

L'approximation de Hartree-Fock donne de bons résultats en physique moléculaire, mais elle est limitée aux systèmes avec peu d'électrons, tels que les petites molécules [37]. De plus, elle ne prend pas en compte les effets de corrélation électronique, ce qui limite sa précision dans la description de systèmes complexes. Néanmoins, cette méthode est considérée comme la première étape dans l'évolution théorique de la DFT, ce qui la rend plus facile à comprendre et à appliquer.

II. 6. Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) a permis le développement important du calcul ab-initio en physique. Son principe fondamental est que toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonction de la densité de l'état fondamental $\rho_0(r)$. Les travaux originaux de Thomas [38] et Fermi [39] en 1927 ont introduit l'idée de la DFT, mais leurs approximations étaient insuffisantes pour les calculs de structure électronique. Dirac [40] a corrigé cette lacune en introduisant l'approximation d'échange locale en 1930. Les théorèmes clés de la DFT ont été formulés par Hohenberg, Kohn et Sham. Pour comprendre cette théorie, il est essentiel de comprendre la densité électronique, qui est la quantité centrale de la DFT.

II.6.1. Densité électronique

Dans ce chapitre, nous avons considéré les électrons comme des particules indissociables et indiscernables, ce qui signifie qu'un électron ne peut pas être localisé en tant que particule individuelle [41]. Cependant, on peut estimer la probabilité de sa présence dans un élément de volume, ce qui correspond à la densité électronique (ρ).

$$\rho(\vec{r}) = \int |\psi_1(r_1, r_2, \dots, r_n)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (\text{II. 6})$$

La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive qui ne dépend que des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace, et elle permet de connaître les régions de l'espace où les électrons sont le plus souvent localisés. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut le nombre total d'électrons (N)

lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace. Ainsi, les électrons doivent être considérés dans leur aspect collectif, formant un nuage électronique.

II.6.2. Théorèmes et équations de Hohenberg et Kohn

L'approche développée par P. Hohenberg et W. Kohn s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes [42].

Théorème 1 :

« L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ donné ». Cette fonctionnelle peut s'écrire donc sous la forme :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}} d\vec{r} \quad (\text{II. 7})$$

$$F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] = T_{\text{el}}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{el-el}}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 8})$$

Où :

- ✓ $F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})]$: est une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$ pour n'importe quel système à plusieurs électrons
- ✓ $T_{\text{el}}[\rho(\vec{r})]$: la fonctionnelle de l'énergie cinétique des électrons
- ✓ $V_{\text{el-el}}[\rho(\vec{r})]$: la fonctionnelle de l'énergie d'interactions électron-électron.

La connaissance de la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les propriétés physiques de cet état. Cependant, comment peut-on savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental, l'objet de l'énoncé du deuxième théorème d'Hohenberg et Kohn.

Théorème 2 :

« La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à la densité exacte de l'état fondamental ».

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (\text{II. 9})$$

Avec ρ_0 est la densité de l'état fondamental.

En résumé, la densité électronique de l'état fondamental d'un système défini par un potentiel externe peut fournir toutes les propriétés physiques du système. Cependant, la principale difficulté réside dans le calcul de la fonctionnelle $F_{\text{HK}}[\rho(r)]$ pour un système composé de N électrons.

II. 6. 3. Équations de Kohn et Sham.

Les travaux de Kohn et Sham [43] ont proposé une approche alternative qui consiste à remplacer le système réel, qui interagit pleinement, par un système fictif non interactif. Cette approche vise à résoudre les problèmes associés au théorème d'Hohenberg et Kohn. Dans le cadre de la théorie de Kohn et Sham, la fonctionnelle de densité $F_{\text{HK}}[\rho(r)]$ pour le système réel interactif peut être exprimée sous la forme suivante :

$$F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_{\text{H}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 10})$$

Où :

- ❖ $T_0[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant.
- ❖ $E_{\text{H}}[\rho(\vec{r})]$: désigne le terme d'Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leurs densités de charge).
- ❖ $E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]$: une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter électronique appelée énergie d'échange-corrélation.
- ❖ $V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})]$: présente l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme d'énergie Hartree est utilisé pour décrire l'énergie cinétique des électrons libres, qui est très importante pour comprendre leurs états. Ces termes sont essentiels pour étudier l'interaction entre les électrons. Les différences entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant, ainsi que celles entre l'énergie d'interaction réelle et l'énergie d'Hartree, sont prises en compte dans l'énergie d'échange et de corrélation $E_{\text{xc}}[\rho(r^{\rightarrow})]$, dont la formule exacte n'est pas connue.

L'approche de Kohn et Sham implique la résolution de l'équation de Schrödinger sous une forme spécifique, qui peut être reformulée comme suit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \epsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle \quad i = 1, N \quad (\text{II. 11})$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{ext}} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{\text{xc}} \quad (\text{II. 12})$$

La fonctionnelle d'échange et de corrélation est utilisée pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation dans un système, en dérivant l'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité de particules. Ce potentiel peut être difficile à déterminer, car il reflète notre ignorance quant à l'état réel et à l'évolution du système.

$$V_{\text{xc}}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II. 13})$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II. 14})$$

Afin de résoudre les équations de Kohn et Sham, il est nécessaire de suivre une approche auto-cohérente qui implique de commencer à partir d'une certaine densité électronique initiale. À partir de cette densité, un potentiel effectif est calculé et les équations sont résolues pour obtenir une nouvelle densité électronique. Ensuite, à partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif est calculé et le processus est répété jusqu'à ce qu'une convergence satisfaisante soit atteinte, ce qui est déterminé en comparant la nouvelle densité électronique à la précédente en utilisant un critère de convergence défini à l'avance, comme illustré dans la Figure II.1.

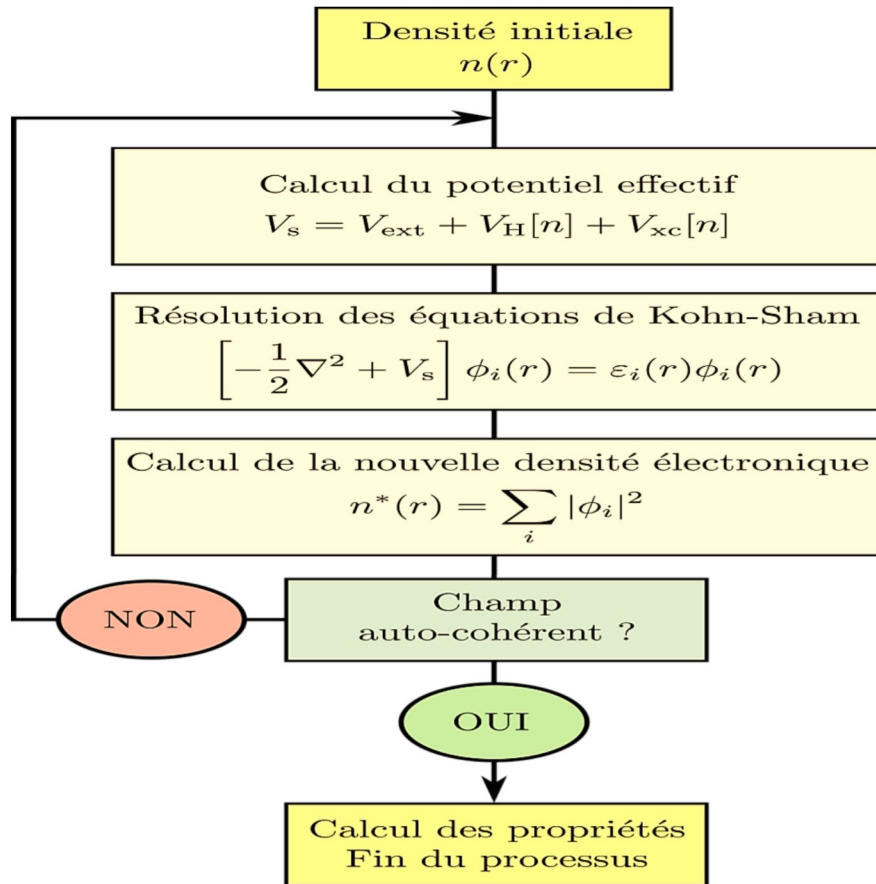


Figure II.1. Schéma de la résolution auto-cohérent des équations de Kohn et Sham

En bref, la méthode de la DFT offre la possibilité théorique de résoudre exactement l'équation de Schrödinger, mais en pratique, elle nécessite une approximation de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Depuis son introduction en 1965, de nombreuses approximations ont été développées et utilisées, et le choix de la fonctionnelle peut avoir un impact significatif sur les propriétés calculées. Par conséquent, le choix de la fonctionnelle est souvent un enjeu crucial dans les calculs de DFT.

II. 6. 4. Résolution des équations de Kohn-Sham

Il existe différentes méthodes pour résoudre les équations de Kohn et Sham [44], qui peuvent être classées en fonction de leurs caractéristiques distinctes.

- ◆ Le potentiel d'interaction électron-noyau V_{ext}
- ◆ Le potentiel d'échange-corrélation V_{xc}
- ◆ La base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'onde.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) + V_{\text{xc}}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \epsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle \quad (\text{II.15})$$



(a)



(b)



(c)



(d)

Où :

(a) Energie cinétique déterminée par un calcul relativiste ou non.

(b) Potentiel d'interaction électron-noyau V_{ext} .

Il existe deux grandes classes de potentiels :

- ✱ Les pseudo-potentiels
- ✱ Les potentiels tous électrons : type Muffin-tin ou Full Potential

(c) Potentiel d'échange-corrélation V_{xc} :

- GGA
- LDA

(d) Base sur laquelle est développée la fonction d'onde :

- ✚ Base numérique de type ondes planes
- ✚ Base optimisée : Orbitales linéarisées Muffin Tin (LMTO)
- ✚ Ondes planes augmentées (LAPW).

En matière de calculs en chimie quantique, il est commun de traiter les états de cœur et de valence de manière distincte, indépendamment de l'approche utilisée. Plus précisément, la résolution de l'équation de Schrödinger est appliquée aux électrons de valence, tandis que les électrons de cœur sont soit traités par des calculs atomiques séparés, soit leur contribution est prise en compte dans un potentiel effectif.

II.6.5. Approximations d'échange-corrélation dans la DFT

La théorie DFT, qui repose sur les équations de Kohn et Sham, est rigoureusement exacte car la densité électronique qui minimise l'énergie totale est celle du système réel en interaction. Cependant, la difficulté majeure consiste à déterminer les fonctionnelles d'échange-corrélation

E_{xc} , qui doivent être approximées pour pouvoir résoudre les équations de Kohn-Sham. Plusieurs approximations ont été proposées, telles que l'approximation de la densité locale (LDA) qui était la première fonctionnelle propre DFT proposée par Kohn et Sham en 1965. D'autres approximations ont ensuite été développées pour mieux tenir compte de la non-homogénéité, comme les approximations du gradient généralisé (GGA) ou la TB-mBJ.

II.6.5.1. Approximation de la densité locale (LDA)

La densité locale (LDA) est la méthode d'approximation la plus simple pour l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} . Elle consiste à remplacer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène [45], en supposant que la distribution de charges dans une petite région spatiale d'un gaz non homogène est similaire à celle d'un gaz homogène de densité équivalente. En d'autres termes, on suppose que la densité électronique locale est uniforme.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \delta_{xc}([\rho(\vec{r})])\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (II. 16)$$

- ✓ $\delta_{xc}(\rho(\vec{r}))$: désigne l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogènes de densité $\rho(\vec{r})$. Notons qu'elle est fonction de r d'où la contribution à l'échange non local.

L'approximation LDA consisté à considérer $E_{xc}[\rho(r)]$ comme une fonctionnelle locale de la densité électronique $\rho(r)$, c'est-à-dire qu'elle dépend de la densité en (r) .

$$E_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = E^{homg}[\rho(\vec{r})] \quad (II. 17)$$

II.6.5.2. Amélioration de la LDA : Approche GW

La LDA est une méthode qui approxime le potentiel d'échange-corrélation du solide par celui d'un gaz d'électrons libres, ce qui conduit à des gaps erronés dans le cas des semi-conducteurs car le potentiel présente une discontinuité lorsqu'on ajoute ou enlève un électron. Une approche de type Hartree-Fock rectifie cela en entourant l'électron de son trou d'échange, mais cela conduit à une surestimation du gap, car les corrélations sont négligées. La méthode GW corrige

cette erreur en introduisant une correction des corrélations à l'auto-énergie, ce qui permet d'obtenir la valeur de l'énergie des quasi-particules.

Dans l'approche GW, on utilise la théorie de perturbation pour corriger l'approximation LDA qui ne tient pas compte des corrélations électroniques. On calcule d'abord les énergies propres dans le cadre de LDA, puis on détermine les caractéristiques des plasmons à partir des matrices diélectriques ϵ . En utilisant un modèle de plasmons-pôles, on établit le potentiel dynamiquement écranté W et la correction à la self-énergie $\Sigma = GW$. Finalement, les énergies des quasi-particules sont obtenues de manière auto-cohérente. Cette approche permet de normaliser le potentiel d'échange-corrélation et d'obtenir des quasi-particules se déplaçant dans un potentiel dynamiquement écranté, ce qui améliore la précision des calculs des propriétés électroniques des solides, notamment des gaps d'énergie.

II.6.5.3. Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA), qui est une amélioration par rapport à l'approximation de la densité locale (LDA) en physique quantique, prend en compte le gradient de la densité électronique locale ($\nabla\rho(r)$) [46] en plus de la densité elle-même ($\rho(r)$) dans le potentiel d'échange et de corrélation. Cela diffère de l'approximation LDA, où le potentiel ne dépend que de la densité électronique locale. En d'autres termes, l'approximation GGA améliore la précision de la prédiction des propriétés physiques en prenant en compte le gradient de la densité électronique locale.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\rho(\vec{r}) \quad (II. 18)$$

Avec :

- ✓ $[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$: la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient.

La méthode d'approximation GGA, bien qu'elle corrige certaines limites de la méthode LDA, montre des déficiences dans le traitement de certains matériaux fortement corrélés. Par conséquent, il est essentiel d'améliorer l'approximation GGA en y incorporant une correction appropriée.

II.6.5.4. Approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation de spin

Dans le cas des systèmes magnétiques, qui présentent des couches d'électrons d et f incomplètes, les densités électroniques sont influencées par la polarisation de spin, à savoir $\rho_{\uparrow}$ pour la densité électronique de spin majoritaire et $\rho_{\downarrow}$ pour la densité électronique de spin minoritaire. L'énergie d'échange-corrélation dépend de ces deux densités de spin, c'est-à-dire du spin up et du spin down. Elle est définie par une fonctionnelle qui peut être exprimée comme suit [47, 48] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \delta_{xc}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})) \rho_{\uparrow}(\vec{r}) \rho_{\downarrow}(\vec{r}) d^3r \quad (II.19)$$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \delta_{xc}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})) \nabla \rho_{\uparrow}(\vec{r}) \nabla \rho_{\downarrow}(\vec{r}) d^3r \quad (II.20)$$

Avec $\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) \quad (II.21)$

II.6.5.5. Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

La fonctionnelle de Tran et Blaha [49] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [50]. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA ou PBE (la version du GGA pour les solides). Tran et Blaha proposent dans leur article une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson sous la forme :

$$v_{xc}^{mBJ} = cv_{xc}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\mathbf{r})}{12\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad (II.22)$$

Avec:

✚ $\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2$: la densité électronique

✚ $t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}|^2$ la densité d'énergie cinétique (Tran et Blaha fait partie des méta-GGA)

✚ $v_{x,\sigma}^{BR}(r)$: Le potentiel de Becke-Roussel

Le potentiel de Becke-Roussel (BR) [51], présenté ici, est presque équivalent au potentiel de Slater utilisé dans Becke et Johnson, et pour les atomes, ces deux potentiels sont pratiquement identiques.

II.6.5.6. L'approximation du Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) ou fonctionnelles hybrides :

Les fonctionnelles hybrides ont été améliorés en utilisant l'échange et la corrélation de la fonctionnelle PBE, et peuvent maintenant être exprimées de manière linéaire en utilisant un coefficient de mélange $\alpha = 1/4$ dérivé de la théorie de perturbation [52].

$$E_{xc}^{PBE0} = \alpha E_x^{HF} + (1 - \alpha) E_x^{PBE} + E_c^{PBE0} \quad (\text{II. 23})$$

Où :

- E_{xc}^{PBE0} : est l'échange et corrélation de PBE.
- E_x^{PBE} : est la partie d'échange de PBE.
- E_c^{PBE0} : est la partie corrélation de PBE.
- E_x^{HF} : est l'échange de HF (Hartree-Fock).

Il est important de tenir compte de L'échange de la fonctionnelle PBE0 :

$$E_{xc}^{PBE0} = \alpha E_x^{HF} + (1 - \alpha) E_x^{PBE} \quad (\text{II. 24})$$

Les fonctionnels hybrides utilisent des composantes d'échange divisées en courte portée et longue portée. En choisissant un paramètre de Hartree-Fock spécifique, tel que $\omega = 0.15$, les contributions d'échange à longue portée de la fonctionnelle PBE s'annulent mutuellement avec les contributions d'échange de Hartree-Fock. Ainsi, une nouvelle fonctionnelle hybride, appelée

Heyd, Scuseria et Ernzerhof (HSE) [53, 54] peut être obtenue. Les nouvelles fonctionnelles hybrides peuvent être exprimés sous forme linéaire et sont utilisées en physique théorique.

II.6.5.7. Introduction à la méthode Linéaire des Ondes Planes Augmentées (LAPW)

Dans le but de prédire les propriétés électroniques des matériaux, diverse méthode ont été employées en allant des méthodes classiques aux approches de la mécanique quantique. Ainsi plusieurs méthodes de calcul ont vu le jour, à savoir : Les méthodes empiriques, Les méthodes semi-empiriques et les méthodes de premier principe ou ab initio. Ces dernières demandent beaucoup de temps de calcul, mais leurs avantages, c'est qu'ils ne nécessitent aucune donnée expérimentale dans les calculs. En vue de décrire correctement les fonctions d'ondes de l'électron du système étudié, il est nécessaire de choisir un ensemble approprié de fonctions de base simples avec lesquelles on peut écrire un développement de série de fonctions d'ondes électroniques.

En effet, la résolution des équations de Kohn-Sham nécessite l'utilisation d'un deuxième type d'approximation qui est d'ordre "technique" lié à la mise en œuvre pratique d'un code de calcul (et non à la DFT), et concerne les choix effectués pour simplifier la résolution de ces équations; il s'agit principalement du choix de la base des fonctions d'ondes pour projeter les états monoélectroniques de Kohn-Sham et du choix de la forme du potentiel effectif généré par un nombre infini de noyaux ou d'ions, c.-à-d., le potentiel externe. Les bases de fonctions d'ondes sont répertoriées dans trois types : (1) combinaison linéaire d'orbitales atomiques (linear combination of atomic orbitals "LCAO"), (2) ondes planes augmentées linéarisées (linearized augmented plane waves "LAPW") et (3) ondes planes (Plane Waves "PW"). De l'autre côté, on pourra citer trois formes du potentiel : le modèle de jellium, la méthode des pseudopotentiels et les méthodes tous électrons. Dans cette partie on ne s'intéresse qu'à la description des approches implémentées dans notre code de calcul « WIEN2K ».

II.6.5.8. Méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) [55] est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW). Donc, avant d'entamer cette nouvelle méthode, on commence tout d'abord par un petit rappel sur les différents aspects de la méthode APW et ces motivations dans la méthode LAPW. En 1937, Slater [56,57] a développé une nouvelle méthode APW dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette

approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de régions [58] :

- ✚ La première région appelé également la région Muffin-Tin (MT) est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est à dire ils varient fortement, donc, dans cette région qui est définie par des sphères atomiques (S) de rayon R_α , le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales « solution de l'équation de Schrödinger.
- ✚ La deuxième région c'est la région interstitielle (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes (Figure II. 2).

La convergence dans cette méthode est contrôlée par un paramètre de « cut-off » $R_{MT} \times K_{max}$ qui est le produit du rayon de la plus petite sphère de muffin-tin (RMT) par l'énergie de coupure de la base d'ondes planes. Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP = Full Potential) qui ne se restreint pas à la composante sphérique. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudo-potentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du noyau. C'est la méthode la plus précise, mais elle est lourde en temps de calcul. Cette méthode est implémentée dans le code WIEN2K, développé par Blaha et Schwarz [59] depuis 1990 à l'Institut de Chimie des Matériaux de Vienne.

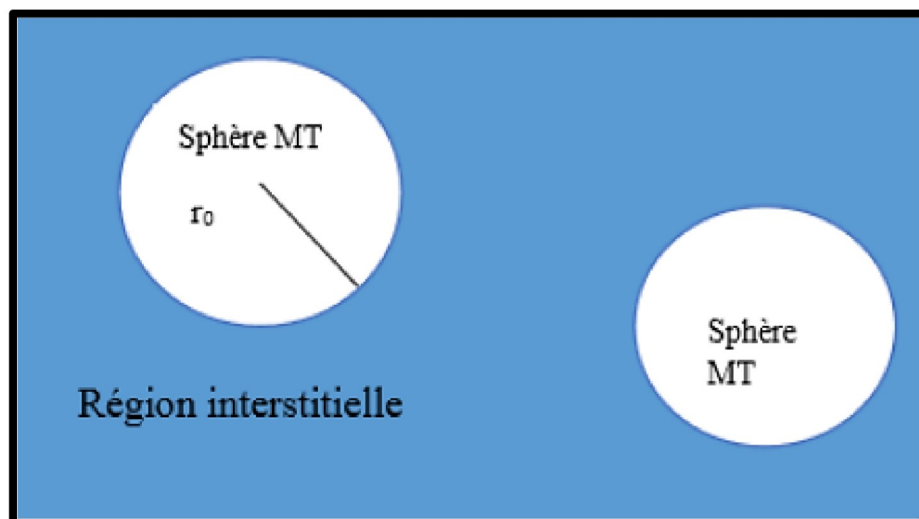


Figure II.2. Potentiel «Muffin-Tin».

II.6.5.9. Théorie de transport

La théorie de transport étudie comment les charges électriques et la chaleur se déplacent à travers un matériau solide en réponse à un champ externe, comme un champ électrique ou un gradient de température. Cette théorie a été largement utilisée dans de nombreuses applications où les coefficients de transport calculés peuvent être comparés avec les résultats expérimentaux pour vérifier leur validité.

II.6.5.9.1. Équation de Boltzmann

En pratique, il est difficile d'utiliser une méthode de calcul plus précise que la DFT sans augmenter considérablement le temps de calcul. Par conséquent, pour décrire les propriétés de transport des matériaux, on utilise souvent des approximations basées sur la réponse des électrons Kohn-Sham plutôt que la réponse du système réel. Deux approches courantes pour étudier les propriétés de transport sont la théorie semi-classique de Boltzmann et la théorie de Green-Kubo. La première prend en compte les effets de diffusion et de relaxation sur les propriétés de transport, tandis que la seconde utilise les coefficients de transport obtenus à partir des fonctions de corrélation du flux du courant ou de la chaleur.

II.6.5.9.2. La théorie semi-classique de transport

L'équation de transport de Boltzmann dans l'approche semi-classique repose sur une solution approximative de la fonction de distribution semi-classique $f_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$, qui dépend des nombres quantiques des états électroniques, à savoir la bande n et le vecteur d'onde $\mathbf{k}$. Cette fonction de distribution donne la probabilité de trouver un électron dans la région $(\mathbf{r}, \mathbf{r}+d\mathbf{r})$ avec un vecteur d'onde $\mathbf{k}+d\mathbf{k}$ au temps t . En un intervalle de temps dt , un certain nombre d'électrons entrent et sortent de l'élément étudié, ce qui est dû à la diffusion des électrons par les phonons et les impuretés. Cela conduit à une modification de l'équation de transport de Boltzmann.

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial f_{diff}}{\partial t} + \frac{\partial f_{champ}}{\partial t} + \frac{\partial f_{coll}}{\partial t}$$

À l'équilibre la dérive de la fonction de distribution est nulle.

$$\frac{\partial f_{diff}}{\partial t} + \frac{\partial f_{champ}}{\partial t} = -\frac{\partial f_{coll}}{\partial t}$$

II.6.5.9.3. Approximation du temps de relaxation

Le temps de relaxation d'un système indique que la fonction de distribution des particules dans le système ne dépend pas de sa configuration antérieure. Autrement dit, les collisions entre les particules du système effacent toute trace de leur état précédent. Ces collisions jouent un rôle crucial en ramenant le système vers un état stable d'équilibre, et elles contiennent des informations sur la façon dont les particules se diffusent à travers le système.

Chapitre III : Dopage et Co- dopage du composé TiO_2 par (Sm, C): Etude Ab initio

III.1. Introduction

Les semi-conducteurs à base d'oxydes métalliques sont des matériaux émergents largement utilisés dans les domaines de l'énergie et de l'environnement [60-63]. En dopant ces oxydes métalliques avec des impuretés telles que C, Ga et N, il est possible d'améliorer et de moduler leurs propriétés optiques, structurelles et ferromagnétiques [64-69], offrant ainsi de nouvelles opportunités pour la création de semi-conducteurs ferromagnétiques dilués [70]. Parmi ces matériaux, le dioxyde de titane (TiO_2) est l'un des plus prometteurs en raison de son faible coût, de sa stabilité thermique et chimique, de son activité catalytique importante et de son respect de l'environnement. Le TiO_2 est largement utilisé dans de nombreuses applications telles que la photovoltaïque, la photocatalyse, la production d'hydrogène, la purification de l'air, les surfaces autonettoyantes, les applications anticorrosion et la lithographie photocatalytique. Cependant, ses rendements photovoltaïques et photocatalytiques limitent ses applications étendues en raison de certains facteurs. Ces facteurs incluent notamment le manque d'absorption de la lumière solaire dans la plage du spectre visible, les recombinaisons électron-trou qui réduisent l'efficacité de la photocatalyse et la faible conductivité électrique du TiO_2 , qui limite son utilisation dans les applications photovoltaïques. Pour pallier à ces limitations, de nombreuses études ont été entreprises pour améliorer les propriétés du TiO_2 dopé en utilisant des techniques telles que le dopage au N [71], le codopage (N, Nd) [72] et le dopage à l'Al [73]. Dans la famille des semi-conducteurs métal-oxyde, le dioxyde de titane (TiO_2) est l'un des matériaux les plus prometteurs connus pour ses fonctionnalités sous irradiation solaire en raison de son faible coût, de son respect de l'environnement, de sa grande stabilité thermique/chimique, de son importante activité catalytique, etc. Les principales applications du TiO_2 comprennent la photovoltaïque, la photocatalyse, la production d'hydrogène, les surfaces autonettoyantes, la purification de l'air, les surfaces antibuée, les adjuvants pour le transfert et la dissipation de la chaleur, les applications anticorrosion, le traitement de surface respectueux de l'environnement, la lithographie photocatalytique et le photochromisme [74-82]. Cependant, les rendements photovoltaïques et photocatalytiques réduits du TiO_2 limitent ses applications étendues en raison des principaux facteurs suivants [83] :

- ❖ Recombinaison massive des porteurs de charge photogénérés.
- ❖ Grande bande interdite du TiO_2 .

III.2. La structure cristalline des composés TiO_2

La structure géométrique du TiO_2 non dopé présente une structure rutile, comme le montre la Figure III.1, avec des paramètres de réseau $a = b = 4,5937 \text{ \AA}$, $c = 2,9587 \text{ \AA}$ et un groupe spatial P_{42}/mmn avec un paramètre de distorsion de $u = 0,3048$.

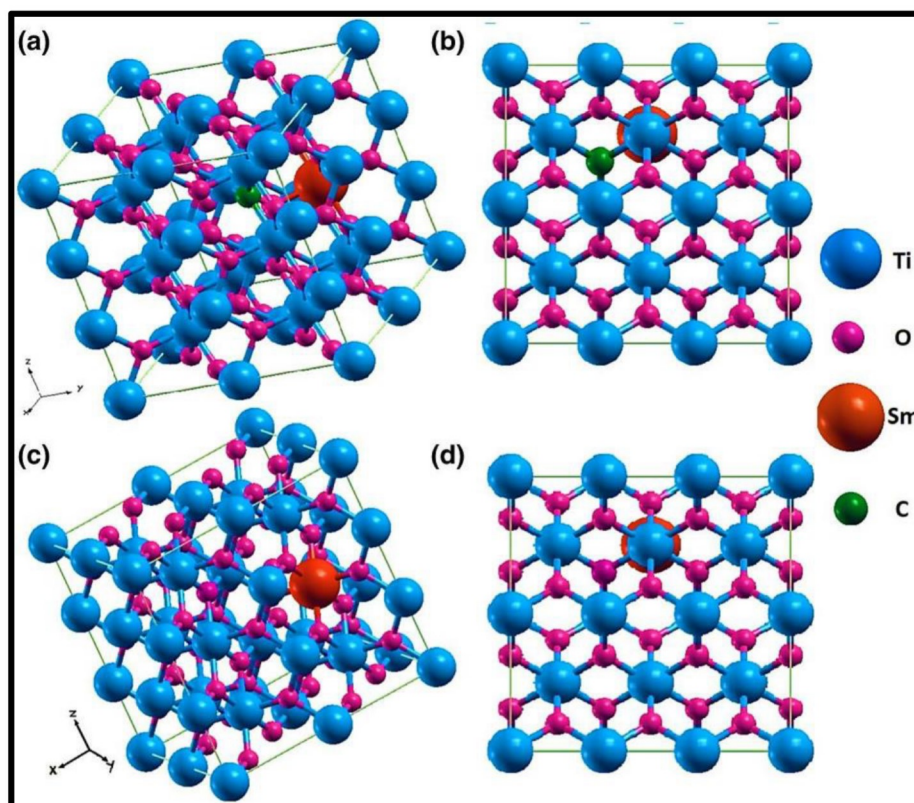


Figure III.1. (a) Structure géométrique de $\text{Ti}_{23}\text{SmCO}_{47}$, (b) Structure dans le plan YZ, (c) Structure géométrique de $\text{Ti}_{23}\text{SmCO}_{48}$ et (d) Structure dans le plan YZ. Ces structures ont été générées à l'aide de Kokalj ([1999](#))[84]

III.3. Détails des calculs

Les calculs ont été réalisés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (FP-LAPW) avec le logiciel WIEN2K [85-87]. Nous avons étudié les propriétés électroniques, magnétiques et optiques de TiO_2 dopé et co-dopés, ainsi que de $\text{RE} = \text{Sm}$, $\text{NM} = \text{C}$ (où RE est une terre rare et NM est un atome non métallique). Pour tous les calculs, nous avons utilisé la fonctionnelle TB-mBJ pour le potentiel d'échange et de corrélation en raison de sa bonne précision par rapport à

GGA-PBE [88-90]. Cette fonctionnelle a également été utilisée dans d'autres études sur les semi-conducteurs d'oxyde [91-94]. Nous avons utilisé des sphères atomiques muffin-tin (MT) avec un rayon de 1,95 a.u pour Ti et Sm et un rayon de 1,60 a.u pour O et C, sans chevauchement. Nous avons choisi un produit $R_{MT} \times K_{max}$ de 9,0 et 500 k-points dans la zone de Brillouin irréductible pour atteindre une convergence auto-consistante. Le critère de convergence a été fixé à une énergie totale de 0,00001 eV. Le potentiel TB-mBJ a permis d'obtenir des bandes interdites précises pour de nombreux semi-conducteurs et isolants [95], offrant ainsi une meilleure précision pour la prédiction des propriétés [96,97].

III.4. Propriétés électroniques des composés TiO₂ pur

La compréhension des propriétés électroniques d'un matériau est essentielle pour analyser la nature des liaisons entre ses différents éléments. Dans les systèmes magnétiques, les calculs sont réalisés en considérant les électrons avec des spins opposés. Ces propriétés incluent la structure de bande, la densité d'états et les caractéristiques magnétiques du matériau.

III.4.1. La structure de bandes de TiO₂ Pur.

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Les structures de bandes électroniques à spins polarisés pour notre composé sont calculées en utilisant l'approximation GGA-PBE et TB-*mBJ* et sont représentées sur les Fig. III.2 on tire les résultats suivants : Le niveau de Fermi étant positionné à l'origine. La bande interdite électronique présente une valeur de $E_g=2,76$ eV.

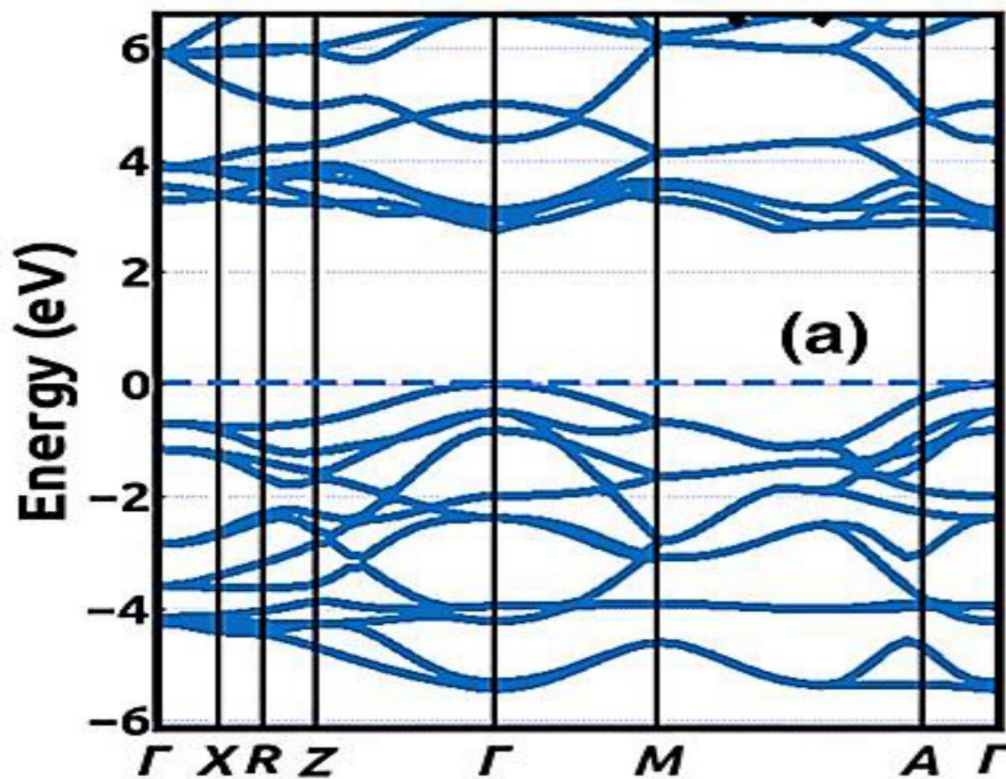


Figure III.2. Structure de bande du cristal de TiO_2 non dopé (cas pur)

III.4.2. Densités d'états totales de TiO_2 Pur.

La Figure III.3 illustre la densité totale d'états (TDOS) de notre composé dans son état pur, sur une plage d'énergie allant de -6 à 6,5 eV. Dans cette Figure, on observe une symétrie entre les spins up et down, cela indique que le TiO_2 n'est pas magnétique mais possède un comportement de semi-conducteur.

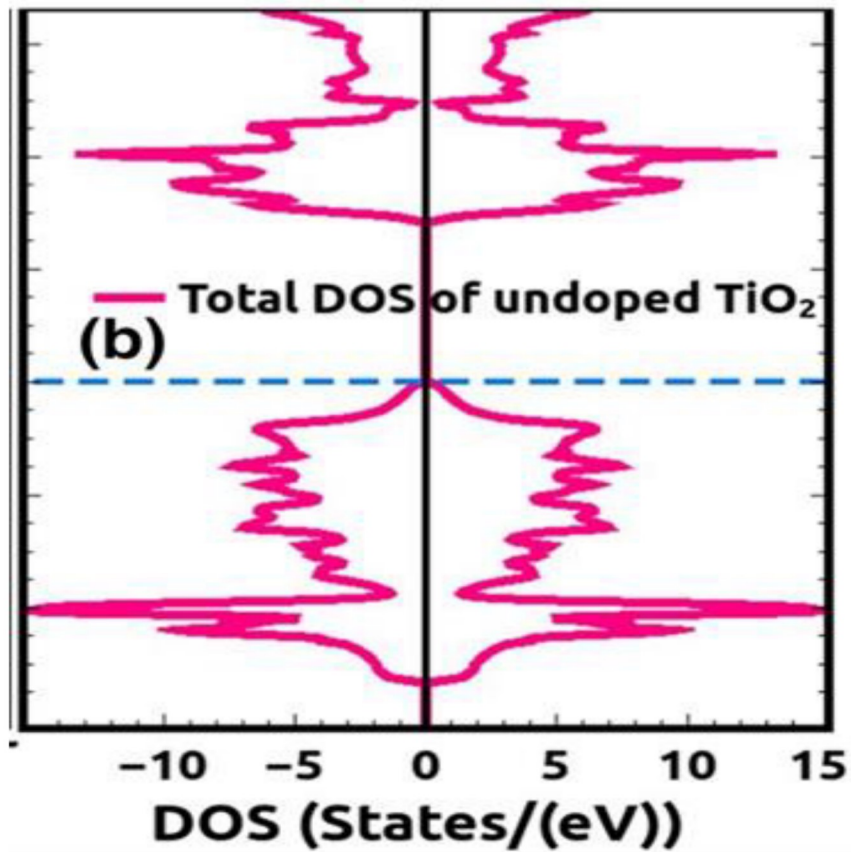


Figure III.3. TDOS du cristal de TiO_2 non dopé (cas pur)

III.4.3. Densités d'états partielles de TiO_2 Pur

La Figure III.4 représente la densité partielle d'états (PDOS) de ce matériau. La bande de valence (BV), localisée entre -5,5 et 0 eV, est divisée en deux régions principales. La première région est dominée par les états 2s des atomes d'oxygène, tandis que la seconde est due à l'hybridation entre les états 2p de l'oxygène et les états 4s des atomes de titane. En outre, la bande de conduction (BC) commence à 2,76 eV et est principalement constituée d'états Ti-3d et d'états O-2p dans ce système.

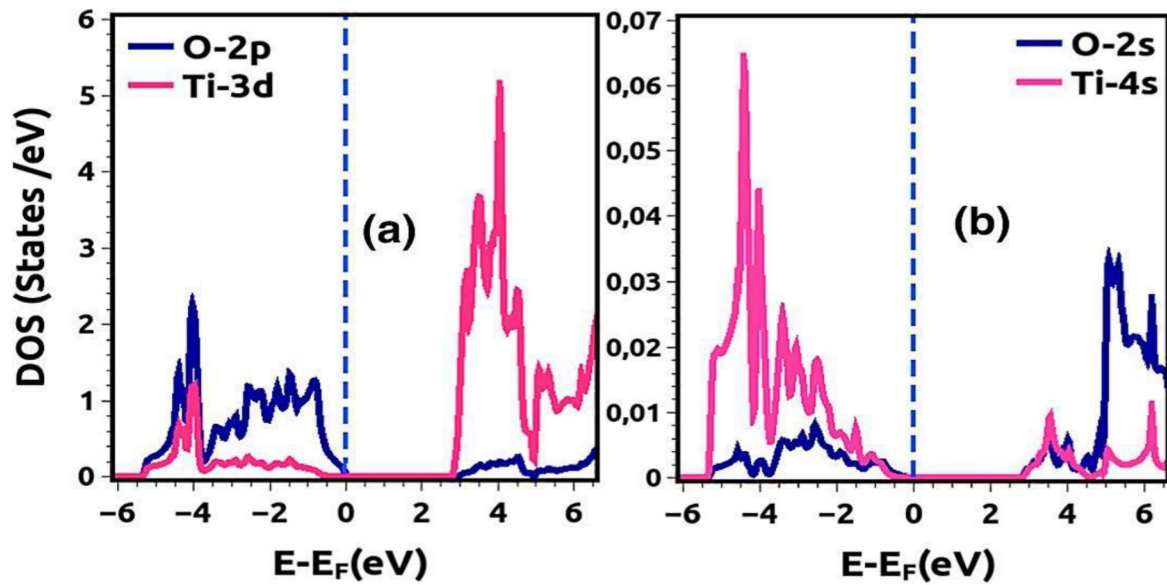


Figure III.4. (a) DOS partielle de 3d-Ti, orbitales O-2p correspondant aux lignes roses et bleues, respectivement, (b) DOS partielle de 4s-Ti, orbitales O-2s correspondant aux lignes roses et bleues, respectivement.

III.5. Propriétés électroniques des composés TiO_2 dopé au Sm et Co-dopés au (Sm, C).

III.5.1. Densités d'états totales et partielles des composés TiO_2 Co-dopés au (Sm, C).

Pour rendre le système magnétique, nous avons dopé et co-dopés notre composé TiO_2 avec deux atomes différents : un atome magnétique, la terre rare samarium (Sm), et un atome non magnétique, le carbone (C). L'incorporation de ces deux atomes modifie la structure électronique et les propriétés magnétiques du semi-conducteur. Les états apparaissant dans la bande interdite du semi-conducteur sont principalement dus aux états dopés.

De plus, nous avons observé un TDOS antisymétrique par rapport aux composantes de spin up et de spin down de ce système. En conséquence, le semi-conducteur est passé d'un état non magnétique à un état magnétique grâce à la contribution de ces deux éléments.

La Figure III.5 représente la densité d'états totale (TDOS) et la densité d'états partielle (PDOS) du TiO_2 co-dopés avec du samarium (Sm) et du carbone (C). Elle montre les contributions à la fois des spins up et des spins down. On observe l'apparition d'états 4f-Sm (2p-C) dans la bande interdite, à proximité du niveau de valence (BV) et du niveau de conduction (BC), respectivement.

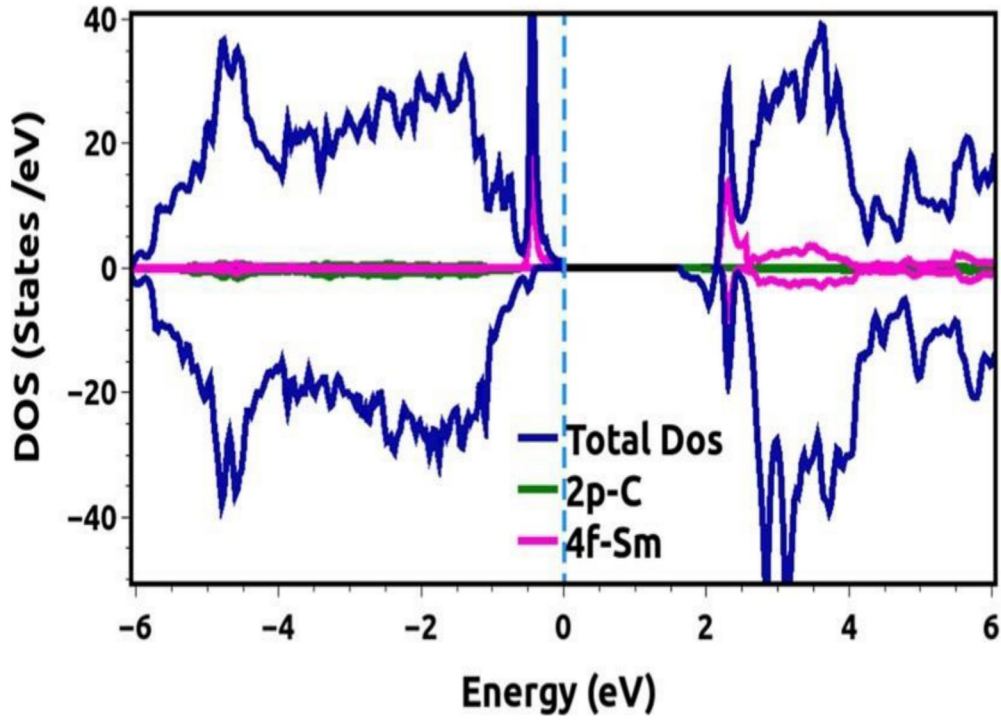


Figure III.5 DOS totales et partielles du spin polarisé du TiO_2 Co-dopés par au Sm et C, le calcul est effectué avec l'approximation TB-mBJ

Le Co-dopage de Sm et de C dans TiO_2 entraîne des modifications des propriétés magnétiques et optiques par rapport au cas de TiO_2 pur. Dans le PDOS du composant spin down, nous observons deux pics situés près du niveau de conduction (BC). Ces pics sont attribués aux états 2p-C et peuvent être interprétés comme résultant d'une hybridation entre les atomes dopés et les atomes hôtes, en raison de l'effet Jahn-Teller [98]. Il convient de noter que la fonctionnelle GGA-PBE, bien qu'elle soit considérée comme rapide par rapport à d'autres approximations, sous-estime les bandes interdites. Par conséquent, afin de déterminer avec précision toutes les propriétés mentionnées, nous avons utilisé la fonctionnelle TB-mBJ dans une supercellule de $2 \times 2 \times 3$.

III.5.2. Densités d'états totales et partielles des composés TiO_2 dopé par Sm.

La Figure III.6 montre que dans le TiO_2 dopé au Sm, tous les électrons sont remplis pour le composant spin up, alors que les électrons de spin down ne sont pas remplis. Nous notons que le degré d'oxydation pour ce cas est de Sm^{3+} dans lequel cinq électrons non appariés sont présents dans ce système.

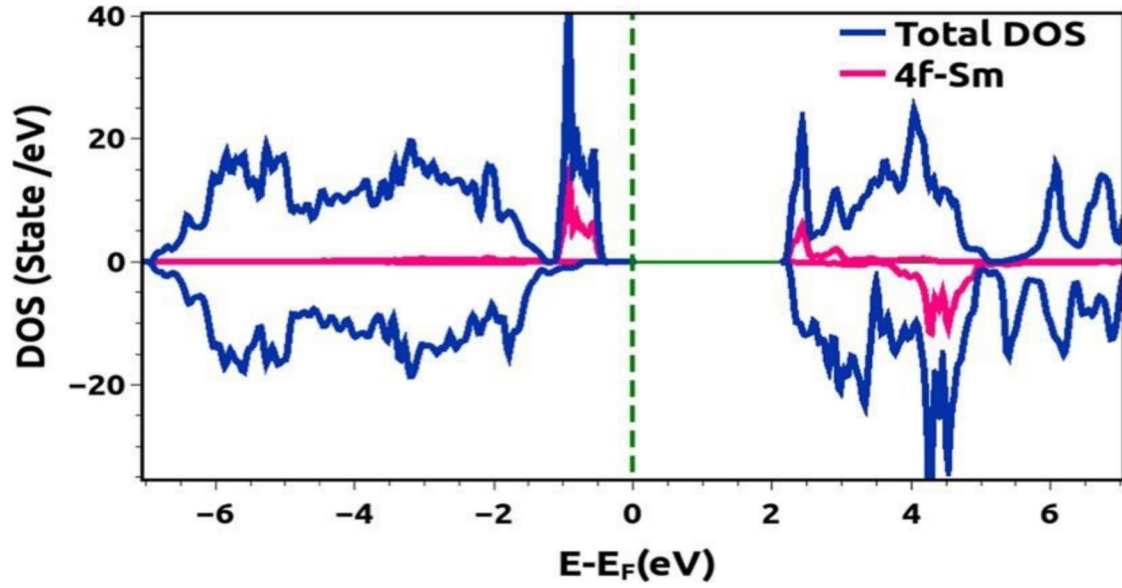


Figure III.6. DOS totales et partielles du spin polarisé du TiO₂ dopés par au Sm, le calcul est effectué avec l'approximation TB-mBJ

Le tableau III.1 indique que le TiO₂ rutile est un semi-conducteur non magnétique, avec un moment magnétique nul. Cependant, les atomes magnétiques (Sm) apportent un moment magnétique au composé TiO₂ dopé au Sm en raison des états 4f polarisés. Les calculs montrent un moment magnétique total de 4.19573 μ_B , qui est en accord avec les données de la littérature [99].

Les états polarisés 4f-Sm et 2p-C dans la bande interdite constituent la principale contribution magnétique pour le système TiO₂ co-dopé (Sm, C). Les états 4f-Sm fournissent un moment magnétique de (3.73218 μ_B) par atome Sm, tandis que les atomes 2p-C contribuent très peu au moment magnétique (-0.01189 μ_B) et ont un effet opposé au spin de Sm. Le couplage d'échange est favorisé par un mécanisme de double échange [100], qui favorise un état ferromagnétique entre les deux atomes Sm du système. Bien que la contribution des états 2p-C soit faible, l'interaction du couplage magnétique est évaluée dans les cas parallèle et antiparallèle. La différence d'énergie ($\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$) entre les états antiferromagnétiques (AFM) et ferromagnétiques (FM) le long de l'axe c'est de 0.00071453 et 0.00074567 eV pour le TiO₂ dopé au Sm et le TiO₂ co-dopé (Sm, C), respectivement. Ces valeurs positives de ΔE indiquent que l'état FM est plus stable pour les deux systèmes.

Matériaux	$M_{TOT}(\mu_B)$	Sm/C(μ_B)	Bande interdite électronique $E_g(eV)$	Bande interdite optique $E_g(eV)$
TiO ₂	0.0	0.0	2.07 (GGA) 2.76 (TB-mBJ)	2.66
	-	-	2.06 ^b , 2.95b, 3.0 ^a	-
Sm dopé TiO ₂	4.19573	3.99999	0.8 2.15	2.09
(Sm, C) co-dopé TiO ₂	3.84839	3.73218/-0.01189	- 1.65	1.61

^a D'après des études expérimentales [101, 102].

^b D'après des études computationnelles [103,104].

Tableau III.1 Moment magnétique total et partiel, bandes interdites électroniques et optiques pour le TiO₂ non dopé, le TiO₂ dopé au Sm et le TiO₂ co-dopé (Sm, C)

III.6. Propriétés Optiques des TiO₂ dopé au Sm et Co-dopé au (Sm, C).

La compréhension des interactions entre la lumière et la matière dans la physique de l'état solide est essentielle pour étudier les propriétés optiques des matériaux, telles que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. En utilisant la DFT, il est possible de calculer différentes propriétés optiques, telles que l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et d'absorption, en se basant sur la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$. Cette approche est un outil puissant pour mieux comprendre les propriétés électroniques des matériaux.

Des études précédentes ont révélé que l'utilisation de deux dopants dans le titane avait un effet synergique plus marqué qu'un seul dopant, ce qui augmentait son efficacité à absorber la lumière visible en réduisant la bande interdite [105-108]. Dans cette partie optique, nous avons mené une étude pour analyser l'effet du co-dopage de carbone et de samarium sur les propriétés optiques du TiO₂. Les résultats du tableau III.1 au-dessus montrent clairement que la largeur de bande interdite du TiO₂ diminue de 2,76 eV à 2,15 eV pour le TiO₂ dopé au Sm, et à 1,65 eV pour le TiO₂ co-dopé au (Sm,C).

III.6.1. Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$:

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ est une mesure de l'énergie absorbée par un solide et indique la distance parcourue par la lumière d'une longueur d'onde donnée avant d'être absorbée par le matériau. Sa valeur dépend non seulement du matériau, mais également de la longueur d'onde

de la lumière absorbée. Il est possible de calculer le coefficient d'absorption en utilisant la fonction diélectrique, selon la relation suivante :

$$\alpha(\omega)_{\alpha\alpha} = \frac{2\omega}{c} \left(\frac{-\text{Re}(\epsilon(\omega)_{\alpha\alpha}) + |\epsilon(\omega)_{\alpha\alpha}|}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (III.1)$$

La Figure III.7 illustre l'absorption en fonction de la longueur d'onde, montrant que la plus grande absorption de lumière des matériaux se situe dans la région UV lorsqu'on utilise l'approximation TB-mBJ. Dans le cas du TiO₂ co-dopé, les transitions électroniques vont des états occupés formant la bande de valence aux états inoccupés de la bande de conduction en passant par des états intermédiaires (états Sm et C), ce qui améliore l'absorption optique du matériau. Des transitions électroniques vers les états inoccupés via les états intermédiaires 4f-Sm sont également observées dans le TiO₂ dopé au Sm, mais ces transitions sont localisées dans la bande interdite (Figure III.4), nécessitant moins d'énergie d'excitation. Des études expérimentales [109] ont également montré que l'introduction de différents types d'impuretés améliore l'absorption dans la région de la lumière visible. La création de lacunes d'oxygène dans le TiO₂ est une alternative supplémentaire qui conduit à un rétrécissement de la bande interdite et à une amélioration des propriétés d'absorption dans la région de la lumière visible [110-113], comme indiqué dans des études antérieures. Les états défectueux situés en dessous de la bande de conduction peuvent modifier la structure électronique et les propriétés optiques de tout matériau [114,115].

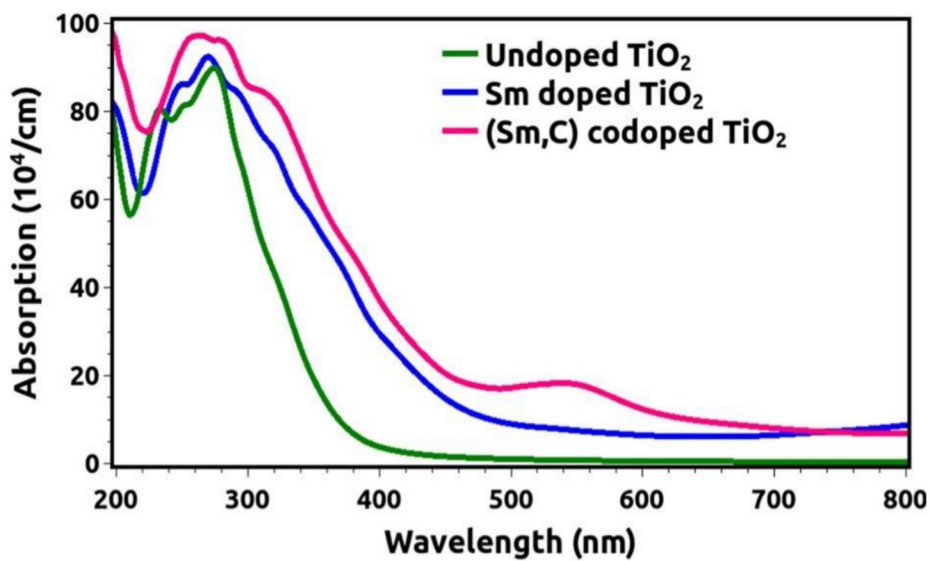


Figure III.7. Coefficient d'absorption pour TiO₂ non dopé, Sm et TiO₂ co-dopé (Sm, C)

III.6.2 .La réflectivité $R(\omega)$:

Le coefficient de réflexion caractérise la quantité d'énergie lumineuse réfléchiée par une surface par rapport à l'énergie incidente. Il dépend des propriétés optiques de la surface, qui peuvent être décrites par la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$. Cette fonction est composée d'une partie réelle et d'une partie imaginaire, et permet de calculer le coefficient de réflexion en utilisant une formule spécifique :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (III.2)$$

La réflectivité est cruciale pour déterminer la performance photovoltaïque d'un composé. Elle indique la capacité d'un matériau à réfléchir la lumière.

La Figure III.8 illustre la réflectivité en fonction de la longueur d'onde pour le TiO_2 non dopé, dopé au Sm et co-dopé au Sm et au C. Nous constatons que pour ces deux derniers systèmes, la contribution de la réflectivité est légèrement supérieure à celle du système non dopé, indiquant ainsi une absorption plus importante dans le domaine de la lumière visible. Par conséquent, ces matériaux présentent de meilleures performances pour le dispositif en question. La conductivité optique est liée à la photoconductivité et joue un rôle crucial pour comprendre les processus internes des matériaux lorsqu'ils sont exposés à une excitation. L'absorption du rayonnement électromagnétique rend le matériau plus conducteur d'électricité.

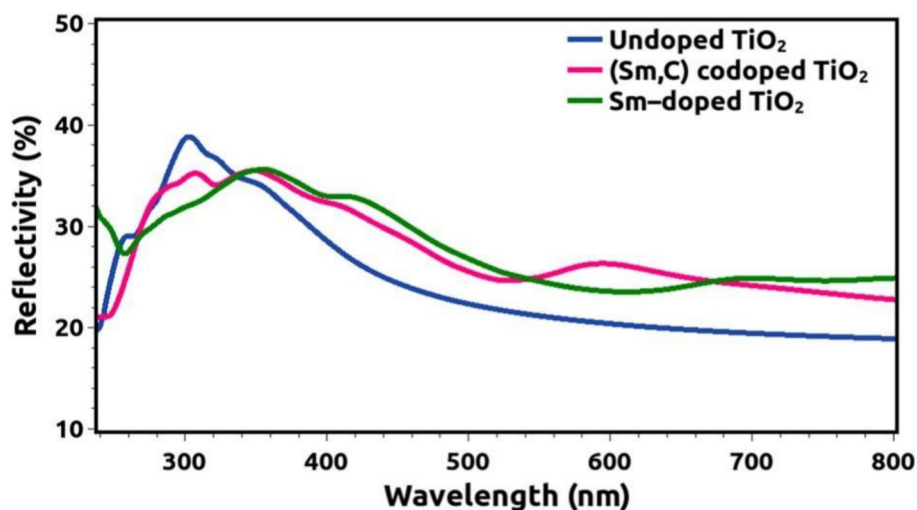


Figure III.8. Réflectivité pour le TiO_2 non dopé, le TiO_2 dopé au Sm et le TiO_2 co-dopé (Sm, C).

III.6.3 La conductivité optique :

La conductivité optique est une mesure de la capacité d'un matériau à conduire l'électricité en présence d'un champ électrique inclus dans la lumière. Elle peut être calculée à partir de la partie réelle de la fonction diélectrique, selon la relation suivante :

$$Re\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} Im\varepsilon(\omega) \quad (III.3)$$

La Figure III.9 montre comment la conductivité optique varie en fonction de l'énergie des photons. Le matériau co-dopé présente une amélioration de la conductivité optique grâce à la présence d'un pic plus élevé à 1,9 eV. Cette amélioration est due à une augmentation du nombre de probabilités de transition, qui résulte de la réduction de la bande interdite du système.

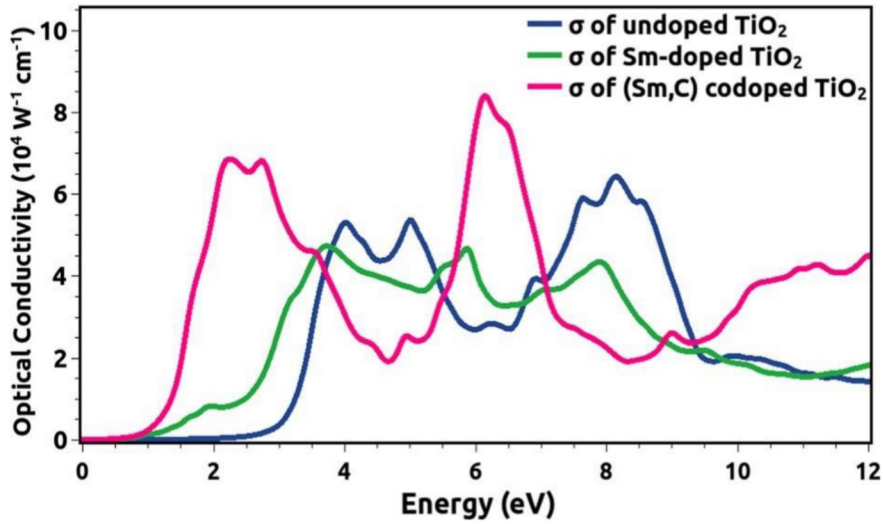


Figure III.9 Conductivité optique pour le TiO₂ non dopé, le TiO₂ dopé au Sm et le TiO₂ co-dopé (Sm, C)

III.6.4 Spectres d'absorption optique.

Elle est déterminée à partir des spectres d'absorption optique en utilisant l'équation suivante [28] :

$$(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (III.4)$$

Où est le coefficient d'absorption, $h\nu$ est l'énergie du photon, A est une constante dépendant de la probabilité de transition et $m=2$ pour une lacune directe et à $1/2$ pour une lacune indirecte.

Enfin, la Figure III.10 présente les estimations des bandes interdites optiques extrapolées pour les trois composants en utilisant la méthode Tauc. À partir de l'équation III.4 et en se basant sur le fait que TiO_2 présente une bande interdite directe comme illustré dans la Figure III.2, nous pouvons estimer les valeurs de la bande interdite optique. Les courbes extrapolées indiquent que TiO_2 , Sm et TiO_2 co-dopé (Sm, C) présentent des valeurs de bande interdite optique respectives de 2,66, 2,09 et 1,61 eV. La bande interdite optique du TiO_2 non dopé correspond à la valeur expérimentale de 3,12 eV [116]. Ces systèmes présentent des comportements différents face à l'excitation électrique, avec le TiO_2 co-dopé (Sm, C) présentant une bande interdite plus étroite que celle du TiO_2 dopé au Sm et non dopé.

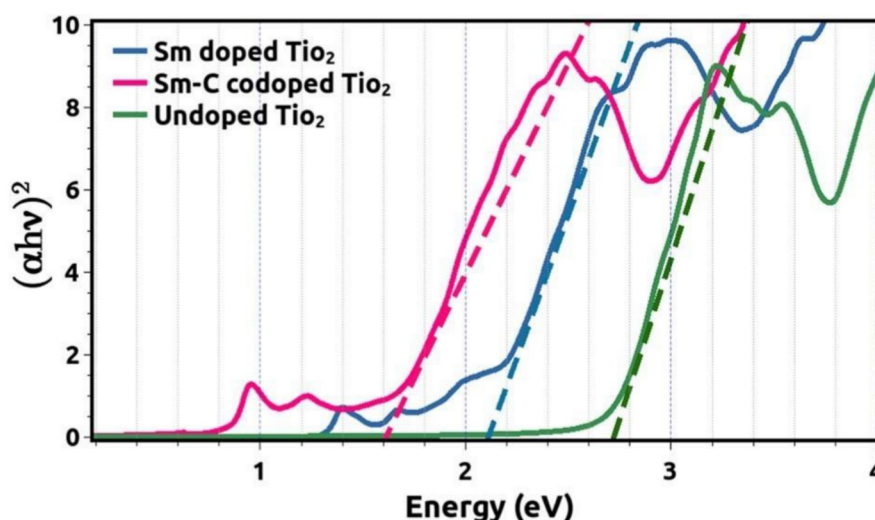


Figure III.10. Tracé de Tauc $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ pour l'estimation de la bande interdite optique du TiO_2 pur, du Sm et du TiO_2 codopés (Sm, C)

Les résultats obtenus indiquent clairement que le TiO_2 co-dopé présente une augmentation progressive des spectres d'absorption et de la conductivité optique, ainsi qu'une réduction de la bande interdite qui est proche de la bande passante de la lumière. De plus, la bande interdite optimale pour un module photovoltaïque optimal correspond à une énergie de 1,4 eV [117-121]. Les propriétés exceptionnelles obtenues grâce au co-dopage du TiO_2 avec des atomes de Sm et de C en font une stratégie efficace pour l'obtention de ces propriétés souhaitables. Ces résultats suggèrent que ces composés pourraient être utilisés comme modules de cellules solaires pour des applications photovoltaïques.

III.7. Conclusion

Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW avec la fonction TB-mBJ pour examiner les propriétés électroniques, magnétiques et optiques de différents composants : le TiO_2 rutile, le TiO_2 dopé au Sm et le TiO_2 codopé (Sm, C). Nous avons constaté que l'approximation TB-mBJ permet d'améliorer significativement les valeurs de la bande interdite et les structures électroniques, notamment en obtenant une bande interdite pour TiO_2 qui correspond à la valeur expérimentale. Nous avons également démontré que le TiO_2 dopé au Sm et le TiO_2 codopé (Sm, C) sont magnétiques et stabilisés dans l'état FM. Par ailleurs, nous avons observé que l'incorporation d'impuretés réduit les bandes interdites et améliore les spectres d'absorption dans le domaine de la lumière visible, ainsi que la conductivité optique. Le TiO_2 codopé (Sm, C) présente une bande interdite ($E_g = 1,61 \text{ eV}$) proche de la valeur optimale pour les modules de cellules solaires ($1,4 \text{ eV}$), ce qui en fait un composé prometteur pour la récolte efficace de la lumière en tant que dispositif photovoltaïque. Enfin, nous avons réussi à synthétiser expérimentalement le TiO_2 codopés (Sm, C) avec une bande interdite énergétique adéquate.

Chapitre IV : Etude des propriétés optiques et thermoélectriques des matériaux demi-Heusler TiXSn ($\text{X} = \text{Ni}, \text{Pt}$)

IV.1 Introduction :

Les composés Heusler, tels que les alliages HH (XYZ avec X et Y comme métaux de transition et Z comme élément du bloc p) et les alliages FH (X_2YZ), sont des matériaux intermétalliques avec des applications potentielles dans les caractéristiques thermoélectriques et d'autres domaines. Ces matériaux sont considérés comme peu coûteux, légers et respectueux de l'environnement, et peuvent être des semi-conducteurs en fonction du nombre de valence des éléments choisis. Les alliages HH sont généralement non magnétiques et ont des facteurs de puissance intrinsèquement élevés, ce qui les rend stables à haute température. Des travaux ont été réalisés sur des matériaux thermoélectriques potentiels tels que TiNiSn et TiPtSn. L'étude des propriétés des matériaux Heusler, telles que la bande interdite et la mobilité limitée des trous résultant des défauts interstitiels Ni dans TiNiSn, peut aider à clarifier leurs caractéristiques. Le calcul du premier principe est un outil utile pour étudier les propriétés magnétiques, optiques, thermodynamiques, de transport et thermoélectriques de ces matériaux.

Pour déterminer les propriétés matérielles des alliages TiNiSn/TiPtSn demi-Heusler, nous avons utilisé des calculs de densité fonctionnelle et de transport de Boltzmann. Nous avons comparé les résultats obtenus avec les données expérimentales pour vérifier leur précision. Nous avons choisi d'étudier ces alliages en raison de leur rendement thermoélectrique élevé et pour déterminer avec précision leur bande interdite et leur réponse optique.

IV.2. Détails des calculs :

Nous avons effectué notre étude en utilisant des calculs de premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (FP-LAPW) implémentée dans le logiciel WIEN2K [122]. Nous avons utilisé l'approximation généralisée du gradient (GGA) avec la paramétrisation de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) pour le potentiel d'échange-corrélation. Toutefois, cette approximation a tendance à sous-estimer les valeurs de la bande interdite et la structure électronique, donc nous avons également employé des fonctionnelles avancées, notamment DFT+U [123] et le potentiel de Beck-Johnson modifié par Tran Blaha (mBJ) [124,125]. Pour assurer la convergence en énergie, nous avons développé les fonctions d'onde dans les régions interstitielles en ondes planes avec une coupure $R_{MT} \times K_{\text{maximum}} = 9,0$ où R_{MT} est le rayon du muffin-tin et K_{max} le grand vecteur d'onde plane. Le critère de convergence énergétique a été fixé à 10^{-5} eV, et nous avons choisi 5000 points k dans la zone irréductible de Brillouin (BZ).

Pour examiner les propriétés thermoélectriques et de transport issus de la théorie des bandes, nous avons utilisé le package BoltzTraP. Ce dernier est basé sur la méthode d'onde plane linéaire augmentée à potentiel complet (FPLAPW) et utilise le package WIEN2K [126,127] pour déterminer les propriétés de transport semi-classiques. Nous avons tout d'abord procédé à une optimisation structurale des composés TiNiSn et TiPtSn demi-Heusler pour obtenir les constantes de réseau d'équilibre. Cette optimisation a été réalisée en utilisant la relaxation d'énergie totale en fonction du volume de la cellule unitaire, selon l'équation d'état de Murnaghan qui peut être exprimée de la manière suivante [128] :

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

Où V_0 et B_0 représentent le volume d'équilibre et le module de masse, ce dernier peut être exprimé comme suit :

$$B_0 = V \frac{d^2 E}{dV^2} \quad (IV.2)$$

B_0 est la valeur de la dérivée de pression de B donnée au volume d'équilibre V_0 .

Selon le calcul de la structure de bande, nous avons étudié les propriétés thermoélectriques de la structure cubique de TiNiSn et TiPtSn (voir Figure. IV.1).

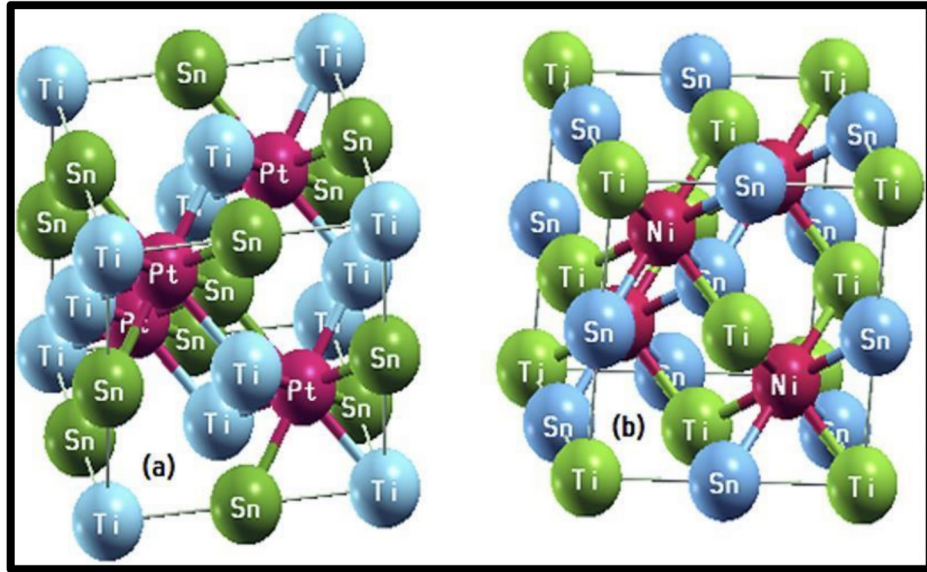


Figure IV.1. La structure cristalline de TiPtSn (a) et TiNiSn (b) (les structures ont été générées par Xcrysden [129]).

IV.3 Propriétés structurales, élastiques et phonon

Au début, pour déterminer les paramètres de réseau optimaux, une étude d'optimisation a été menée. La Figure. IV.2. affiche l'énergie totale en fonction du volume pour les deux TiPtSn (Figure IV.2.(a)). et TiNiSn (Figure IV.2.(b)). Ensuite, les résultats ont été appliqués à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan. La constante de réseau d'équilibre a (Å), le module de masse B (GPa) et sa dérivée de pression B' de TiNiSn et TiPtSn ont été estimés comme illustré dans le tableau IV.1.

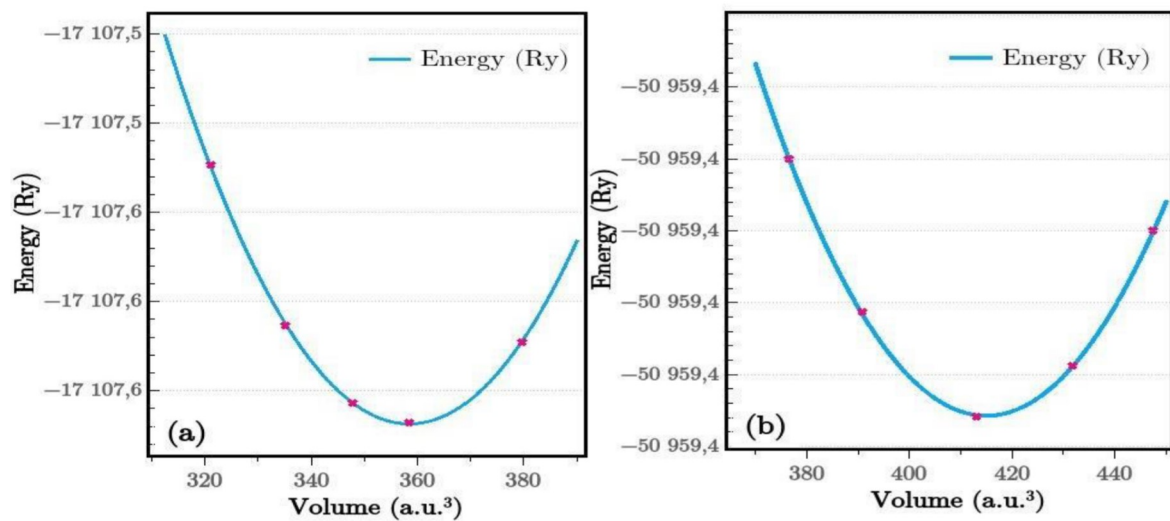


Figure IV.2. Variation de l'énergie totale en fonction de TiPtSn (a) et TiNiSn (b).

Deuxièmement, afin d'étudier les propriétés élastiques de TiNiSn et TiPtSn en utilisant les premiers calculs de principe, nous nous basons sur le package IRElast [130].

Un ensemble de données sur les qualités mécaniques et dynamiques est fourni par les constantes élastiques. Essentiellement, ils nous permettent de spécifier la stabilité et l'élasticité des matériaux en identifiant le type d'action de force qui se produit dans les solides. Il semble qu'il existe trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} , et C_{44} à cause de la symétrie cubique dans ce genre de matériaux.

Composés	a(Å)	B(GPa)	B ⁰	C ₁₁ ,C ₁₂ ,C ₄₄ (GPa)
TiNiSn	5.951*,5.9304[131]	125.892	4.531	260.92,90.57,102.58
TiPtSn	6.236*,6.17[132]	137.544	4.470	225.99,123.90,112.67

*Ce travail

Tableau IV.1. La constante de réseau d'équilibre a(Å), module de masse B (GPa) et sa dérivée de pression B' de TiNiSn et TiPtSn.

En vue d'étudier la stabilité thermique des alliages HH considérés, nous avons examiné la dispersion des phonons en utilisant les modes normaux associés à des vecteurs q donnés, fournis par le logiciel Quantum ESPRESSO version [133].

Les calculs auto-cohérents ont été réalisés avec une précision de 10^{-10} Ry pour l'énergie et 10^{-4} Ry/Bohr pour les forces. Le calcul des phonons a été considéré comme terminé lorsque le seuil d'auto-cohérence est inférieur à 10^{-16} .

Les Figures IV.3(a) et IV.3(b) présentent la dispersion des phonons le long des lignes de symétrie élevée pour les composés TiNiSn et TiPtSn. Nous avons vérifié la stabilité thermique de ces matériaux en effectuant une analyse de fréquence, et nous avons constaté qu'aucune fréquence imaginaire n'était présente dans les résultats des deux matériaux. Nous avons utilisé des cellules conventionnelles de TiNiSn et TiPtSn pour les calculs, chacune ayant une représentation de 9 phonons.

Les branches de phonons pour les deux matériaux sont composées de six modes optiques et de trois modes acoustiques (deux longitudinaux et un transversal). Les modes optiques ayant une faible vitesse de groupe présentent une faible dispersion, et leur contribution au transport de chaleur est donc négligeable. Dans le cas de TiNiSn, on observe un écart de fréquence de $38,2 \text{ cm}^{-1}$ entre les branches acoustique et optique. En revanche, dans le cas de TiPtSn, il y a un léger chevauchement entre les branches acoustiques et optiques avec un écart de basse fréquence de seulement $2,7 \text{ cm}^{-1}$.

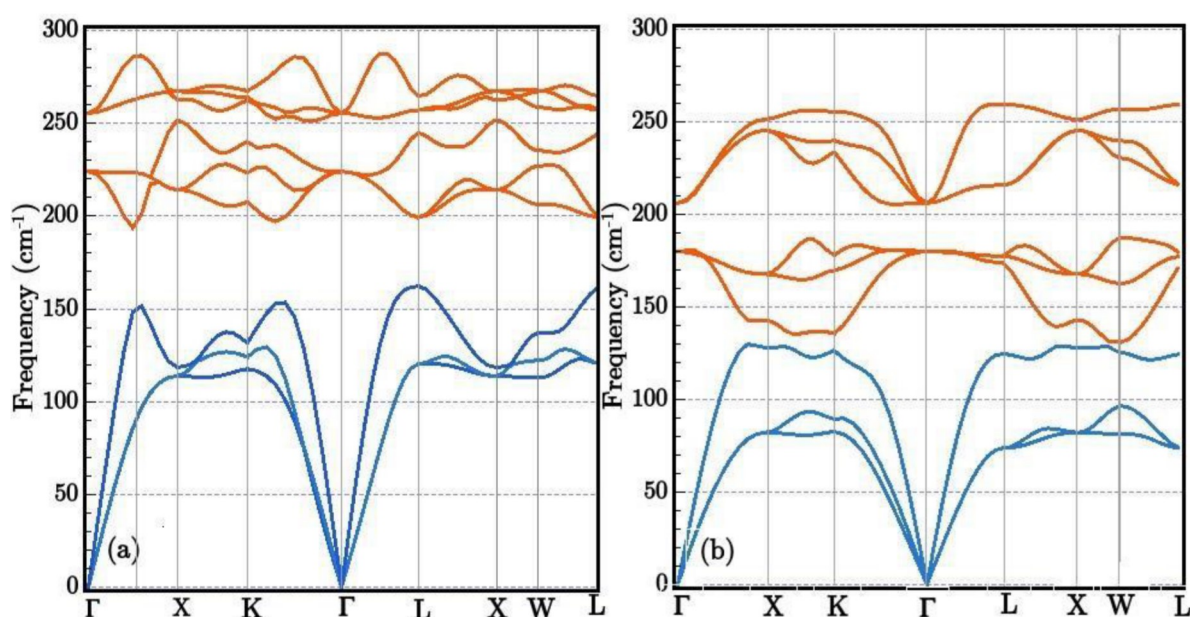


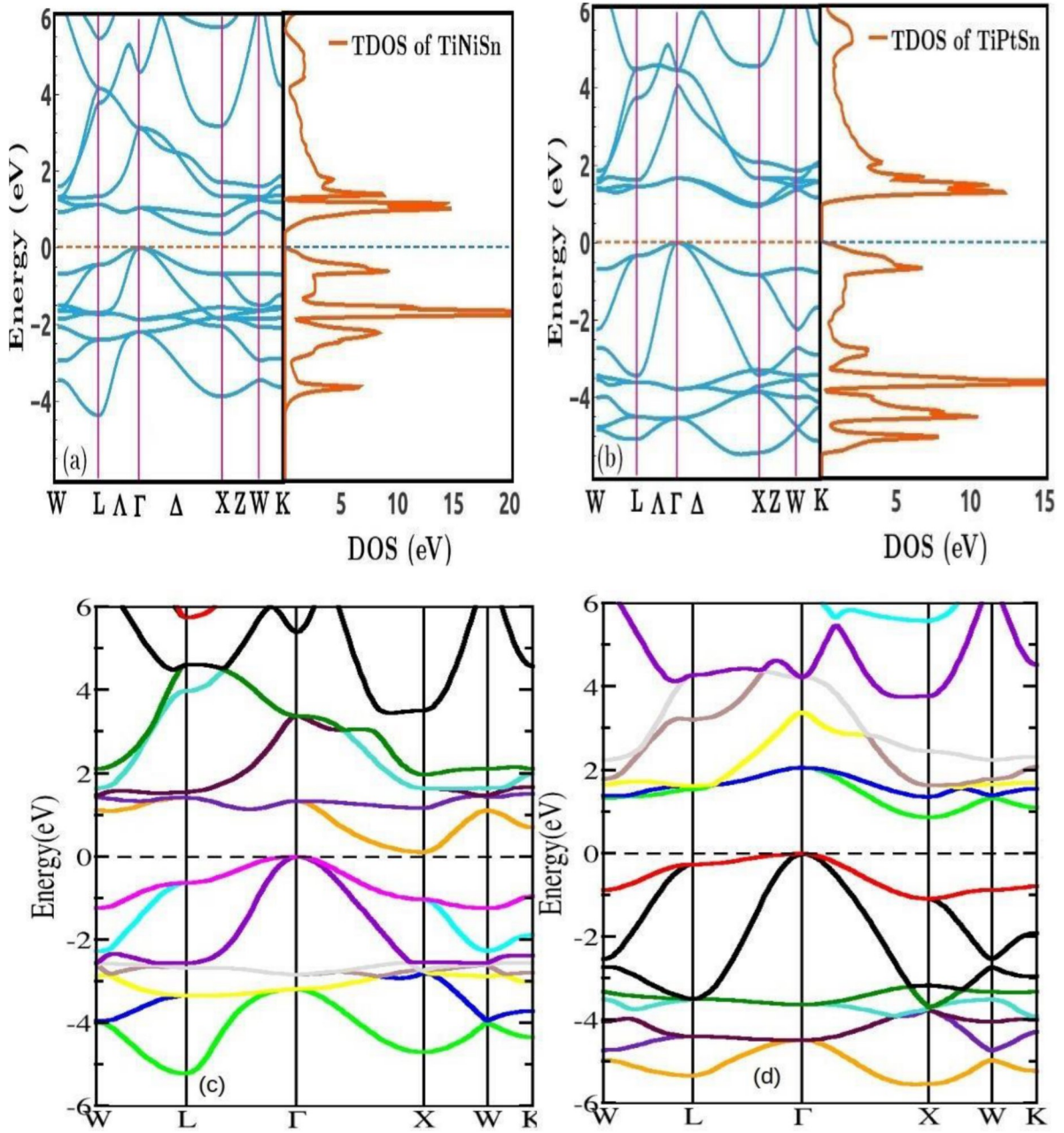
Figure IV.3. Le spectre de phonons calculé de (a) TiNiSn et (b) TiPtSn.

IV.4 Propriétés électroniques

La densité totale d'états (TDOS) et la densité partielle d'états (PDOS) sont calculées et rapportées dans Fig. IV.5 et IV.5, respectivement. Le PDOS indique la contribution des différents atomes/orbitales qui forment les deux matériaux. Ces chiffres sont tracés dans une plage d'énergie comprise entre $-6,0$ et $6,0 \text{ eV}$.

La Figure IV.4 (a-b) explique qu'en dessous de l'énergie de Fermi E_F (bande de valence VB), la TDOS de TiNiSn présente des valeurs plus élevées par rapport à TiPtSn. La bande de conduction est présentée par les valeurs d'énergie positive jusqu'à $6,0 \text{ eV}$. À partir de la Figure IV.4 (c-d), il est évident que les deux composés TiNiSn et TiPtSn ont des valeurs de bande interdite à faible énergie égales à $0,113$ et $0,84 \text{ eV}$, respectivement. Fig. IV 5 (a-

c) et (d-f) représentent les tracés de PDOS de TiPtSn et TiNiSn, respectivement.



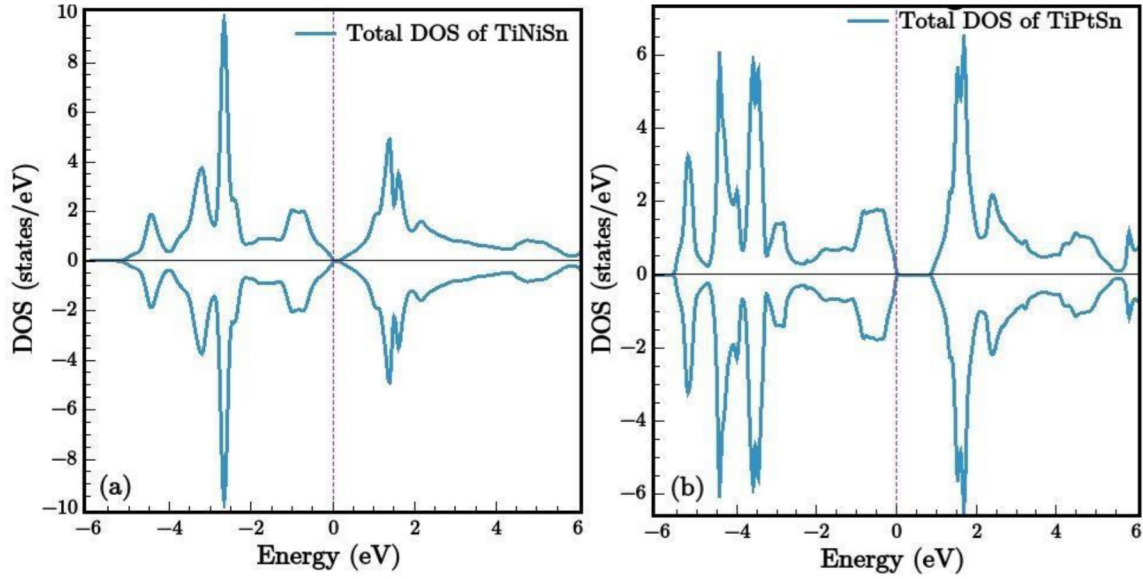


Figure IV. 4. Densité totale d'états (TDOS) et structure de bande de (a) TiNiSn et (b) TiPtSn calculées dans l'approximation TB-mBJ.

Dans la bande de valence de TiNiSn (Figure IV.5 (a-c)), nous constatons que Sn-p, Ni- p/d et Ti-d sont les éléments les plus abondants dans cette région, tandis que les orbitales Sn-s/d, Ni-s et Ti-s ont une contribution mineure. D'autre part, la bande de valence TiPtSn située entre -6 et 0 eV, les orbitales Sn-p, Ptp/d et Ti-p ont la contribution majeure dans cette gamme, tandis que Sn-s/d, Pt-s et Ti-s présente la contribution mineure. Les états au-dessus du niveau de Fermi constituent la bande de conduction (BC), qui est dominée par Sn-s/p/d, Ni-p/d et Ti-s/p, tandis que pour TiNiSn est dominée par Sn-s/p /d, Pt-p/d et Ti-s/p.

Figure IV.4 (c-d) représente la structure de bande des matériaux TiNiSn et TiPtSn, qui sont tracés dans le premier BZ. Les structures de bande d'énergie sont exprimées en fonction des points de haute symétrie (WL- Γ -XWK). TiPtSn présente un maximum de bande de valence au point Γ k et le minimum de bande de conduction est au point X k dans la première BZ. De plus, le même comportement a été signalé pour TiNiSn (valeur maximale de BV au point Γ et valeur minimale de BC au point X) comme indiqué dans la Figure IV.3. Nous constatons que les deux systèmes présentent une bande interdite indirecte. Les bandes interdites d'énergie calculées sont respectivement de 0,84 et 0,113 eV pour TiPtSn et TiNiSn. Il convient de mentionner que la bande interdite du matériau qui contient Les cations Ni sont plus petits que ceux contenant des cations Pt. La diminution de la bande interdite d'énergie est attribuée au fait que la bande de conduction a été décalée vers le niveau de Fermi (E_F) lorsque Pt est remplacé par Ni, dans le

même matériau. Les bandes interdites d'énergie précédemment calculées [134] sont en bon accord avec nos écarts de bande d'énergie calculés. La principale raison de l'amélioration des résultats est l'application des GGA+U et TB-mBJ, ce qui conduit à l'amélioration des énergies de bande interdite par rapport à d'autres approximations.

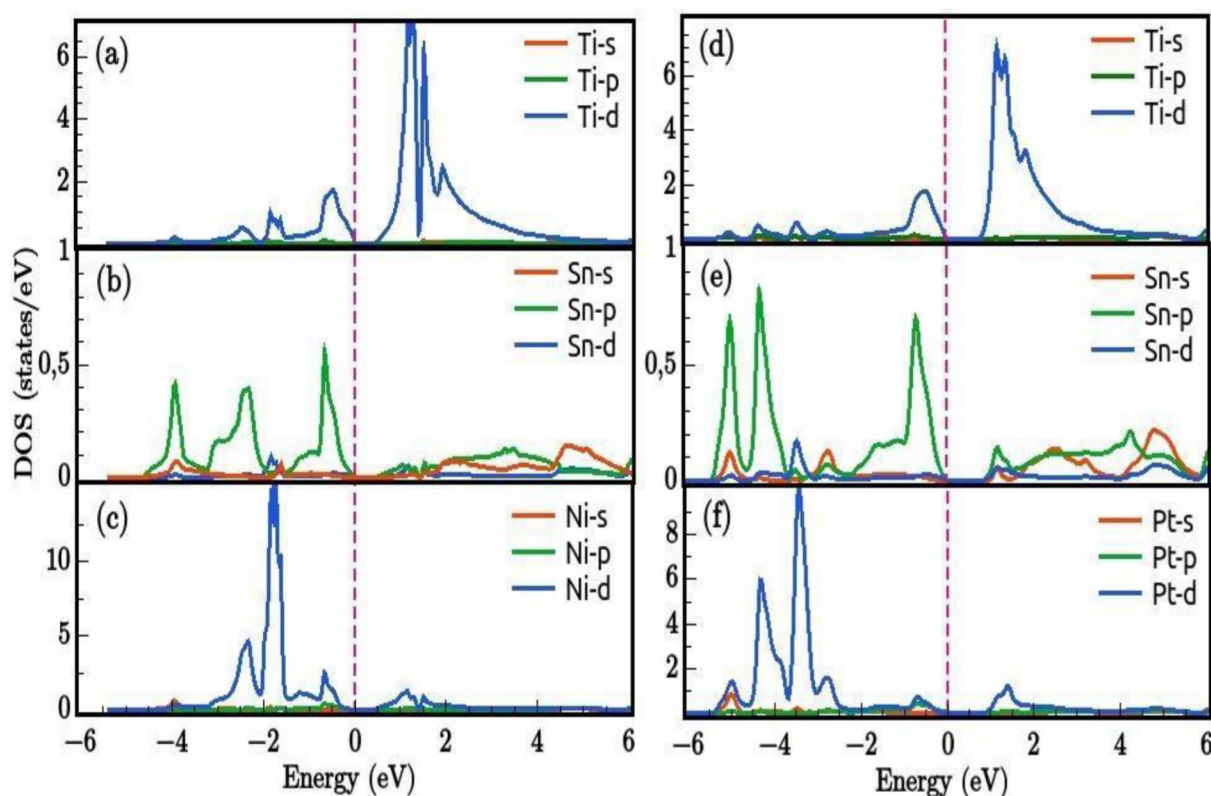


Figure IV. 5. Densité partielle d'états (PDOS) de TiNiSn (a-c) et TiPtSn (d-f).

IV.5. Propriétés optiques

La fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ mesure la réponse d'un système à un champ électrique externe [135]. Elle se compose de deux parties : $\epsilon_1(\omega)$ qui est la partie réelle associée à la polarisabilité électronique, et $\epsilon_2(\omega)$ qui est la partie imaginaire associée aux pertes d'énergie dues aux frottements entre les dipôles lorsque ces derniers s'alignent selon la direction du champ électrique. Dans le cas de TiNiSn et TiPtSn, la partie réelle de la fonction diélectrique est représentée dans la Figure IV.6 pour des énergies allant jusqu'à 12 eV. Les fréquences nulles correspondantes ne sont de 24,73 et 17,98 eV pour TiNiSn et TiPtSn, respectivement.

On observe que $\epsilon_1(0)$ est inversement proportionnel à la bande interdite du composé. Dans le cas d'autres composés, un effet analogue est observé et traité [136, 137]. Pour TiNiSn et TiPtSn, $\epsilon_1(\omega)$ a une maximum valeur de 40,23 à 1,12 eV et 40,19 à 1,87 eV, respectivement.

Ensuite, les courbes diminuent considérablement en dessous de zéro aux valeurs d'énergie de 3,90 eV pour TiNiSn et 3,68 eV pour TiPtSn, respectivement. Une fois $\epsilon_1(\omega)$ est négatif, le système se comporte comme métal et perd ses propriétés diélectriques. Dans Figure IV.6, $\epsilon_2(\omega)$ la partie imaginaire de la diélectrique fonction est également tracée. Elle est associée à la bande interdite des systèmes étudiés et directement liée aux spectres d'absorption.

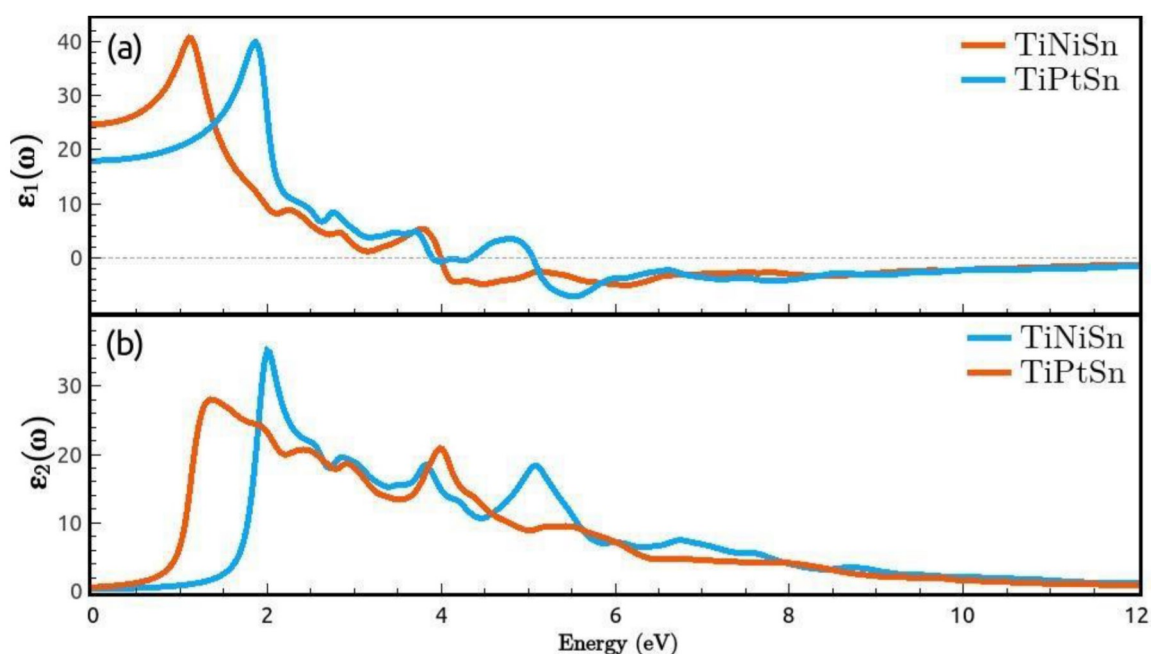


Figure IV.6. Les parties réelle et imaginaire (b) de la fonction diélectrique pour TiNiSn (ligne bleue) et TiSnPt (ligne orange).

Les deux composés, TiNiSn et TiPtSn, présentent une absorption remarquablement similaire comme le montre la Figure IV.7. Cette absorption est causée par la transition entre la bande de valence et la bande de conduction, qui provoque différentes transitions se produisant à différentes énergies. Les tracés PDOS des deux matériaux révèlent différents pics de la partie imaginaire ($\epsilon_2(\omega)$) de la fonction diélectrique associés à la transition entre la cantonnière et la bande de conduction.

Le pic maximal est de 28,43 (à 1,34 eV) pour TiNiSn et de 35,10 (à 2,01 eV) pour TiPtSn. Dans le cas de TiNiSn, les transitions inter-bandes sont principalement causées par la transition électronique des états de la bande de valence Sn-s, Ni-p et Ti-s à la bande de conduction formée

par les états Sn-p, Ni-d et Ti-p. Pour le cas de TiPtSn, les transitions inter-bandes sont causées par la transition électronique des états des bandes de valence Sn-s, Pt-p et Ti-s aux états des bandes de conduction Sn-p, Pt-d et Ti-p.

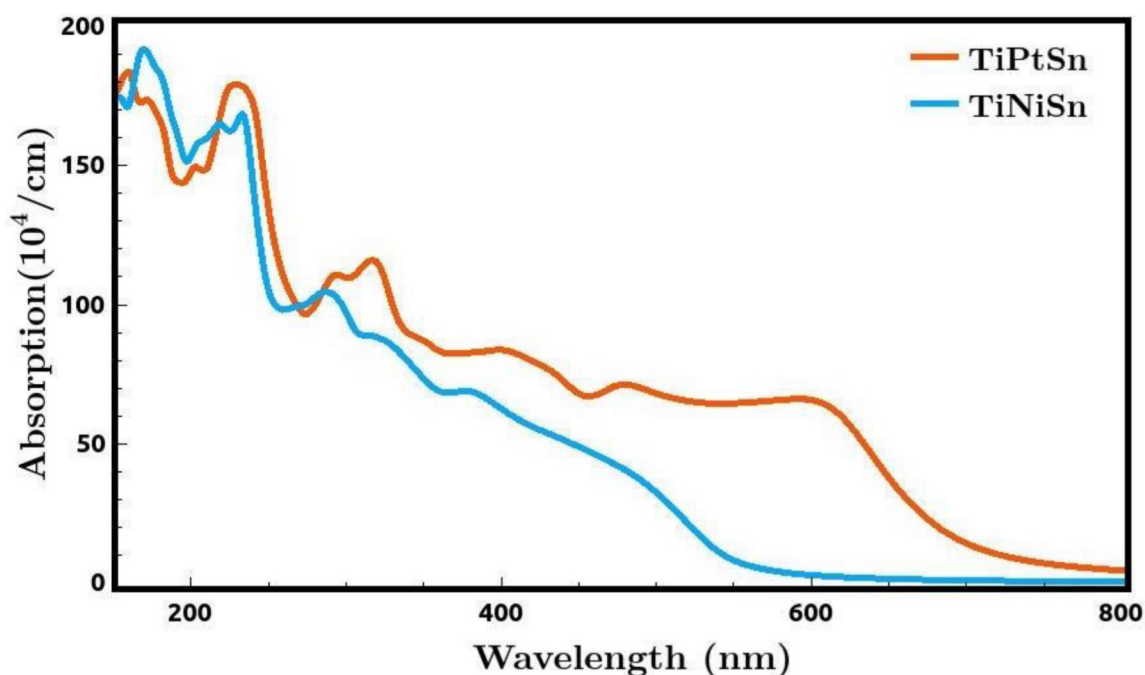


Figure IV.7 : Le graphique d'absorption de TiNiSn (ligne bleue) et TiPtSn (ligne orange)

La Figure IV.8a présente l'évolution de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les composés TiNiSn et TiPtSn. Il est intéressant de noter que l'indice de réfraction est étroitement lié à la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$. Le $n(0)$ représente la limite de fréquence nulle (voir tableau IV.2), et on peut observer une valeur maximale de 6,49 à une énergie de 1,15 eV pour TiPtSn et une valeur maximale de 6,52 à une énergie de 1,91 eV pour TiNiSn (voir Figure IV.8).

Les graphiques de la Figure 8.b représentent le coefficient d'extinction $k_{zz}(\omega)$ des composés TiNiSn et TiPtSn. Pour TiNiSn, on observe une valeur minimale de $K(\omega)$ à 0,80 eV, tandis que pour TiPtSn, elle est de 1,45 eV. Au-delà de ces limites, les $K(\omega)$ augmentent graduellement et atteignent leur pic maximal. Pour TiNiSn, le premier pic maximum est de 2,80 à 1,99 eV et pour TiPtSn, il est de 3,16 à 2,70 eV. Les valeurs maximales de $K(\omega)$ pour ces matériaux

augmentent progressivement avec l'augmentation des spectres d'absorption. Cependant, une augmentation plus importante de l'énergie entraîne une diminution significative de l'absorption.

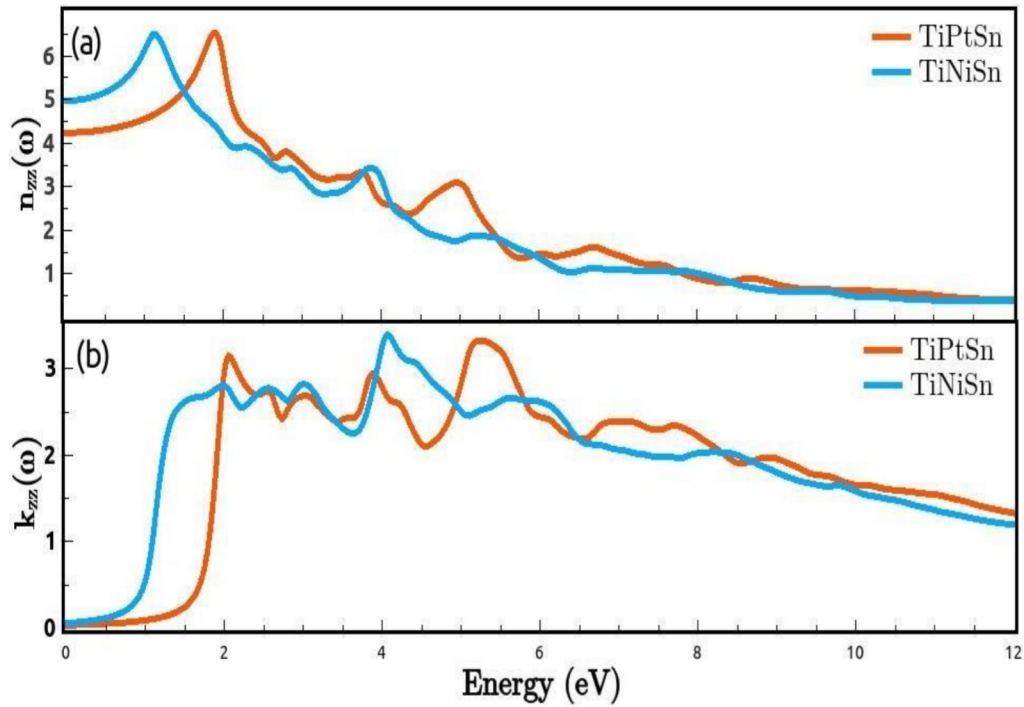


Figure IV.8. (a) L'indice de réfraction et (b) le coefficient d'extinction de TiNiSn (ligne bleue) et TiPtSn (ligne orange).

La Figure IV.9 présente la courbe de réflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie pour TiNiSn et TiPtSn. Les limites de fréquence statique de $R(\omega)$ pour TiNiSn et TiPtSn sont respectivement de 44,25 % et 38,24 %. Au-delà de cette limite de fréquence, la réflectivité augmente progressivement pour atteindre une valeur maximale de 57,71 % à $\lambda=200,11$ nm pour TiNiSn et 60,21 % à $\lambda=221,56$ nm pour TiPtSn. Il est intéressant de noter que la valeur maximale de réflectivité correspond au point où $\epsilon_1(\omega)$ devient négatif, ce qui correspond à un comportement métallique des composés. Par ailleurs, la transmission de la lumière a également été calculée et représente la partie de la lumière qui traverse le matériau. On peut exprimer la transmittance comme suit : $A+R+T = 1$, où R est la réflectance, A est l'absorbance et T représente la transmittance du matériau. Les résultats de la transmission pour les composés TiNiSn et TiPtSn sont présentés dans la Figure IV.9(b).

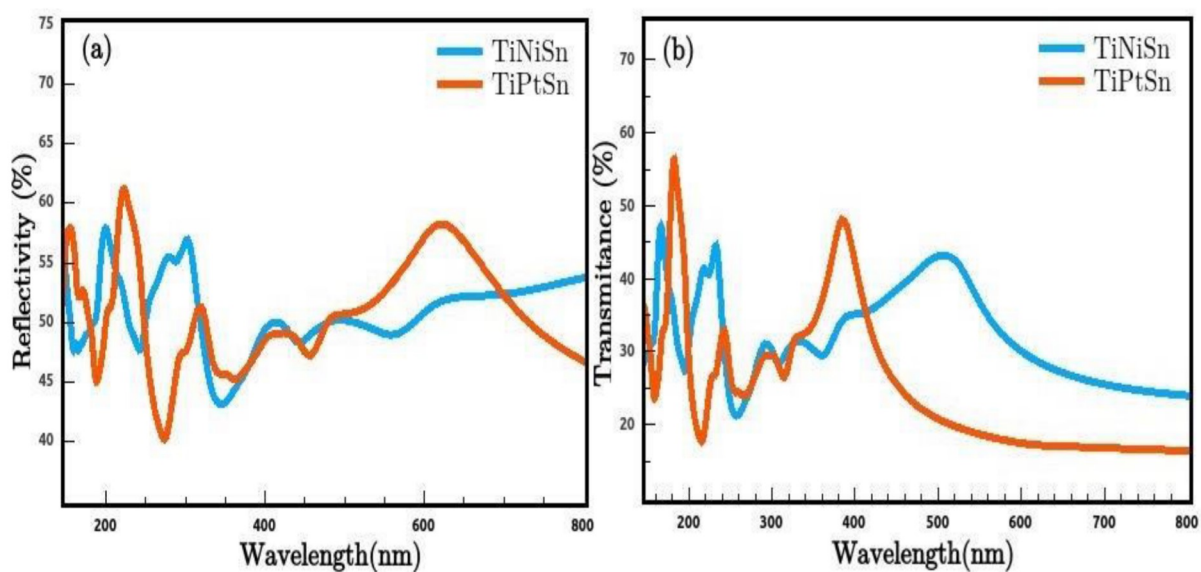


Figure IV.9. (a) Réflectivité et (b) transmission en fonction de l'énergie pour TiNiSn et TiPtSn

Composés	Méthodes	Fonctionnel	Bande interdite d'énergie (eV)	$\epsilon(0)$	$n(0)$
TiNiSn	FP-LAPW (ce travail)	GGA	0,053	29,87	4,79
	FP-LAPW (ce travail)	TB-mBJ	0,40	23,25	4.51
	FP-LAPW (ce travail)	GGA+U	0,113	24.7 3	4.9
	Pseudo potentiel[138]	PBE0 hybride	0,46	--	--
	PATTE[139]	GGA	0,49	22.5 1	
	Expérience		0,1-0,2[140], 0,15[141]et 0,19[142]		
TiPtSn	FP-LAPW (ce travail)	GGA	0,32	25.4 4	5.37
	FP-LAPW (ce travail)	TB-mBJ	0,95	19.9 8	5.01
	FP-LAPW (ce travail)	GGA+U	0,84	17,9 8	4.29
	Pseudo potentiel[138]	PBE0 hybride	1.13		
	PATTE[139]	GGA	0,83		
	Expérience		0,747		

Tableau IV.2. Bandes interdites énergétiques obtenues, fonction diélectrique statique $\epsilon(0)$ et indice de réfraction $n(0)$ de TiNiSn et TiPtSn en utilisant différentes techniques.

IV.6. Propriétés thermoélectriques

Le paramètre de temps de relaxation (τ) est crucial pour évaluer la conductivité électrique. La conductivité est exprimée en (σ/τ) , les valeurs sont obtenues à partir du code BoltzTraP. Cependant, déterminer la valeur de τ est complexe, car elle dépend à la fois de la température et de la concentration des porteurs.

La conductivité électrique est un paramètre crucial pour minimiser l'effet de chauffage Joule. Figure IV.10 illustre la variation de la conductivité électrique de TiNiSn et TiPtSn en fonction du potentiel chimique à 300, 500 et 750 K. Les courbes de conductivité électrique des deux composés présentent des caractéristiques similaires. Aux potentiels chimiques compris entre -0,15 et -0,15 eV, les valeurs minimales de conductivité électrique sont observées pour TiNiSn et TiPtSn, respectivement. Toutefois, les valeurs maximales de conductivité électrique pour les deux composés sont atteintes à -0,112 Ry et -0,092 Ry, respectivement.

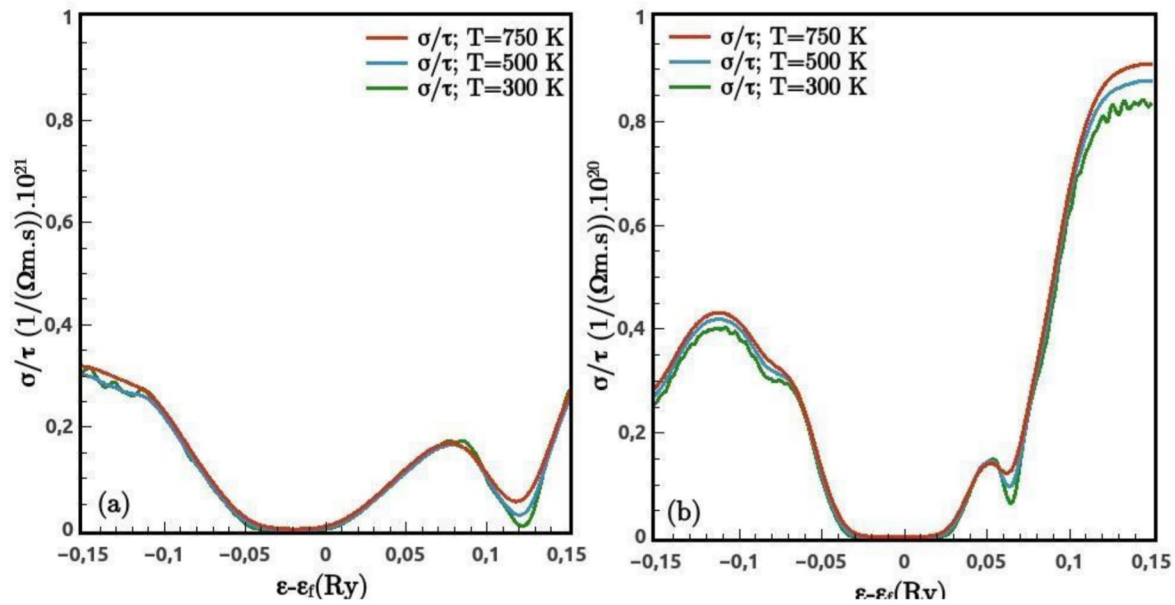


Figure IV.10. Conductivité électrique en fonction du potentiel chimique de (a) TiNiSn et (b) TiPtSn à 300, 500 et 750 K.

La conductivité thermique d'un matériau thermoélectrique est déterminée par le gradient de température, la direction du flux de chaleur étant de la température la plus élevée à la température la plus basse. La conduction thermique dans un matériau se fait à la fois par les électrons libres et les vibrations du réseau. Si la conductivité thermique d'un matériau thermoélectrique est faible, cela peut optimiser ses performances, tandis qu'une conductivité thermique élevée peut avoir un impact négatif. La Figure IV.11 montre la contribution

électronique à la conductivité thermique de TiNiSn et TiPtSn en fonction du potentiel chimique pour des températures de 300, 500 et 750 K. Les valeurs minimales de conductivité thermique pour TiNiSn et TiPtSn sont observées respectivement entre $-0,68 \times 10^{12}$ W/mK et $0,408 \times 10^{12}$ W/mK de potentiel chimique. Notons que TiNiSn a une conductivité thermique élevée, ce qui a été confirmé par d'autres études [143].

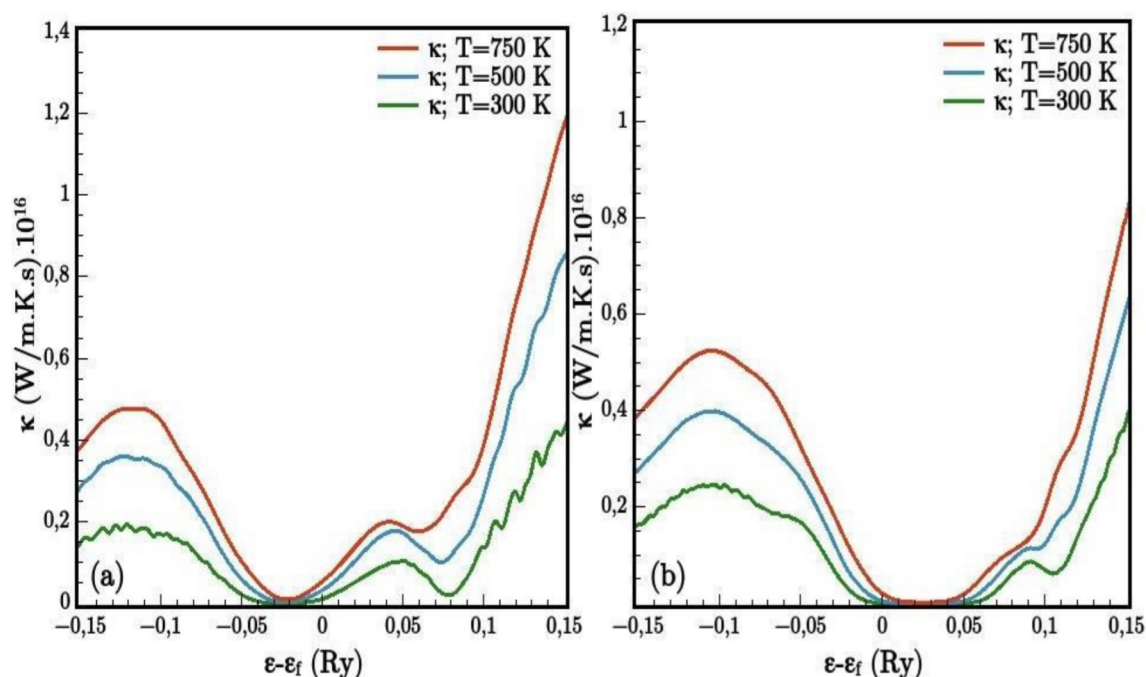


Figure IV.11. Conductivité thermique en fonction du potentiel chimique de (a) TiNiSn et (b) TiPtSn à différentes températures 300, 500 et 750 K.

Le coefficient Seebeck est un paramètre crucial pour les propriétés thermoélectriques d'un matériau. Les matériaux qui ont un coefficient Seebeck élevé sont préférés, car ils ont un facteur de mérite (ZT) plus élevé, ce qui les rend plus adaptés aux applications thermoélectriques. Le coefficient Seebeck est lié à la charge et à la chaleur des porteurs d'électrons. Il mesure la tension induite en réponse à un gradient de température à travers un système [144,145].

La Figure IV.12 présente la variation du coefficient Seebeck en fonction des potentiels chimiques pour les composés TiNiSn et TiPtSn à différentes températures (300, 500 et 750 K). Une diminution du coefficient Seebeck avec l'augmentation de la température a été observée pour les deux matériaux. À température ambiante (300 K), les matériaux TiNiSn et TiPtSn présentent des propriétés thermoélectriques prometteuses, notamment un coefficient Seebeck

élevé. Les valeurs obtenues sont $S = 781,03 \mu\text{V/K}$ à $-0,021 \text{ Ry}$ pour TiNiSn et $S = 1417,11 \mu\text{V/K}$ à $0,022 \text{ Ry}$ pour TiPtSn. Ces valeurs suggèrent que les deux matériaux sont des semi-conducteurs de type n.

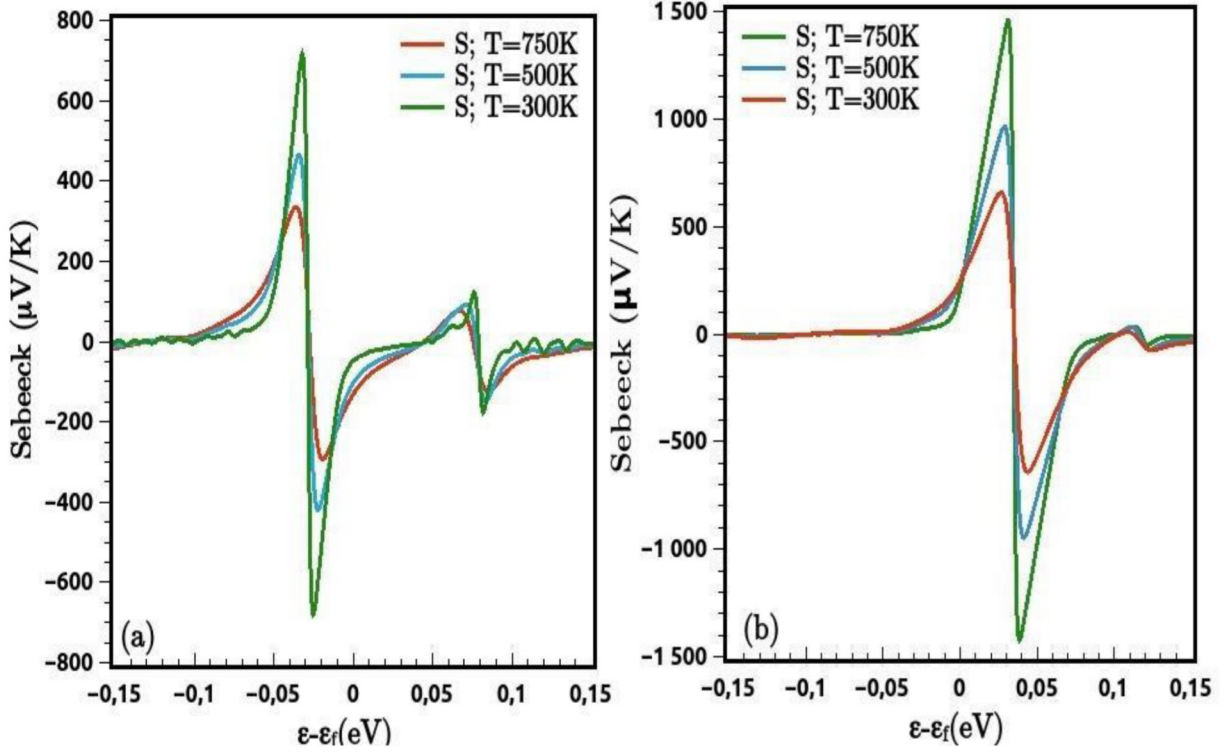


Figure IV.12. Coefficient Seebeck de (a) TiNiSn et (b) TiPtSn.

Pour évaluer la performance d'un matériau thermoélectrique, il est important de considérer le facteur de puissance, qui est le produit du carré du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique [146]. Dans ce contexte, la conductivité thermique doit être faible pour améliorer l'efficacité thermoélectrique. Les résultats expérimentaux ont montré que TiNiSn et TiPtSn ont des facteurs de puissance initialement croissants mais qui diminuent avec l'augmentation du potentiel chimique comme indiquent la Figure IV.13. Les deux matériaux ont également montré une conductivité électrique relativement faible dans la gamme de potentiels chimiques étudiée. Cependant, ils ont une haute valeur de facteur de mérite (ZT) à température ambiante, avec une valeur maximale de ZT de 0,73 pour TiNiSn et 0,66 pour TiPtSn. Ces valeurs élevées de ZT sont dues aux bandes interdites étroites des matériaux et à la présence de deux types de porteurs, ce qui affecte les propriétés de transport [147]. Ces résultats indiquent que TiNiSn et TiPtSn ont un fort potentiel pour être utilisés dans des applications thermoélectriques et peuvent rivaliser avec d'autres matériaux connus tels que SnSe [148], Sb_2Se_3 [149], Bi_2Te_3 [150] et d'autres composés Heusler [151-156].

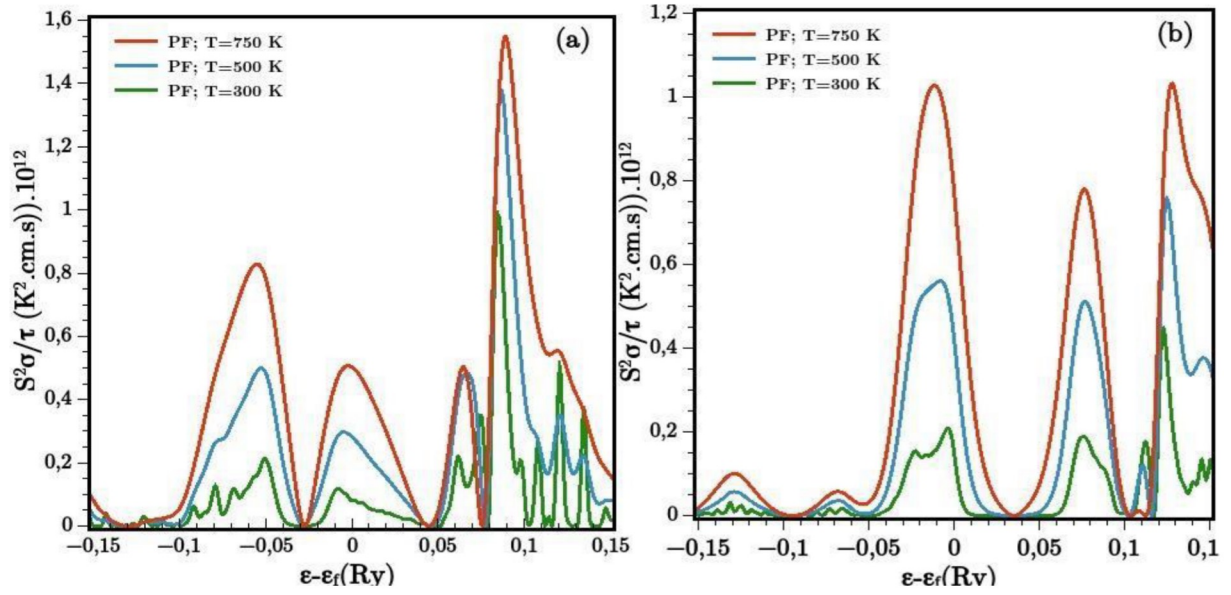


Figure IV.13. Facteur de puissance (PF) en fonction du potentiel chimique à 300, 500 et 750 K pour (a) TiNiSn et (b) TiPtSn.

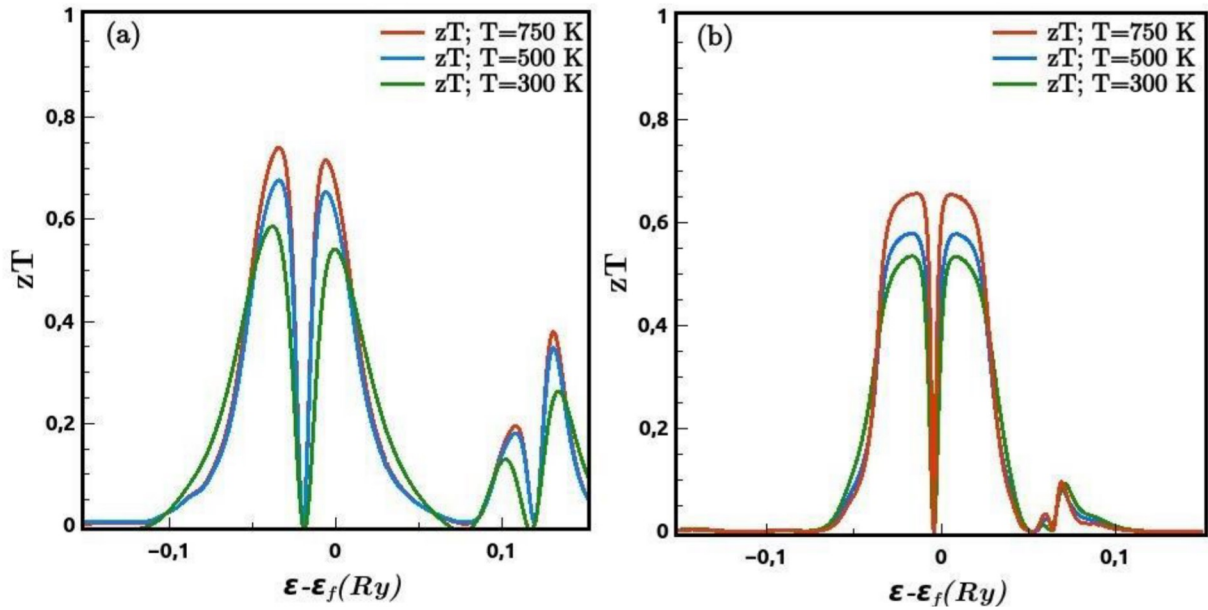


Figure IV.14. Le facteur de mérite (ZT) de (a) TiNiSn et (b) TiPtSn.

IV.7. Conclusion

Dans cette étude, nous avons employé différentes fonctionnelles telles que GGA, GGA+U et mBJ implémentées dans WIEN2K pour étudier les propriétés structurales, électroniques, optiques et de transport des alliages demi-Heusler TiNiSn et TiPtSn. Les calculs ont montré que ces matériaux sont stables et possèdent des bandes interdites pseudo-directes de 0,84 et 0,113 eV pour TiPtSn et TiNiSn respectivement. Les constantes diélectriques ont également été étudiées. En outre, nous avons démontré que ces matériaux ont un potentiel élevé pour les applications thermoélectriques avec des valeurs de facteur de mérite ZT de 0,73 à 750 K pour TiNiSn et 0,66 pour TiPtSn. En conséquence, ces résultats indiquent que les alliages demi-Heusler TiNiSn et TiPtSn sont des candidats prometteurs pour les applications optoélectroniques et thermoélectriques.

Conclusion générale et perspectives

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2K pour effectuer une série de calculs de premier principe. Nous avons utilisé différentes approximations, notamment l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE, l'approximation de la densité locale LSDA et le potentiel d'échange-corrélation TB-mBJ, afin de déterminer les propriétés structurales, électroniques, thermoélectriques, élastiques et optiques des composés TiO_2 , TiNiSn et TiPtSn . Les résultats obtenus sont présentés dans le résumé suivant :

- ◆ Nous avons employé la méthode FP-LAPW avec la fonction TB-mBJ pour explorer les propriétés électroniques, magnétiques et optiques de différents composants, notamment le TiO_2 rutile, le TiO_2 dopé au Sm et le TiO_2 codopé (Sm, C). Nous avons remarqué que l'utilisation de l'approximation TB-mBJ améliore considérablement les valeurs de la bande interdite et les structures électroniques, en particulier en permettant d'obtenir une valeur de bande interdite pour le TiO_2 en accord avec les mesures expérimentales. Nous avons également mis en évidence la magnétisation des TiO_2 dopé au Sm et TiO_2 codopé (Sm, C), qui sont stabilisés en état ferromagnétique. Nous avons constaté que l'incorporation d'impuretés réduit la largeur de la bande interdite et améliore les propriétés d'absorption de la lumière visible et la conductivité optique. En particulier, le TiO_2 codopé (Sm, C) possède une bande interdite d'énergie ($E_g = 1,61 \text{ eV}$) proche de la valeur optimale pour les modules de cellules solaires ($1,4 \text{ eV}$), ce qui en fait un matériau prometteur pour la conversion efficace de la lumière en électricité en tant que dispositif photovoltaïque. Enfin, nous avons réussi à synthétiser expérimentalement le TiO_2 codopé (Sm, C) avec une bande interdite énergétique adéquate.
- ◆ Nous avons utilisé différentes fonctionnelles telles que GGA, GGA+U et mBJ implémentées aussi dans WIEN2K pour examiner les propriétés structurales, électroniques, optiques et de transport des alliages demi-Heusler TiNiSn et TiPtSn . Les résultats de nos calculs ont révélé que ces matériaux sont stables et possèdent des bandes interdites pseudo-directes de $0,84$ et $0,113 \text{ eV}$ pour TiPtSn et TiNiSn respectivement. Nous avons également analysé les constantes diélectriques de ces matériaux. En outre, nous avons constaté que ces matériaux présentent un potentiel élevé pour les applications thermoélectriques, avec des valeurs de facteur de mérite ZT atteignant $0,73$ à 750 K pour TiNiSn et $0,66$ pour TiPtSn . Ces résultats suggèrent que les alliages demi-Heusler TiNiSn et TiPtSn sont des candidats prometteurs pour les applications optoélectroniques et thermoélectriques.

Les perspectives de notre étude dépendront des méthodes de calcul choisies et des orientations choisies. Une piste intéressante pour approfondir notre étude serait d'utiliser la dynamique moléculaire pour simuler les propriétés physiques des matériaux dans les conditions ambiantes de pression et de température. De telles simulations pourraient confirmer que les nouveaux matériaux de la famille Heusler constituent des candidats potentiels pour diverses applications telles que les cellules solaires, la photocatalyse, le stockage d'énergie, etc.

Références

- [1] S. Riyas, V. A. Yasir, P. N. Mohan Das, Bull. Mater. Sci., 25 (2002) 267.
- [2] A. M. Valentine, Encyclopaedia of Inorganic Chemistry, 2006.
- [3] G. Pfaff, P. Reynders, Chem. Rev., 99 (1999) 1963
- [4] H. Hsien, C. Chang, Y. Chen, S. Cheng, Appl. Catal. B: Environ., 31 (2001) 241.
- [5] Y. Han, S. H. Hong, K. Xu, Mater. Lett., 56 (2002) 744.
- [6] A. Kreyssig, M. Kim, J. Kim, D. Pratt, S. Sauerbrei, S. March, G. Tesdall, S. Bud'ko, P. Canfield, R. McQueeney, et A. Goldman. Phys. Rev. B, 84, 1 (2011)
- [7] Jean Pierre Mercier, Wilfried Kurz, Gérald Zambelli, " Introduction à la science des matériaux ", troisième édition ,1999
- [8] Steven S. Zumdahl , " Chimie générale " ,1999
- [9] Frederic P Miller, Agnes F Vandome, John McBrewster, "Semi-conducteurs", VDM Publishing House Ltd., 2010
- [10] Michel Sauzade, " Introduction à l'électronique analogique ", Paris sud, 1995
- [11] Peter William Atkins, " Éléments de chimie physique »,1998.
- [12] H. Mathieu, "Physique des Semi-conducteurs et des Composants Electroniques", 4Ed, Masson, 1998.
- [13] André Moliton, "Electronique Et Optoelectronique Organiques", collection télécom springer, 2011.
- [14] Romain Maciejko, "Optoélectronique », école Polytechnique de Montréal, 2002.
- [15] Laurent Berthelot, " Réalisation et caractérisation de composants luminescents à base de semi-conducteurs organiques : Diodes à hétérojonction " ,1999 .

- [16] LAIDANI, Chaâbane MADOU Lilya. Analyse approfondie des paramètres clés d'une cellule solaire au Silicium par simulation numérique. Diss. faculté des sciences et de la technologie univ bba, 2022.
- [17] SALLAHEDDINE BENSALAM « Effet de la température sur les paramètres caractéristique des cellules solaires » MEMOIRE soutenu le 06/01/2011.
- [18] FAYSSAL YNINEB « contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs 'TCO' » MEMOIRE soutenu le 16/05/2010.
- [19] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Electrodynamics in Continuous Media, Pergamon Press, Oxford (1960).
- [20] H.A. Kramers, Collected Science Papers, North Holland, Amsterdam (1956).
- [21] R. De. L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. 12 (1926) 547.
- [22] C. Ambrosch-Draxl, J. O. Sofo, Comput. Phys. Commun. 175, 1. (2006).
- [23] C. A. Draxl, R. Abt, ICTP lecture notes, unpublished (1998).
- [24] P. Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties. Berlin, Springer-Verlag (1999).
- [25] A. Delin, A. O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. Brooks, T. Gasche, S. Auluck, and J. M. Willset, Phys. Rev. B 54 (1996) 1673.
- [26] M. Fox, Optical Properties of Solids. New York: Oxford University Press (2001).
- [27] M. Dressel, G. Gruner, Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter. UK: Cambridge University Press (2002).
- [28] Wang, D.-W.: Optical diode made from a moving photonic crystal. Phys. Rev. Lett. 110, 093901–093905 (2013)
- [29] G. J. Snyder, "Thermoelectric Power Generation: Efficiency and Compatibility," in Thermoelectrics Handbook Macro to Nano, CRC Press, (2006).
- [30] H. Julian Goldsmid, "Theory of thermoelectric refrigeration and generation," in Introduction to Thermoelectricity, Springer Berlin Heidelberg, , pp. 7–21 (2010).

- [31] D. M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics. CRC Press, (2006)
- [32] B. Lenoir, “Thermoélectricité : des principes aux applications,” Transport, pp. 1–19, (1990)
- [33] G. K. Madsen et D. J. Singh, « BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities », Comput. Phys. Commun., vol. 175, no 1, p. 67–71, 2006.
- [34] E. Schrödinger, Phys. Rev .28, 1049 (1926)
- [35] FISCHER, Charlotte Froese. Multi-Configuration Hartree–Fock Correlation Study of 1 s 2 s 1 S. Canadian Journal of Physics, 1973, vol. 51, no 11, p. 1238-1243.
- [36] LANGHOFF, P. W., KARPLUS, M., et HURST, R. P. Approximations to Hartree—Fock Perturbation Theory. The Journal of Chemical Physics, 1966, vol. 44, no 2, p. 505-514.
- [37] FAIZA, Hasni. Etude ab-initio des propriétés Structurales et électroniques des Nitrure de Tantale (TaN). 2016. Thèse de doctorat. Université Mohamed Boudiaf, M'sila.
- [38] L.H.Thomas, Proc.cambridge. Soc.23 (1927) 542.
- [39] E.Fermi,Z.Phys. 48 (1928)73.
- [40] W. Kohn, Reviews of Modern Physics, Vol. 71, No. 5 (1999) 1253.
- [41] F. Bloch, Z. Phys. 59 (1929)208.
- [42] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev .B 864, 136 (1964)
- [43] N. Helbig, I. V. Tokatly, and A. Rubio, J. Chem. Phys. 131, 224105 (2009)
- [44] N. Helbig, I. V. Tokatly, and A. Rubio, J. Chem. Phys. 131, 224105 (2009)
- [45] R. G. PARR et W. YANG. Density-Functional Theory of atoms and molecules. OXFORD University PRESS,(1989)
- [46] R. G. PARR et W. YANG. Density-Functional Theory of atoms and molecules. OXFORD University PRESS,(1989)
- [47] P. M. Marcus, Int. J. Quant. Chem. Symp. 1, 567(1967).
- [48] N. Elyashar and D.D. Koelling, Phys. Rev. B. 13, 5362 (1976).

- [49] Tran F, Blaha P and Schwarz K, J. Phy. Condens. Matter 19 (2007) 196208.
- [50] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009).
- [51] Becke A D and Roussel M R, Phys. Rev. A 39 (1989) 3761.
- [52] python.rice.edu/~guscus/preprints/J_Heyd_Thesis.pdf.
- [53] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, The Journal of Chemical Physics, 118 (2003) 8207-8215.
- [54] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, The Journal of Chemical Physics, 124 (2006) 219906.
- [55] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 4, 7451 (1992)
- [56] O. H. Nielsen and R. M. Martin, Phys. Rev. Lett 50, 697 (1983)
- [57] O. K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060-3083 (1975).
- [58] J. C. Phillips, Phys. Rev. 112, 685 (1958).
- [59] P. Blaha, K. Schwarz, G. K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, “An Augmented Plan Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties”, (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität at Wien, Austria). ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [60] Oregan, B.: Low, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ film. Nature 353, 737–746 (1991)
- [61] Feng, X.: Vertically aligned single crystal TiO₂ nanowire arrays grown directly on transparent conducting oxide coated glass: synthesis details and applications. Nano Lett. 8, 3781–3786 (2008)
- [62] Chiappara, C.: Investigation of recovery mechanisms in dye sensitized solar cells. Solar Energy 127, 56–66 (2016)
- [63] Figà, V.: Fluorescence quenching in hybrid solar cells based on electrodeposited ZnO, M. J. Optoelectron. Adv. Mater. 15, 954–959 (2013)
- [64] Abed, I.: Nonlinear optical properties of zinc oxide doped bismuth thin films using Z-scan technique. Opt. Mater. 56, 40–44 (2016)

- [65] Kulyk, B.: Structural properties and temperature behavior of optical absorption edge in polycrystalline ZnO: X (Cu, Ag) flms. *Acta Phys. Pol.* 123, 92–97 (2013)
- [66] Kulyk, B.: Materials design of transparent and half-metallic ferromagnets of MgO, SrO and BaO without magnetic elements. *J. Phys. Soc. Jpn.* 73, 2952–2954 (2004)
- [67] AnDinh, V.: Exchange interaction and TC in alkaline-earth-metal-oxide-based DMS without magnetic impurities: first principle pseudo-SIC and Monte Carlo calculation. *J. Phys. Soc. Jpn.* 75, 093705–093708 (2006)
- [68] Bouda, H.: Unexpected magnetic behavior of Ga doped $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ delafossite, $x=0.04$: first principle calculation and Monte Carlo simulation. *Eur. Phys. J. Plus.* 134, 543–551 (2019)
- [69] Albanese, E.: Ferromagnetism in nitrogen-doped BaO: a self-interaction corrected DFT study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 3279–3286 (2017)
- [70] Kenmochi, K.: New class of diluted ferromagnetic semiconductors based on CaO without transition metal elements. *Jpn. J. Appl. Phys.* 43, L934–L936 (2004)
- [71] Di Liberto, G.: Nitrogen doping in coexposed (001)-(101) anatase TiO_2 surfaces: a DFT study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21, 21497–21505 (2019)
- [72] Wang, Y.: First-principles calculations on TiO_2 doped by N, Nd, and vacancy. *Solid State Commun.* 136(3), 186–189 (2005)
- [73] Tang, H.: Photoluminescence in TiO_2 anatase single crystals. *Solid State Commun.* 87, 847–850 (1993)
- [74] Fujishima, A.: TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.* 63, 515–582 (2008)
- [75] Asahi, R.: Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science.* 293, 269–271 (2001)
- [76] Sauvage, F.: Dye-sensitized solar cells employing a single film of mesoporous TiO_2 beads achieve power conversion efficiencies over 10%. *ACS Nano.* 4, 4420–4425 (2010)
- [77] Fujihira, M.: Heterogeneous photocatalytic oxidation of aromatic compounds on TiO_2 . *Nature* 293, 206–208 (1981)

- [78] Bai, Yu.: Titanium dioxide nanomaterials for photovoltaic applications. *Chem. Rev.* 114, 10095–10130 (2014)
- [79] Khaki, M.R.D.: Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation: a review. *J. Environ. Manag.* 198, 78–94 (2017)
- [80] Yuan, J.: Preparations and photocatalytic hydrogen evolution of N-doped TiO₂ from urea and titanium tetrachloride. *Int. J. Hydrogen Energy.* 31, 1326–1331 (2006)
- [81] Uetsuka, H.: Formate adsorption on the (111) surface of rutile TiO₂. *J. Phys. Chem. B* 108, 13706–13710 (2004)
- [82] Gomez, T.: Simulation of natural dyes adsorbed on TiO₂ for photovoltaic applications. *Solar Energy* 142, 215–223 (2017)
- [83] Kumar, S., Girish.: Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. *J. Phys. Chem. A.* 115, 46, 13211–13241 (2011)
- [84] Kokalj, A.: XCrySDena new program for displaying crystalline structures and electron densities. *J. Mol. Graph. Model.* 17, 176–179 (1999)
- [85] Blaha, P.: WIEN2K, An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties (2001)
- [86] Blaha, P.: WIEN2K: an APW+ lo program for calculating the properties of solids. *J. Chem. Phys.* 152, 074101–074130 (2020)
- [87] Madsen, G.K.: Efficient linearization of the augmented plane-wave method. *Phys. Rev. B* 64, 195134–195142 (2001)
- [88] Tran, F.: Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401–226404 (2009)
- [89] Lejaeghere, K.: Reproducibility in density functional theory calculations of solids. *Science.* 351, 6280–6288 (2016)
- [90] Perdew, J.P.: Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865–3865 (1996)

- [91] Li, W.: Density functional theory and beyond for band-gap screening: performance for transition-metal oxides and dichalcogenides. *J. Chem. Theory Comput.* 9, 2950–2958 (2013)
- [92] El Hachimi, A.G.: Enhancing optical absorption in visible light of ZnO co-doped with europium and promethium by first-principles study through modified Becke and Johnson potential scheme. *J. Rare Earths* 37, 416–421 (2019)
- [93] Zaari, H.: Comparative study between TB-mBJ and GGA+ U on magnetic and optical properties of CdFe₂O₄. *J. Magnet. Magnet. Mater.* 393, 183–187 (2015)
- [94] Ould Ne, M.L.: Electronic optical, properties and widening band gap of graphene with Ge doping. *Opt. Quant. Electron.* 49, 218–230 (2017)
- [95] Sun, J.: Electronic, transport, and optical properties of bulk and mono-layer PdSe₂. *Appl. Phys. Lett.* 107, 153902–153902 (2015)
- [96] Singh, David J.: Electronic structure calculations with the Tran-Blaha modified Becke-Johnson density functional. *Phys. Rev. B* 82, 205102–205111 (2010)
- [97] Li, Y.: Properties of the ferroelectric visible light absorbing semiconductors: Sn₂P₂S₆ and Sn₂P₂Se₆. *Phys. Rev. Mater.* 1, 075402–075406 (2017)
- [98] Sturge, M.D.: The Jahn-Teller effect in solids. *Solid State Phys.* 20, 91–211 (1968)
- [99] McNulty, J.F.: On the ferromagnetic ground state of SmN. *Physical Review B.* 93, 054413 (2016)
- [100] Anderson, Patric W.: Considerations on double exchange. *Phys. Rev.* 100, 675–681 (1955)
- [101] Kumar, S Girish.: Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. *The Journal of physical chemistry A.* 115, 46, 13211–13241 (2011)
- [102] Maheu, C.: UPS and UV spectroscopies combined to position the energy levels of TiO₂ anatase and rutile nanopowders. *Physical Chemistry Chemical Physics.* 20, 25629–25637 (2018)

- [103] Liang, B.: Band gap calculation and photo catalytic activity of rare earths doped rutile TiO₂. *Journal of rare earths*. 27, 461–468 (2009)
- [104] Sai, G.: Electronic structures and optical properties of TiO₂: Improved density-functional-theory investigation. *Chinese Physics B*. 21, 057104 (2012)
- [105] Waseem, S.: Structural, magnetic and optical investigations of Fe and Ni co-doped TiO₂ dilute magnetic semiconductors. *Ceram. Int.* 44, 17767–17774 (2018)
- [106] Amraoui, R.: The electronic structure and optical properties of rutile TiO₂ co-doped with nickel and cerium. *Chin. J. Phys.* 55, 2393–2399 (2017)
- [107] Chen, D.: Carbon and nitrogen co-doped TiO₂ with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 2741–2746 (2007)
- [108] El Hachimi, A.G.: First-principles study of electronic magnetic and optical properties of black phosphorene adsorbed with Ti and S. *Superlatt. Microstruct.* 146, 106673–106684 (2020)
- [109] Peng, F.: Synergistic effects of Sm and C co-doped mixed phase crystalline TiO₂ for visible light photocatalytic activity. *Materials* 10, 209–222 (2017)
- [110] Zhou, Z.: A first-principles theoretical simulation on the electronic structures and optical absorption properties for O vacancy and Ni impurity in TiO₂ photocatalysts. *J. Phys. Chem. Solids* 71, 1707–1712 (2010)
- [111] Wu, P.: Effect of vacancies on oxygen precipitation in germanium-doped Czochralski silicon. *J. Appl. Phys.* 107(7), 073518–073521 (2010)
- [112] Hu, H.: Oxygen vacancies mediated in-situ growth of noble-metal (Ag, Au, Pt) nanoparticles on 3D TiO₂ hierarchical spheres for efficient photocatalytic hydrogen evolution from water splitting. *Int. J. Hyd. Energy*. 45(1), 629–639 (2020)
- [113] Zhang, Y.: Enhancement of electroluminescence from TiO₂/p⁺-Si heterostructure-based devices through engineering of oxygen vacancies in TiO₂. *Appl. Phys. Lett.* 95(25), 252102–252104 (2009)

- [114] Qin, Y.: Effects of nitrogen doping on vacancy-oxygen complexes in neutron irradiated Czochralski silicon. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 98, 65–69 (2019)
- [115] Peng, F.: Synergistic effects of Sm and C co-doped mixed phase crystalline TiO₂ for visible light photocatalytic activity. *Materials* 10, 209–222 (2017)
- [116] Lee, G.-W.: Stereospecific growth of densely populated rutile mesoporous TiO₂ nanoplate films: a facile low temperature chemical synthesis approach. *Nanotechnology* 21, 105603–105608 (2010)
- [117] Shockley, W.: Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J. Appl. phys.* 32, 510–519 (1961)
- [118] Kitai, A.: Principles of solar cells, LEDs and diodes: the role of the PN junction. Wiley, Hoboken (2011)
- [119] Rasukkannu, M.: Properties of novel non-silicon materials for photovoltaic applications: a first-principle insight. *Materials* 11, 2006–2022 (2018)
- [120] Basera, P.: Self energy and excitonic effect in (un) doped TiO₂ anatase: a comparative study of hybrid DFT, GW and BSE to explore optical properties. *J. Mater. Chem. C* 7, 14284–14293 (2019)
- [121] Grätzel, M.: Photoelectrochemical cells. *Nature* 414(6861), 338–344 (2001)
- [122] Nordström, L., Madsen, G. K. H., Blaha, P., Schwarz, K. & Sjöstedt, E. Efficient linearization of the augmented plane-wave method. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **64**, 195134 (2001).
- [123] Anisimov, V. I., Zaanen, J. & Andersen, O. K. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. *Phys. Rev. B* **44**, 943–954 (1991).
- [124] Singh, D. J. Electronic structure calculations with the Tran-Blaha modified BeckeJohnson density functional. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **82**, 205102 (2010).
- [125] El Hachimi, A. G., Ould NE, M. L., El Yousfi, A., Benyoussef, A. & El Kenz, A. Enhancing optical absorption in visible light of ZnO co-doped with europium and

promethium by first-principles study through modified Becke and Johnson potential scheme. *J. Rare Earths* **37**, 416–421 (2019).

[126] Blaha, P. *et al.* An Augmented–Plane–Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (TechnWien).

[127] Tran, F. & Blaha, P. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Phys. Rev. Lett.* **102**, (2009).

[128] Murnaghan, F. D. The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **30**, 244–247 (1944).

[129] Kokalj, A. & J. Mol. *Graph. Model.* **17**, 176–179.

[130] Jamal, M., Bilal, M., Ahmad, I. & Jalali-Asadabadi, S. IRelast package. *J. Alloys Compd.* **735**, 569–579 (2018).

[131] Barczak, S. A. *et al.* Impact of interstitial Ni on the thermoelectric properties of the half-Heusler TiNiSn. *Materials (Basel)*. **11**, 536 (2018)

[132] Grykałowska, A., Wochowski, K. & Nowak, B. Semi-Heusler-type intermetallics MPtSn (M=Ti, Zr, Hf, Th): A magnetic susceptibility and NMR study. *Intermetallics* **13**, 756–763 (2005).

[133] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R. A. D. Jr, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* 2017, 29, 465901

[134] Fang, T., Zhao, X. & Zhu, T. Band structures and transport properties of highperformance half-heusler thermoelectric materials by first principles. *Materials (Basel)*. **11**, 847 (2018)

[135] Kuzmany, H. The Dielectric Function. In : Solid-State Spectroscopy. (Springer).

[136] Yousaf, N. et al. Electronic, optical and thermoelectric properties of SnGa₂GeX₆ (X

= S, Se) compounds. *J. Alloys Compd.* **737**, 637–645 (2018).

[137] G. Murtaza, N. Yousaf, M. Yaseen, A. Laref and S. Azam, Systematic studies of the structural and optoelectronic characteristics of CaZn_2X_2 (X=N, P, As, Sb, Bi). *Mater. Res. Express* **5**, (2018).

[138] Dasmahapatra, A., Daga, L. E., Karttunen, A. J., Maschio, L. & Casassa, S. Key Role of Defects in Thermoelectric Performance of TiMSn (M = Ni, Pd, and Pt) Half-Heusler Alloys. *J. Phys. Chem. C* **124**, 14997–15006 (2020).

[139] Hermet, P., Niedziolka, K. & Jund, P. A first-principles investigation of the thermodynamic and mechanical properties of Ni-Ti-Sn Heusler and half-Heusler materials. *RSC Adv.* **3**, 22176–22184 (2013)

[140] Yang, J. et al. *Funct. Mater* **18**, 2880

[141] Grykałowska, A., Wochowski, K. & Nowak, B. Semi-Heusler-type intermetallics MPtSn (M=Ti, Zr, Hf, Th): A magnetic susceptibility and NMR study. *Intermetallics* **13**, 756–763 (2005)

[142] Fang, T., Zhao, X. & Zhu, T. Band structures and transport properties of high performance half-heusler thermoelectric materials by first principles. *Materials (Basel)*. **11**, 847 (2018).

[143] Tang, Y. *et al.* Impact of Ni content on the thermoelectric properties of half-Heusler TiNiSn . *Energy Environ. Sci.* **11**, 311–320 (2018).

[144] Blundell, S. J. & Blundell, K. M. *Concepts in Thermal Physics. Concepts in Thermal Physics* vol. 9780199562 (Oxford University Press, 2010).

[145] Ravindra, N. M., Jariwala, B., Bañobre, A. & Maske, A. Thermoelectrics: Physical Mechanisms. in *SpringerBriefs in Materials* 21–47 (Springer, 2019). doi:10.1007/978-3-319-96341-9_3.

[146] Dresselhaus, M. S. *et al.* New directions for low-dimensional thermoelectric materials. *Adv. Mater.* **19**, 1043–1053 (2007).

[147] Schmitt, J., Gibbs, Z. M., Snyder, G. J. & Felser, C. Resolving the true band gap of ZrNiSn half-Heusler thermoelectric materials. *Mater. Horizons* **2**, 68–75 (2015)

- [148] Zhao, L. D. *et al.* Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in holedoped single-crystal SnSe. *Science* (80-.). **351**, 141–144 (2016).
- [149] Ying, P. *et al.* Towards tellurium-free thermoelectric modules for power generation from low-grade heat. *Nat. Commun.* **12**, 1–6 (2021).
- [150] Ying, P. *et al.* Towards tellurium-free thermoelectric modules for power generation from low-grade heat. *Nat. Commun.* **12**, 1–6 (2021).
- [151] Zhou, J. *et al.* Large thermoelectric power factor from crystal symmetry-protected non-bonding orbital in half-Heuslers. *Nature Communications* vol. 9 (2018).
- [152] Fu, C. *et al.* Realizing high Figure of merit in heavy-band p-type half-Heusler thermoelectric materials. *Nat. Commun.* **6**, 1–7 (2015).
- [153] Zhu, H. *et al.* Discovery of TaFeSb-based half-Heuslers with high thermoelectric performance. *Nat. Commun.* **10**, 1–8 (2019).
- [154] Zhu, H. *et al.* Discovery of ZrCoBi based half Heuslers with high thermoelectric conversion efficiency. *Nat. Commun.* **9**, 1–9 (2018).
- [155] Tian, Y. *et al.* Half-Heusler thermoelectric materials: NMR studies. *J. Appl. Phys.* **128**, 55106 (2020).
- [156] Liu, Y., Xie, H., Fu, C., Snyder, G. J., Zhao, X., & Zhu, T. (2015). Demonstration of a phonon-glass electron-crystal strategy in (Hf, Zr) NiSn half-Heusler thermoelectric materials by alloying. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(45), 22716-22722.

