

N° d'ordre 3988

THÈSE

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

Structure de recherche : Laboratoire de Physique des Hautes Énergies Modélisation & Simulation

Discipline : Physique

Spécialité : Physique des matériaux et énergies renouvelables

Présentée et soutenue le : 5/10/2024 par:

KASBAOUI CHAYMAA

**Etude du transport électronique et des propriétés magnétiques et optiques
de nouveaux alliages Heusler et matériaux nid d'abeilles fonctionnalisés**

JURY

Mohamed BENNAI	PES, Université Hassan II de Casablanca, Faculté des Sciences Ben M'sik Casablanca	Président
Zoubida SAKHI	PH, Université Hassan II de Casablanca, Faculté des Sciences Ben M'sik Casablanca	Rapporteuse/Examinatrice
Omklatoume EL FATNI	PH, Université Mohamed V, Faculté des sciences, Rabat	Rapporteuse/Examinatrice
Mohammed EL YADRI	PH, Université Mohammed V, École nationale supérieure des arts et métiers, Rabat	Rapporteur/Examineur
Lahoucine ATOURKI	PH, Université Mohamed V, Faculté des sciences, Rabat	Rapporteur/Examineur
Fatima Zahra RAMADAN	PA, Université Mohammed V, Ecole Supérieure de Technologie Salé	Invitée
Lalla Btissam DRISSI	PES, Université Mohamed V, Faculté des sciences, Rabat	Directrice de Thèse



Dédicace

Je dédie ce travail à :

- *L'âme de mon père*
- *Maman*
- *Ma famille*
 - *Tous ceux qui me sont chères*

Remerciement

*Le travail de recherche présenté dans ce manuscrit a été élaboré au sein du laboratoire de Physique des Hautes Énergies, Modélisation et Simulation (LPHE-MS) du département de physique de la Faculté des Sciences de l'Université Mohammed V de Rabat, dirigé par Monsieur **El Hassan SAIDI**, Professeur d'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, j'exprime ma grande reconnaissance pour son encouragement et pour nous avoir inculqué les bases, de la physique moderne avec lesquelles nous initions le monde de la recherche, et Monsieur **Rachid AHL LAAMARA**, Professeur d'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, merci beaucoup pour avoir mis à ma disposition ses connaissances scientifiques durant mes études en cycle de Master, pour ses qualités pédagogiques et scientifiques, ses conseils, sa disponibilité, sa gentillesse et de m'avoir aidé à réaliser ma thèse dans des très bonnes conditions. avec le concours de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques. Ce projet de thèse n'aurait pas été possible sans le soutien de nombreuses personnes. Il est temps de rendre hommage à toutes celles et ceux qui ont participé, de près comme de loin, à faire de ma thèse une expérience unique et enrichissante tant sur le plan scientifique que sur le plan humain.*

*Mes chaleureux, grand remerciement à ma directrice de thèse Madame **Lalla Btissam DRISSI**, professeur d'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, et membre permanent de l'académie Hassan II des sciences et de technologie. Je voudrais la remercier de m'avoir accueilli au sein de son équipe de Modélisation et Simulation des nouveaux matériaux et de m'avoir confié ce projet passionnant et grâce à qui j'ai appris tant de choses. Je les remercie pour son encadrement, son soutien le long de toutes mes années de ma thèse. Merci pour sa rigueur scientifique, sa motivation, sa grande gentillesse, son orientation, sa compréhension, son suivi régulier, sa patience, ses remarques pertinentes, ses critiques constructives ainsi que la richesse des discussions que l'on a pu*

avoir, cela a guidé mes pas jusqu'à la rédaction de mon manuscrit, et j'emporte précieusement ces apprentissages pour la suite de mon parcours.

*À Monsieur le Président de Jury, Monsieur **Mohamed BENNAI**, professeur d'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences Ben M'sik - Casablanca, c'est un grand honneur que vous présidez le comité de jury, permettez moi de vous adresser mes remerciements les plus sincères.*

*Un grand merci à Madame **Zoubida SAKHI**, Professeur Habilité à la Faculté des Sciences Ben M'sik de Casablanca, pour avoir acceptée d'être rapporteur de ma thèse. Veuillez recevoir, Professeur, l'expression de ma profonde gratitude.*

*Mes vifs remerciements s'adressent à Madame **Omklatoume EL FATNI**, Professeur Habilité à Faculté des sciences, Rabat, pour sa participation à mon jury de thèse en qualité de rapporteur de mon travail. Veuillez recevoir, Professeur, l'expression de ma profonde gratitude.*

*Monsieur **Mohammed EL YADRI**, Professeur Habilité à l'école nationale supérieure des arts et métiers de Rabat, vous me faites un grand honneur, pour avoir accepté d'être rapporteur de mon travail. Veuillez accepter l'expression de ma vive gratitude et haute considération.*

*Monsieur **Lahoucine ATOURKI**, Professeur Habilité à la faculté des sciences de Rabat, je vous remercie de m'avoir fait l'honneur en acceptant de rapporter mon travail. Veuillez trouver ici cher professeur l'expression de ma reconnaissance et de mes sincères remerciements.*

*Je remercie énormément Madame **Fatima Zahra RAMADAN**, Professeur Assistant à Ecole Supérieure de Technologie Salé d'accepter l'invitation de participer à ma soutenance de thèse et de m'avoir accordé de nombreux conseils le long de cette thèse. Merci beaucoup pour son aide, sa gentillesse, sa disponibilité et ses conseils.*

Liste des abréviations

DFT : La théorie fonctionnelle de la densité.
LDA : Approximation de la densité locale.
MBJ : Potentiel de Becke et Johnson Modifié.
HSE :Fonctionnelle hybrid (Heyd Scuseria Ernzerhof).
DFT+U : La théorie fonctionnelle de la densité plus la correction Hubbard.
GGA :Approximation de gradient généralisé.
AIMD : Dynamique moléculaire ab initio.
DOS :Densité d'état totale.
PDOS :Densité d'état partielle.
UV :Ultraviolet.
IR : Infrarouge.
BTE : Équation de Transport de Boltzmann semi classique.
TEG : Générateur thermoélectrique .
TE :Thermoélectrique.
BSE :Bethe-Salpeter Équation.
RPA :Random Phase Approximation.
BV : Bande de Valence.
BC :Bande de Conduction.
ELF :La fonction de perte d'énergie.
 K_B : Constante de Boltzmann.
 E_F :Énergie de Fermi.
FLAPW :Méthode des ondes planes augmentées linéarisées.
SOC :Couplage Spin Orbite.
FM :Ferromagnétique.
AFM :Antiferromagnétique.
FIR :Ferrimagnétique.

Résumé

Cette thèse de doctorat présente une étude théorique des propriétés thermoélectriques, optoélectroniques et magnétiques des alliages Heusler complets Mn_2CoZ ($Z = Tl, Bi$), des feuilles de GeC fluorées, et des feuilles de Sn partiellement fonctionnalisées par (H, I, Br, F, Cl). En se basant sur la méthode DFT et la théorie des transports de Boltzmann, nous étudions les propriétés de transport électroniques, optiques et magnétiques de ces trois structures, qui sont caractérisées par de meilleures propriétés de transport à basse température (300 K) avec $ZT = 0,99$ et $0,52$ pour les feuilles H-Sn1Sn2, I-Sn1Sn2 et l'alliage Heusler Mn_2CoTl respectivement. À haute température (800 K), $ZT = 0,75$ et $0,81$ pour l'alliage Heusler Mn_2CoBi et les feuilles F-GeC-F. Pour les propriétés optiques des alliages Heusler Mn_2CoZ et des feuilles de GeC fluorées, ils ont montré d'excellentes réponses optiques, dans les domaines visible et UV (ultraviolet), surtout pour les deux structures : les feuilles de GeC fluorées complètes F-GeC-F et l'alliage Heusler complet Mn_2CoBi . Parallèlement, cette thèse présente une analyse détaillée des propriétés électroniques et magnétiques des feuilles de GeC fluorées, des feuilles de Sn demi-fonctionnalisées et des alliages Heusler Mn_2CoZ ($Z = Tl, Bi$) et TiNbCoAl. Les feuilles de GeC fluorées ont un comportement semi-conducteur, tandis que les monocouches H-Sn1Sn2, I-Sn1Sn2 et les alliages Heusler Mn_2CoZ ($Z = Tl, Bi$) sont demi-métalliques ferromagnétiques. Pour les autres structures F-Sn1Sn2, Br-Sn1Sn2 et Cl-Sn1Sn2, elles ont un comportement métallique antiferromagnétique. En raison des excellentes propriétés de nos structures, elles peuvent donc être des candidates idéales pour la fabrication de dispositifs spintronique, optiques et thermoélectriques.

Mots-clefs : Performances thermoélectriques, alliage Heusler, Matériaux 2D, la fonctionnelle de la densité (DFT), fonctionnalisation de surface, Théorie des transports de Boltzmann, couplage spin orbite, dispositif optique, spintronique.

Abstract

This doctoral thesis presents a theoretical study of the thermoelectric, optoelectronic, and magnetic properties of full Heusler alloys Mn_2CoZ ($Z = Tl, Bi$), fluorinated GeC sheets, and Sn sheets partially functionalized with (H, I, Br, F, Cl). Using the DFT method and Boltzmann transport theory, we study the electronic, optical, and magnetic transport properties of these three structures, characterized by better transport performance at low temperature (300 K) with $ZT = 0.99$ and 0.52 for the H – Sn1Sn2, I – Sn1Sn2 sheets, and the Heusler alloy Mn_2CoTl , respectively. At high temperature (800 K), $ZT = 0.75$ and 0.81 were achieved for the Heusler alloy Mn_2CoBi , and the F – GeC – F sheets. Regarding the optical properties of the Heusler Mn_2CoZ ($Z = Tl, Bi$), alloys and fluorinated GeC sheets, they exhibited excellent optical responses in the visible and UV (ultraviolet) ranges, particularly in the two structures : the full fluorinated GeC sheets F – GeC – F and the full Heusler alloy Mn_2CoBi . In parallel, this thesis provides a detailed analysis of the electronic and magnetic properties of fluorinated GeC sheets, half-functionalized Sn sheets, and the Heusler alloys Mn_2CoZ ($Z = Tl, Bi$), and TiNbCoAl. The fluorinated GeC sheets display semiconducting behavior, while the monolayers H – Sn1Sn2, I – Sn1Sn2, and the Heusler alloys Mn_2CoZ ($Z = Tl, Bi$), exhibit semimetallic ferromagnetic behavior. For other structures such as F – Sn1Sn2, Br – Sn1Sn2, and Cl – Sn1Sn2, they exhibit antiferromagnetic metallic behavior. Due to the excellent properties of these structures, they are promising candidates for the fabrication of spintronic, optical, and thermoelectric devices.

Keywords : Thermoelectric performance, Heusler alloys, 2D materials, Theory density function(DFT), surface functionalization, Boltzmann transport theory, Spin orbit coupling, optical devices, spintronics.

Table des figures

1.1	Théorie fonctionnelle de la densité [14]	10
1.2	Cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn-Sham. [34,35]	15
1.3	Dynamique Moléculaire ab initio	23
2.1	Différentes structures de carbone [18,48]	28
2.2	Différentes familles des matériaux 2D [18]	28
2.3	La structure cristallographique de graphène [20,49]	29
2.4	Différentes structures de bande de graphène [20]	30
2.5	Les propriétés physiques de graphène [20,51]	30
2.6	La structure de graphène nanorubon, Tableau . Valeur d'énergie de gap les deux structures armchair et zigzag [53,54]	31
2.7	La structure de Stanène [23]	32
2.8	Les structures de Silicène [22]	34
2.9	Les structures de Germanène [21]	35
2.10	(a) Image STM du germanène. (b) Profil (ligne noire en (a)) montrant des hauteurs de marche de $= 3,2$. (c) Image STM haute résolution (déformée par la dérive de l'échantillon). (d) Profils le long des lignes blanches continues et pointillées en (c) montrant une séparation $= 9-10$ entre les saillies ayant des hauteurs d'environ $0,2$. (e) Modèle de diffraction électronique. (f) Modèle du germanène sur Au(111) [21,59]	35

2.11	Structures atomiques du graphène, du MoS ₂ , du phosphore noir monocouche et du GeSe monocouche (comme exemple de monocouche MX). Pour MoS ₂ , les boules cyan correspondent aux atomes de Mo et les boules jaunes correspondent aux atomes de S. Pour GeSe, les boules argentées correspondent aux atomes de Ge et les boules vertes correspondent aux atomes de Se. Semblable à la relation entre le graphène et le réseau MoS ₂ , dans lequel ce dernier peut être considéré comme un réseau de graphène décalé sans symétrie d'inversion, le réseau de MX est une version décalée du phosphore noir.. [61].	37
2.12	Vue de dessus et de côté de la structure atomique des hybrides planaires SiC, GeC et SnC [72]	38
2.13	Hydrogénation de graphène, germanène silicène et stanene [82–84].	39
2.14	Fluoruration de graphène, boron-phosphide, les feuilles de GeC [27].	40
2.15	Structure cristallographique de type Cu_2MnAl et Hg_2CuTi des alliages Heusler Zr_2CoZ ($Z = Al, Ga$ et In) [24].	42
2.16	Les structures cristallographiques d'alliages Heusler quaternaire $LX'YZ$, a) Type I ,b) Type II ,c) Type III [26].	43
2.17	Les structures cristallographiques des trois configurations structurales d'alliage demi Heusler $HfRhSb$ dans :(a) phase α , (b) phase β , (c) phase γ [26].	44
2.18	Dispersion de phonon.	48
2.19	Structures de bandes de phonon de (a) Graphène, (b) SiC, (c) GeC, et (d) SnC monocouches [99].	50
3.1	Zone de brillouin [103].	56
3.2	Différentes structures 2D magnétiques.	59
3.3	Les structures de bande des mnocouches XC ($X=GeC, Si, Sn$)	60
3.4	(a) L'alliage demi Heusler XYZ , (b) L'alliage Heusler de X_2YZ . [107,108].	61
3.5	Règle de Slater Pauling pour chaque type d'alliage Heusler [109,110]. . . .	61
3.6	Densité d'états totale et structure de bande d'alliage Heusler Mn_2ZrZ [11].	62
3.7	Les applications de spintronique [13].	64
3.8	Les applications des alliages Heusler et les matériaux 2D dans le domaine de la spintronique [13].	65
3.9	L'interférence des ondes	66

3.10	Diffraction des rayon X	67
3.11	Optique quantique	68
3.12	Transition optique [111]	69
3.13	Les différentes paramètres optiques des matériaux bidimensionnels.	73
3.14	La partie imaginaire de la fonction diélectrique, indice de réfraction des feuilles de GeC et SiC	74
3.15	Les paramètres optiques des alliages Heusler.	75
3.16	Les paramètres optiques d'alliages Heusler complet Ru_2CrAl	76
3.17	Les différents types des applications des alliages Heusler et des matériaux bidimensionnels [10, 11].	77
3.18	a-La fonction de distribution d'équilibre (ligne bleue) et la fonction de distribution « déplacée » après l'application d'un champ électrique (ligne orange). b- La dérivée de la fonction de distribution par rapport à la quan- tité de mouvement, indiquant un excédent de porteur avec de quantité de mouvement positive et un déficit de porteur avec une quantité de mouve- ment négative [116].	80
3.19	Le changement dans les distributions de Fermi entre les contacts gauche et droit d'un matériau, qui entraîne le courant. Première rangée : le cas d'une différence de tension appliquée. Deuxième rangée : le cas d'une différence de température appliquée [116].	84
3.20	Variation de facteur de mérite ZT des alliage heusler , et des matériaux 2D [119, 122, 123].	88
4.1	Vue de dessus et de côté des configurations GeC fluorées [27].	94
4.2	Fréquences des modes phonons des structures GeC semi-fluorées et entiè- rement fluorées en utilisant les approximations GW. [27].	95
4.3	Simulations AIMD des profils d'énergie et de température totales des struc- tures GeC demi-fluorées et entièrement fluorées à 300K. [27].	96
4.4	Structure de bandes des structures GeC semi-fluorées et entièrement fluo- rées . [27].	96
4.5	Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique par les méthode RPA et BSE des structures GeC demi-fluorées et entièrement fluorées . [27]. . .	100
4.6	Indices de réfraction et d'extinction par les méthode RPA et BSE des struc- tures GeC demi-fluorées et entièrement fluorées . [27].	100

4.7	Fonction de perte d'énergie, coefficient absorption, réflectivité par les méthode RPA et BSE des structures GeC demi-fluorées et entièrement fluorées . [27].	101
4.8	Coefficient de Seebeck (S) des structures GeC demi-fluorées et entièrement fluorées . [27].	103
4.9	Conductivité électrique et conductivité thermique des structures GeC demi-fluorées et entièrement fluorées . [27].	104
4.10	Conductivité thermique de réseau des structures GeC demi-fluorées et entièrement fluorées . [27].	104
4.11	Facteur de mérite des structures GeC demi-fluorées et entièrement fluorées . [27].	104
4.12	(a) Vue de dessus et (b) vue latérale de la structure optimisée de la monocouche de stanène vierge. [28].	109
4.13	Structures optimisées de structures stanènes demi-décorées [28].	109
4.14	Fréquences des modes acoustiques et optiques des feuilles de Stanène à moitié hydrogénées et à moitié fluorées. [28].	110
4.15	Structure de bande des feuilles de Sn demi fonctionnalisées [28].	112
4.16	DOS , densité d'états totales des feuilles de Sn a moitié décorées . [28]. . .	113
4.17	PDOS, partielle densité d'états totales des feuilles de Sn a moitié décorées. [28].	113
4.18	Distribution spatiale de la densité de spin du stanène à moitié décoré. Les courbes jaune et aqua indiquent les valeurs positives et négatives du spin, respectivement. [28].	114
4.19	Dépendance thermique de l'effet Seebeck pour les dopages n et p [28]. . .	116
4.20	Conductivité électrique en termes de température T(K). [28].	116
4.21	Conductivité thermique électronique en fonction de la température T(K) pour les dopages n et p. [28].	117
4.22	Facteur de mérite thermoélectrique (ZT) pour les matériaux demi-décorés $X - Sn_1Sn_2$. [28].	117
4.23	Structure cristallographique pour les alliages Heusler complets Mn_2CoZ ($Z = Tl, Bi$) et courbe énergie-volume optimisée pour les composés Heusler Mn_2CoZ ($Z = Tl, Bi$) sous fonction de corrélation d'échange PBE-GGA. [29].	122

4.24	Densité d'états totale pour deux alliages Heusler complets, Mn_2CoTl et Mn_2CoBi , en utilisant les méthodes GGA-mBJ, HSE, GGA et GGA+U. Le niveau de Fermi est fixé à 0,0 eV. [29].	125
4.25	Structure de bande des deux alliages Heusler complets, Mn_2CoTl et Mn_2CoBi . [29].	126
4.26	Densité d'états partielle pour deux alliages Heusler complets, Mn_2CoTl et Mn_2CoBi . [29].	126
4.27	Tracés de contour de densité de charge correspondant de deux alliages Heusler Mn_2CoTl et Mn_2CoBi . [29].	126
4.28	La stabilité magnétique calculée pour les alliages Heusler complets Mn_2CoTl et Mn_2CoBi . [29].	128
4.29	(a) Parties réelles et (b) imaginaires de la fonction diélectrique pour les deux alliages Heusler Mn_2CoZ ($Z = Tl; Bi$) [29].	132
4.30	(a) Coefficient réfraction et (b) coefficient d'extinction de la fonction diélectrique pour les deux alliages Heusler Mn_2CoZ ($Z = Tl; Bi$) [29].	132
4.31	(a) Réflectivité (b) coefficient d'absorption de la fonction diélectrique pour les deux alliages Heusler Mn_2CoZ ($Z = Tl; Bi$) [29].	132
4.32	(a) Conductivité optique et (b) fonction de perte d'énergie(ELF) de la fonction diélectrique pour les deux alliages Heusler Mn_2CoZ ($Z = Tl; Bi$) [29].	132
4.33	(a) Fonction diélectrique réelle et imaginaire, (b) indice de réfraction et d'extinction, (c) paramètres d'absorption et ELF, (d) conductivité et réflectivité correspondant aux alliages Heusler Mn_2CoZ ($Z = Tl; Bi$) utilisant l'approximation mBJ. [29].	133
4.34	Tableau 4.7 : Diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et maximum $\epsilon_2(\omega)_{max}$; réfraction statique $\eta(0)$, valeurs maximales des coefficients d'extinction $\chi(\omega)_{max}$ et d'absorption $\alpha(\omega)_{max}$, valeur maximale de : énergie de perte $L(\omega)_{max}$ et réflectivité $R(\omega)_{max}$, conductivité optique $\sigma(\omega)_{max}$ associé à deux alliages Heusler complets Mn_2CoZ ($Z = Tl, Bi$) en utilisant les méthodes GGA et mBJ. [29].	133
4.35	Coefficient Seebeck des deux alliages Heusler Mn_2CoTl . et Mn_2CoBi . [29]	135
4.36	Conductivité thermique et électrique des deux alliages Mn_2CoTl . et Mn_2CoBi . [29].	135

4.37 Facteur de mérite (ZT) des deux alliages Heusler Mn_2CoTi . et Mn_2CoBi .	
[29]	136

Liste des tableaux

2.1	Tableau 2.1 :Les positions des atomes pour chaque type d'alliage Heusler quaternaire QH [25]	43
2.2	Tableau 2.2 :Les positions des atomes pour chaque type d'alliage demi Heusler [96]	44
3.1	Tableau 3.1 : Les valeurs d'énergies de gap, et de liaisons des monocouches XC [10,105]	59
3.2	Tableau 3.2 : Les différentes paramètres optiques de GeC,SiC [10]	73
3.3	Tableau 3.3 :Les valeurs de ZT des alliages Heusler et des matériaux 2D [119,120], [121,122]	89
4.1	Tableau 4.1 :Énergie de gap (E_g) et énergie de liaison E_b en (eV), valeurs statique de la partie réelle de la fonction diélectrique et d'indice de réfraction et valeurs maximales de statique des coefficients d'extinction et d'absorption, fonction de perte d'énergie et de réflectivité associées aux structures GeC fluorées [27]	101
4.2	Tableau 4.2 :Les valeurs maximales des coefficients Seebeck S_{max} , de conductivité électrique σ_{max} , de conductivité thermique κ_{max} et du facteur de mérite ZT à 300K et 800K. [27]	105
4.3	Tableau 4.3 :Paramètres structuraux, énergie de formation et transfert de charge caractérisant le stanène demi-décoré. décoré. Les distances interatomiques d et le paramètre de flambage h sont donnés en ($\text{\AA}$). Les angles sont exprimés en ($^\circ$) et l'énergie de formation est exprimée en (eV). Le transfert de charge est donné par (e). Le signe (+) indique une perte d'électrons à l'opposé du signe (-).L'adsorbant $X = H, F, Cl, Br, I$. [28]	110

4.4	Tableau 4.4 :Constante de réseau optimisée a_0 (en Å), modules de volume B_0 (en GPa) et sa dérivée B'_0 (en GPa), l'énergie totale E_0 à leur équilibre et l'énergie de formation E_{form} en (Ry) des deux alliages Heusler complet Mn2CoZ. [29]	122
4.5	Tableau 4.5 :Énergie de bande interdite en (eV) et moment magnétique total en (μ_B) obtenus en utilisant GGA, GGA+U, mBJ, HSE pour les deux alliages Heusler Mn_2CoTl et Mn_2CoBi . [29]	128
4.6	Tableau 4.6 : Moment magnétique total et partiel en (μ_B) obtenu à l'aide de GGA pour les deux alliages Heusler Mn_2CoBi et Mn_2CoTl . [29]	128
4.7	Tableau 4.8 :Maximales valeurs de thermoélectriques paramètres des deux alliages Heusler Mn_2CoTl . et Mn_2CoBi . [29]	135

Table des matières

Dédicace	iii
Remerciement	iv
Liste des abréviations	vi
Résumé	vii
Abstract	viii
Table des figures	viii
Table des tableaux	xv
Introduction générale	1
1 Outils de calcul et approches numériques	7
1 Les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger	7
1.1 Approximation de Born – Oppenheimer	9
1.2 Approximation de Hartree-Fock	9
1.3 Théorème de Hohenberg et Kohn	11
1.4 Fonctionnelle d'échange et de corrélation	12
2 Corrections de la théorie fonctionnelle de la densité	16
2.1 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ	16
2.2 HSE fonctionnelle hybride (Heyd-Scuseria-Ernzerhof)	17
2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité plus U : DFT+U	18
3 Dynamique Moléculaire ab initio : AIMD	22
3.1 Formalisme de AIMD	23
3.2 Méthode Car-Parrinello	24

2	Propriétés et stabilités structurales des alliages Heusler et des matériaux bidimensionnels	27
1	Matériaux bidimensionnels à structure en nid d'abeilles	27
1.1	Graphène	28
1.2	Monocouches à base des éléments des groupes IV-VI et IV	36
1.3	Fonctionnalization des matériaux 2D	38
2	Alliages Heusler	41
2.1	Structures cristallographiques des alliages Heusler	41
2.2	Demi-métallicité des alliages Heusler	44
2.3	Couplage Spin Orbite	45
3	Stabilités structurales	47
3.1	Stabilité par dispersion de phonon	47
3.2	Stabilité par énergie de formation	49
3	Propriétés physiques des structures étudiées	52
1	Propriétés électromagnétiques	52
1.1	Densité d'états et structure de bande	52
1.2	Propriétés électromagnétiques des matériaux bidimensionnels . . .	57
1.3	Propriétés électromagnétiques des alliages Heusler	60
1.4	Spintronique	63
2	Propriétés optiques	65
2.1	Propriétés optiques des matériaux bidimensionnels	72
2.2	Propriétés optiques des alliages Heusler	74
2.3	Dispositifs optiques	76
3	Propriétés transport	77
3.1	Équations de transport de Boltzmann semi classique (BTE)	77
3.2	Coefficients thermoélectriques et facteur de mérite ZT	83
3.3	Propriétés thermoélectriques matériaux 2D et des alliages Heusler .	88
3.4	Applications	89
4	Résultats et discussions	91
1	Propriétés transport des feuilles de GeC fonctionnalisés(F)	91
1.1	Méthode	92
1.2	Propriétés structurales et électroniques	94

1.3	Propriétés optiques	97
1.4	Propriétés thermoélectriques	101
2	Propriétés de transport du stanène semi fonctionnalisé	105
2.1	Méthode	106
2.2	Propriétés structurales et stabilité et transfert de charge	107
2.3	Propriétés électroniques	111
2.4	Propriétés thermoélectriques	114
3	Propriétés transport des nouveaux composés Full-Heusler Mn_2CoZ ($Z =$ Tl, Bi)	118
3.1	Détails du calcul	119
3.2	Propriétés structurales et électromagnétiques	121
3.3	Propriétés optiques	129
3.4	Propriétés de transport	131
4	Propriétés électromagnétiques de nouveau alliage Heusler quaternaire TiNb- CoAl	136
	Conclusion générale	138

Introduction générale

La recherche du développement et d'amélioration de l'utilisation de l'électricité dans notre vie nécessite plus d'énergie électrique, ce qui a créé une révolution industrielle. En raison de cette révolution, il est nécessaire de remplacer les méthodes manuelles qui sont peu productives et très coûteuses par des méthodes plus productives et moins coûteuses. Ce changement a conduit à l'utilisation de machines et d'appareils plus énergétiques. Pour répondre à ce besoin énergétique, ils ont utilisé la conversion des énergies naturelles, comme le charbon, et les énergies issues de transformations organiques (pétrole, gaz naturel...). Ces ressources naturelles qui ont permis de satisfaire aux besoins énergétiques peuvent disparaître avec le changement climatique, sans oublier leurs effets et leurs impacts sur l'environnement. Ce fait a rendu la quête de trouver d'autres sources énergétiques moins couteux , moins pollutions qui satisfont les besoins énergétiques cruciales.

L'énergie renouvelable (ou énergie verte) est une énergie provenant de ressources naturelles renouvelables qui se renouvellent à l'échelle humaine, qui est la base de fabrications plusieurs dispositifs, comme les dispositifs thermoélectriques [1] et l'optoélectronique [2]. Le dispositif thermoélectrique permet de convertir l'énergie thermique en une énergie électrique utile. Ces dispositifs se caractérisent par des propriétés importantes telles qu'une bonne efficacité énergétique, une puissance électrique ou calorifique maximale, ce qui permet d'utiliser cette technologie dans différentes conditions. Dans les missions de NASA [3], les générateurs thermoélectriques radio-isotopiques, qui sont des générateurs électriques nucléaires produisant de l'électricité à partir de la chaleur résultant de la désintégration radioactive des matériaux sont très utilisés .

La plupart des dispositifs thermoélectriques [4, 5] sont basés sur des matériaux qui ont la capacité de transformer directement une quantité de chaleur en électricité ou inversement, c'est-à-dire de réaliser une conversion d'énergie thermique par l'application d'un courant électrique. Il existe un grand nombre des matériaux qui se caractérisent par des propriétés

thermoélectriques intéressantes, notamment le Tellurure de Bismuth (BiTe) qui a été découvert au cours des années 1950 et 1960, ce matériau a été utilisé dans la fabrication des modules Peltier [6], qui sont des dispositifs de refroidissement thermoélectrique. Il existe aussi les alliages et les alliages demi-Heusler qui sont particulièrement remarquables en raison de leur stabilité thermique, et de leur conductivité électrique. A cause de ces propriétés remarquable les matériaux demi-Heusler peuvent être des meilleurs candidats pour la fabrication des dispositifs thermoélectrique (TE) [6]. Par ailleurs, les structures 2D, qui se caractérisent par un bon rendement de conversion et un bon facteur de mérite, sont également utilisées dans la fabrication des dispositifs microélectroniques, et dans la construction des générateurs thermoélectriques [7]. Pour améliorer les performances des dispositifs thermoélectriques qui ont fabriqué a base des alliages Heuler et des matériaux 2D et obtenir une valeur élevée du facteur de mérite ZT , qui donne des informations sur la qualité des matériaux thermoélectriques, deux méthodes sont très sollicitées. La première consiste à augmenter le facteur de puissance (PF), qui est défini par le carré du coefficient de Seebeck et la conductivité électrique, en améliorant les propriétés électroniques du matériau. La deuxième consiste à réduire la conductivité thermique du réseau soit par substitutions ou dopage , etc.)

L'optoélectronique qui est aussi traités dans cette thèses, englobe divers dispositifs qui manipulent la lumière pour des applications pratiques, tels que les photodiodes [2] qui sont des dispositifs qui convertissent la lumière (photons) en courant électrique, les cellules solaires, ou cellules photovoltaïques qui produisent de l'électricité sous effet de la lumière du soleil, les diodes électroluminescentes (DEL) [8], les lasers, les scintillateurs [8], la fibre optique [9] et d'autres applications. Les alliages Heusler peuvent être utilisés dans des dispositifs qui convertissent les signaux électriques en lumière (et vice versa). Leurs propriétés optiques sont importantes pour les applications dans les lasers, les LED et les photodétecteurs. De plus, les matériaux bidimensionnels (2D) ont suscité un grand intérêt dans le domaine de l'optoélectronique. Des exemples de ces matériaux incluent le graphène, les dichalcogénures de métaux de transition, le phosphore noir et le nitrure de bore hexagonal, qui offrent des propriétés uniques en raison de leur nature cristallographique. Ces matériaux sont également utilisés dans la fabrication de lasers et de cellules solaires [10, 11].

L'objectif de cette thèse est la recherche des structures aux propriétés spécifiques à base des alliages Heusler et des matériaux nid d'abeilles fonctionnalisés pour les intégrer dans

la fabrication des dispositifs thermoélectrique, optoélectronique, et des dispositifs spintronique. Dans ce travail de thèse doctorale, nous nous sommes concentrés d'une part les feuilles de GeC fluoré et les monocouches à base de stanène fonctionnalisé qui se caractérisent par une hybridation sp^3 dans leur structure 2D, puis les alliages Heusler type Mn_2CoZ ($Z = Tl, Bi$) et TiNbCoAl dont la structure cristallographique est cubique à faces centrée, et qui sont de nature demi-métallique ferromagnétique. Le caractère électronique de nos structures, qu'elles soient en 2D ou en 3D, donne un potentiel de les utiliser dans le domaine de la spintronique, qui exploite le spin électronique pour transformer et stocker l'information [12]. Cette technique est basée sur des matériaux caractérisés par une forte polarisation de spin, puisque les demi-métaux présentent une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi, et qu'ils ont également une faible résistance dans une direction de spin et une résistance élevée dans l'autre type de spin, ce qui les rend très utiles pour la fabrication de dispositifs de spintronique tels que la logique magnétique, les mémoires magnétiques à accès aléatoire (MRAM) et les jonctions tunnel [13].

Afin d'aborder et discuter tout ces points, ce rapport de thèse est organisé comme suit : le chapitre 1 présente une description détaillée de la fonctionnelle de la densité [14], qui est la méthode de base de nos calculs. Nous commençons par l'approximation de Born-Oppenheimer, puis de Hartree Fock à développer. Nous évoquons aussi les corrections de DFT, telle que le potentiel de Becke et la modification de Johnson mBJ [15, 16], les méthodes fonctionnelles hybrides HSE [17], le DFT+U, qui sont utilisées pour améliorer les propriétés électroniques des matériaux. La dynamique moléculaire ab initio (AIMD), une méthode qui inclut la description quantique de DFT et la description dynamique dans une seule méthode est aussi présenter à la fin de ce chapitre. Nous avons utilisée AIMD pour étudier la stabilité thermique de nos systèmes.

Le chapitre 2 fournit quelques généralités sur les propriétés structurales des matériaux bidimensionnels et les alliages Heusler, ainsi que les méthodes d'étude de la stabilité structurales des matériaux 2D [18] et les alliages Heusler [19]. Les matériaux bidimensionnels tels que le graphène [20], le germanène [21], le silicène [22], le stanène [23], le GeC, le SiC, le SnC qui sont des structures planaires avec une hybridation sp^2 . Ensuite, de différents types de la fonctionnalisation de ces matériaux telle que la fluoruration (F), l'hydrogénation (H) ou l'utilisation d'autres halogènes (I, Br, Cl) qui modifient la structure cristallographique de ces structures. Ensuite, nous avons examiné les propriétés structurales des trois types d'alliages Heusler (AH) : le Heusler complet [24] X_2YZ , le

semi Heusler XYZ [26] et le quaternaire XX'YZ [25], qui sont caractérisés par des structures cubiques à face centrée (CFC), où X, Y, X' sont des métaux de transition et Z est un élément du bloc s ou p. Nous avons terminé le chapitre 2 par les méthodes d'étude de la stabilité de ces structures, à l'aide de la dispersion des phonons, où par le calculé leur énergie de formation.

Le chapitre 3 donne une généralité sur les propriétés optoélectroniques, magnétiques, thermoélectriques des alliages Heusler et des matériaux 2D. Il est composé de trois sections. Première section donne les notions de base d'étude des propriétés électromagnétiques (structure de bande et la densité d'états électroniques (DOS)), puis nous avons abordés les propriétés électromagnétiques des matériaux nid d'abeille qui sont des semi-conducteurs pouvant être ferromagnétiques, non magnétiques, ou antiferromagnétiques, et les alliages Heusler sont des demi-métaux ou des semi-conducteurs, la majorité des alliages étant ferromagnétiques. Nous avons terminé cette section par la spintronique, est un domaine d'application des matériaux ferromagnétiques. Dans la deuxième section, nous avons commencé par la physique des propriétés optiques, et nous sommes intéressés à traiter les connaissances de base de l'optique linéaire. Puis, nous avons décrit les propriétés optiques des alliages Heusler et des matériaux 2D concernant les domaines des absorptions de la lumière et de leur réflectivité. Nous avons terminé cette section en traitant les dispositifs optiques qui sont fabriqués à base des alliages Heusler et des matériaux 2D. Nous avons conclu ce chapitre par les propriétés thermoélectriques des matériaux nids d'abeilles et des alliages Heusler qui sont caractérisés par de bonnes propriétés à 300K et à haute température, et les dispositifs thermoélectriques fabriqués à base de structure 2D est une abréviation pour "deux dimensions" et les alliages Heusler sont des composés intermétalliques avec une structure cristalline particulière.

Le chapitre 4 est consacré à présenter nos articles et les résultats d'études de ces propriétés. Nous avons commencé par le premier article qui étudie l'effet de la fluoruration des feuilles de GeC sur leurs propriétés optoélectroniques et thermoélectriques [27]. Les feuilles de GeC sont caractérisées par une structure planaire, une hybridation sp^2 et sont des semi-conducteurs. Ensuite, nous avons placé le fluor aux trois positions $F - CGe$, $F - GeC$, $F - CGe - F$. Ces nouvelles structures ne sont pas planaires, elles sont caractérisées par une hybridation sp^3 , sont des semi-conducteurs. La fluoruration améliore les propriétés optiques du GeC. Nous avons trouvé que la structure de GeC complètement fluorée $F - CGe - F$ est un meilleur matériau diélectrique, il peut être un meilleur can-

didat pour les applications photovoltaïques. De plus, nous avons trouvé une amélioration remarquable des propriétés de transport du GeC. Les trois structures présentent une faible conductivité thermique du réseau, ce qui conduit à un bon facteur de mérite égal à 0.65, 0.77, 0.81 pour CGe-F, F-CGe, F-CGe-F respectivement. Par conséquent, elles peuvent être des meilleures candidats pour les applications thermoélectriques. Dans le deuxième article, nous avons étudié l'effet de la fonctionnalisation partielle des feuilles de Sn par (H, F, Cl, Br, I) sur leurs propriétés structurales, électromagnétiques et thermoélectriques [28]. Le stanène pur est caractérisé par une structure hexagonale déformée, une hybridation sp^2 et sp^3 , c'est un semi-conducteur nommé magnétique, après la fonctionnalisation partielle donne cinq structures $H-Sn_1Sn_2$, $I-Sn_1Sn_2$, $F-Sn_1Sn_2$, $Br-Sn_1Sn_2$, $Cl-Sn_1Sn_2$, hybridation sp^3 . Pour la fonctionnalisation partielle de Sn par (H, I), les deux structures sont demi métalliques ferromagnétiques, par contre pour les autres fonctionnalisation partielle de Sn par (Cl, Br, F), ses Structures sont des métaux antiferromagnétiques. De plus, les fonctionnalisations partielles améliore les propriétés de transport, nous avons trouvé un facteur de mérite égal à 0,99 à 300K cas structure $H-Sn_1Sn_2$. Cela rend ces matériaux de bons candidats pour les applications thermoélectriques Troisième contribution, nous avons traité les propriétés optoélectroniques, magnétiques, et thermoelectriques, de nouveaux alliages Heusler complets $Mn_2CoZ(Tl, Bi)$ [29]. Ces deux alliages sont caractérisés par une structure cristallographique cubique centrée, sont des demi-métaux ferromagnétiques. Leur moment magnétique et leur bande interdite sont calculés à l'aide de 4 méthodes : GGA, GGA+U, HSE et MBJ avec et sans le couplage spin-orbite. Pour les propriétés optiques des deux composés Heusler, on a des meilleures absorptions dans le domaine UV, Mn_2CoBi est un meilleur matériau diélectriques, peut être un bon candidat pour les applications optiques. Les propriétés thermoélectriques sont caractérisées par un bon facteur mérite à haute et basse température. Grâce à leurs propriétés remarquables, ces deux alliages peuvent être des meilleurs candidats pour les applications en spintronique, optoélectronique et thermoélectrique. Dans le quatrième article, nous avons étudié les propriétés électromagnétiques du nouvel alliage Heusler quaternaire TiNbCoAl, qui se caractérise par une structure cubique à face centrée. Il présente un comportement demi-métallique ferromagnétique avec un moment magnétique de $3\mu_B$ et une bande interdite de 1.37 eV.

Cette thèse est le résultat de 4 articles scientifiques réalisés au sein du laboratoire de

physique des hautes énergies modélisation et simulation, que l'on peut citer comme suit :

Publication scientifique :

- 1- Transport and thermoelectric performance of Fluorine functionalized Ge-carbide sheets
- 2- Engineering the electromagnetic response and thermoelectric performance of half-functionalized stanene with H, F, Cl, Br and I
- 3- Potential of New Full-Heusler compounds Mn_2CoZ ($Z = Tl, Bi$) : Ferromagnetic Half-Metallicity and Thermoelectric Performance
- 4- Theoretical studies of the structural and magnetic and electronic properties of new quaternary Heusler alloys TiNbCoAl

Communications par affiches

- International Workshop on Advanced applications of Emergent materials : 2019
- Journées nationales des doctorants et des jeunes chercheurs (JNDJC2021)

Communications orales

- Journées doctorales 2022
- Journées nationales des doctorants et des jeunes chercheurs (JNDJC2022)
- Journées nationales des doctorants et des jeunes chercheurs (JNDJC2023)
- Journées doctorales 2023
- The 3th edition of the marocan advanced materiels days (MAdMD2023)

Outils de calcul et approches numériques

Les premières approches qui ont aidé les physiciens à décrire le comportement du matériau étudié sont le modèle de Drude [30], qui est basé sur la théorie classique des gaz appliquée à un électron [31], et qui fournit une version classique de l'électron. Ensuite, le modèle de Pauli a apporté des améliorations au modèle de Drude en incluant la notion de fermions dans ce modèle. Le passage d'un système monoélectronique à un système multiélectronique entraîne des équations d'état très complexes et difficiles à résoudre avec les théories mentionnées (modèle de Drude, modèle de Pauli). Il devient donc nécessaire d'adopter un autre formalisme pour décrire plus précisément les propriétés physiques d'un système étudié. Au début du XXI^{ème} siècle, ce formalisme, appelé la Théorie Fonctionnelle de la Densité (DFT) [14], a été découvert. La DFT est une méthode de calcul quantique permettant d'étudier la structure électronique, en principe de manière exacte. Plus précisément, la DFT a été introduite dans les années 1960 par Pierre Hohenberg et Walter Kohn. Elle s'applique à des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines.

1 Les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger

Les systèmes solides sont constitués de liaisons entre des particules élémentaires, notamment les ions lourds à charge positive et les électrons légers à charge négative. Le problème général consiste à calculer toutes les propriétés de ces particules (ions et électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, en utilisant l'équation de Schrödinger,

qui s'exprime par l'équation suivante :

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

avec E est l'énergie de l'état fondamental du cristal décrit par sa fonction d'onde Ψ . Et H est son l'hamiltonien exact qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction-répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons)s'exprime comme suit :

$$H = T_N + T_e + V_{e-N} + V_{e-e} + V_{N-N} \quad (1.2)$$

avec :

★ T_e est l'énergie cinétique définit par :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \Delta_i \quad (1.3)$$

★ T_N est l'énergie cinétique de noyau égale à :

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M'} \sum_k^M \Delta_k \quad (1.4)$$

★ V_{N-N} l'énergie potentielle de l'interaction répulsive noyau-noyau donnée par :

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_k^M \sum_{l \neq k}^M \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (1.5)$$

★ V_{e-e} énergie potentielle de l'interaction répulsive électron-électron égal à

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1.6)$$

★ V_{e-N} est énergie potentielle de l'interaction attractive électron noyau qui prend la forme :

$$V_{e-N} = - \sum_k^M \sum_{i \neq k}^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (1.7)$$

avec e c'est la charge de l'électron, m est la masse de l'électron, M' la masse de noyau, r_i et r_j sont les positions des électrons (i) et (j) respectivement, R_l et R_k sont les positions

(l) et (k) des noyaux, Z_k et Z_l sont les nombres atomiques des noyaux (k) et (l) respectivement.

Il est difficile d'obtenir une solution générale pour l'équation de Schrödinger(1) qui contient $(N+M)$ particules car la mécanique quantique moderne ne propose aucune méthode pour résoudre ce type de problème. Donc pour trouver une solution de l'équation (1) d'un système de particules se trouvant en interaction, il est indispensable de réduire ce système à un système de particules indépendantes. Dans ce cas l'équation de Schrödinger peut être décomposée en un système d'équations, chaque équation décrit le mouvement d'une seule particule. Pour appliquer cette idée on a besoin des approximations.

1.1 Approximation de Born – Oppenheimer

Approximation de Born–Oppenheimer [32] néglige le mouvement des noyaux par rapports à celui des électrons car les noyaux sont plus lourds comparés aux électrons. Ainsi les termes d'énergie cinétique de noyaux T_N et d'énergie potentielle de noyaux-noyaux V_{N-N} peuvent être négligés par une constante que l'on peut choisir comme nouvelle origine des énergies. l'hamiltonien devient sous la forme :

$$H = H_e = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (1.8)$$

avec H_e est l'hamiltonien électronique. D'où l'équation (1) devient l'équation(9), qui ont résolu le problème par la recherche des valeurs et des fonctions propres des électrons, autrement dit résoudre l'équation (9) :

$$H_e \Psi = E_e \Psi \quad (1.9)$$

Qui représente le problème à N corps . Cependant la résolution exacte ne peut pas être obtenue analytiquement que dans le cas des atomes de l'hydrogène. Par conséquent pour résoudre dans le cas le plus général, il est nécessaire d'introduire l'approximation de Hartree-Fock.

1.2 Approximation de Hartree-Fock

Le principe de cette approximation est de remplacer l'interaction réalisée par chaque électron d'un atome avec les autres électrons par une interaction avec un champ moyen

crée par les noyaux et la totalité des autres [33]. Donc on va remplacer le potentiel de type $\frac{1}{r_{ij}}$ qui est lié aux coordonnées des deux électrons par une expression qui définit l'interaction électronique qui dépend de chaque électron isolé :

$$H = \sum_i H_i \quad (1.10)$$

Où

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (1.11)$$

avec les termes :

★ $U_i(r_i)$ l'énergie potentielle de l'électron(i) dans le champ de tous les noyaux(k) défini par :

$$U_i(r_i) = - \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_k^0|} \quad (1.12)$$

★ R_k^0 est la position des noyaux (k)

★ $V_i(r_i)$ est le champ effectif de Hartree défini par :

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (1.13)$$

Pour décrire les caractéristiques physiques des matériaux, il est nécessaire de disposer de moyens théoriques rigoureux et de méthodes de calcul bien spécifiées. Ainsi, nous nous appuierons sur la mécanique quantique et les différentes méthodes et améliorations apportées à cette théorie pour résoudre l'équation de Schrödinger. Celle-ci contient des termes correspondant respectivement aux opérateurs de l'énergie cinétique des électrons et des noyaux atomiques. Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction : électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau (voir figure 1.1). Le principe de la

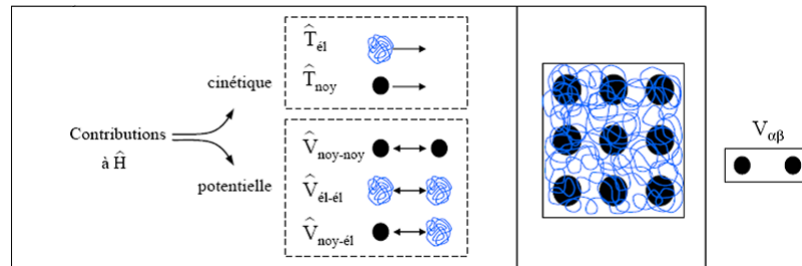


Figure 1.1. – Théorie fonctionnelle de la densité [14]

DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème à un seul corps. L'idée centrale de la DFT est que la densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, telles que l'énergie. Cette théorie a été principalement développée dans le cadre de la théorie quantique non relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Elle a ensuite été étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps (on parle alors de la TDDFT — Time-Dependent Density Functional Theory) ainsi qu'au domaine relativiste. La DFT est également employée pour la description thermodynamique des fluides classiques. Son objectif est de déterminer les propriétés d'un système à l'état fondamental.

1.3 Théorème de Hohenberg et Kohn

la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basée sur les deux théorèmes Hohenberg et Kohn [34] et Kohn et Sham [35]. Le Théorème de Hohenberg et Kohn ont montré que :

a- L'énergie totale d'un gaz en présence d'un potentiel externe est définie en fonction de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E = E[\rho(r)] \quad (1.14)$$

donc c'est une fonctionnelle unique de la densité électronique

b- La valeur minimale de cette fonctionnelle c-à-d l'énergie totale d'un gaz est égale à l'énergie de l'état fondamental, d'où devient égale à :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (1.15)$$

avec ρ_0 : densité d'état fondamental et la fonctionnelles d'énergie d'états fondamental définit par :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \hat{V}_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (1.16)$$

En générale $F[\rho(r)]$ est valable pour tous les systèmes à plusieurs électrons car elle ne dépend que de la densité électronique. Si on trouve $F[\rho]$, alors, il sera facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. $F[\rho(r)]$ s'écrit sous la forme suivante :

$$F[\rho(r)] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (1.17)$$

1.4 Fonctionnelle d'échange et de corrélation

Les équations de Kohn et Sham [35] mettent en évidence que la seule fonctionnelle de la densité inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Ainsi, pour résoudre ces équations, plusieurs fonctionnelles d'échange-corrélation ont été proposées. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons se divisent en trois concepts : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique. L'effet d'échange exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il est associé au principe de Pauli, selon lequel deux électrons de même spin ne peuvent occuper simultanément le même état quantique, ce qui implique une probabilité nulle de leur superposition. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock grâce à l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

a-Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham [35] définissent la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et appliquent le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_T[\rho]$ qui s'écrit sous la forme :

$$E_T[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (1.18)$$

avec :

- ★ T_0 : L'énergie cinétique du système sans interaction.
- ★ V_H : Le terme de Hartree
- ★ V_{xc} : Les effets de l'échange et de la corrélation.
- ★ V_{ext} : Le terme d'interaction Coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux

T_0 et V_H jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. La différence entre l'énergie cinétique réelle et l'énergie cinétique des électrons non interagissant mais la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$

Selon la théorème d'équation de Kohn et Sham, nous avons trois nouvelles relations sont :

★ L'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme suivante :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] | \rho_i(\vec{r}) \rangle = \varepsilon_i | \rho_i(\vec{r}) \rangle \quad (1.19)$$

★ Le potentiel d'échange et corrélation est donné par son fonctionnelle dérivée :

$$\hat{V}_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (1.20)$$

★ La densité électronique est définie par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N | \rho_i(r) |^2 \quad (1.21)$$

L'équation (1.19) qui correspond aux équations de Kohn et Sham [35] est résolue de manière auto cohérente, c'est-à-dire en commençant par une certaine densité initiale. Un potentiel $V_{eff}(r)$ est obtenu pour lequel l'équation (1.18) est résolue, ce qui permet de déterminer une nouvelle densité électronique. À partir de cette nouvelle densité (1.21), un nouveau potentiel efficace peut être calculé.

b-Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'idée de l'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation) est de remplacer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. En d'autres termes, on suppose que, dans une petite région spatiale, la distribution de charges d'un gaz non homogène peut être assimilée à une densité locale uniforme. L'énergie d'échange et de corrélation pour un électron d'un gaz homogène, en tout point r de l'espace $E_{xc}([\rho], r)$, est supposée égale à l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz homogène ayant la même densité $\rho(r)$, $E_{xc}^{hom}([\rho], r)$. Ainsi, l'énergie totale d'échange et de corrélation du gaz est donnée par l'expression :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) E_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3r \quad (1.22)$$

avec

★ $E_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$: L'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante égale à sa valeur en $\vec{r}$

★ d^3r : est un élément de volume lié au position r

★ $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$: est la somme des deux énergies , d'échange $E_x[\rho(\vec{r})]$ et de corrélation $E_c[\rho(\vec{r})]$

c-Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation LDA (Local Density Approximation) est basée sur le modèle du gaz d'électrons homogène. Elle suppose que la densité électronique est uniforme et que le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité locale, sans tenir compte des variations locales de cette densité. Cette méthode est donc bien adaptée uniquement aux systèmes homogènes, mais elle ne fournit pas de résultats précis pour les systèmes non homogènes.

Pour remédier à cette limitation, les méthodes appelées GGA (Generalized Gradient Approximation), parfois également désignées comme des méthodes non locales, ont été développées. Elles prennent en compte les variations locales de la densité en exprimant l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité, mais aussi de son gradient (c'est-à-dire sa première dérivée). Ainsi, dans l'approximation GGA, l'énergie d'échange-corrélation s'exprime sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3r \quad (1.23)$$

Où $f[\rho(r), \nabla \rho(r)]$ est la fonction d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique et son gradient.

d-Résolution des équations de Kohn et Sham

Généralement, il est possible de résoudre analytiquement les équations de Kohn et Sham, mais cela nécessite l'utilisation d'une méthode itérative [36, 37]. Les équations de Kohn et Sham [35] sont résolues pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin afin de simplifier les calculs. Cette résolution est effectuée de manière itérative à l'aide d'un cycle d'itérations auto-cohérentes (figure 1.2). Le processus débute par l'injection de la densité de charge initiale ρ_{in} , définie par la relation :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (1.24)$$

avec :

★ H : représente la matrice Hamiltonienne

★ S : la matrice de recouvrement

la nouvelle densité de charge ρ_{out} est trouvée en utilisant des vecteurs propres de cette équation séculaire, en utilisant la densité de charge totale qui est obtenue en sommant sur toutes les orbitales occupées. Dans le cas où la convergence n'est pas atteinte, on mélange les densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (1.25)$$

avec α est un paramètre de mixage, et i représentant la i ème itération, la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

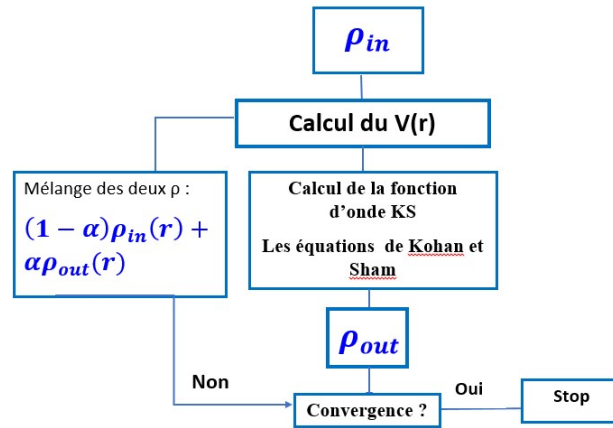


Figure 1.2. – Cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn-Sham. [34,35]

2 Corrections de la théorie fonctionnelle de la densité

2.1 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Généralement, les approximations LDA et GGA produisent des résultats assez précis, qu'on peut interpréter et comparer avec les données expérimentales. Par exemple, dans l'étude des propriétés physiques des solides, elles peuvent parfois conduire à des résultats cohérents ou incohérents par rapport à l'expérience, comme dans le cas de la largeur de la bande interdite des semi-conducteurs ou des isolants, qui peut être sous-estimée. Afin d'améliorer les résultats, notamment pour les valeurs du gap des semi-conducteurs, Peter Blaha et Fabien Tran ont développée une nouvelle fonctionnelle notée mBJ, une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Ce nouveau potentiel d'échange, proposé initialement par Becke et Johnson [15], a été récemment étendu par Tran et Blaha [16]. Ce potentiel, appelé potentiel mBJ (modified Becke-Johnson potential) ou potentiel TB (Tran-Blaha), a été implémenté dans la dernière version du code ab initio Wien2k. Tran et Blaha ont introduit une modification simple du potentiel BJ original, obtenant ainsi un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (en raison de leur grande précision), telles que les fonctionnelles hybrides et la méthode GW. Le potentiel mBJ proposé par Tran et Blaha s'exprime sous la forme suivante :

$$U_{x,\sigma}^{mbj}(r) = cU_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2)\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{5}{12}}\sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (1.26)$$

avec :

★ $\rho_{\sigma}(r)$ est la densité des électrons égale à :

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{n\sigma} |\Psi_{i,\sigma}(r)|^2 \quad (1.27)$$

★ $t_{\sigma}(r)$ est densité de l'énergie cinétique définie par :

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n\sigma} \nabla \Psi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \Psi_{i,\sigma}(r) \quad (1.28)$$

★ σ est la notation de spin

★ $U_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR)[Becke (1989) qui a été proposé pour modéliser le potentiel Coulombienne crié par le trou d'échange défini par :

$$U_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)}(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2}x_\sigma(r)e^{-x_\sigma(r)}) \quad (1.29)$$

2.2 HSE fonctionnelle hybride (Heyd-Scuseria-Ernzerhof)

Les fonctionnelles hybrides constituent une classe d'approximations de la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation dans la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Elles mélangent une partie de l'échange exact de la théorie Hartree-Fock avec le reste de l'énergie d'échange-corrélation provenant d'autres sources, qu'elles soient ab initio ou empiriques. La fonctionnelle d'énergie d'échange exacte est exprimée en termes d'orbitales de Kohn-Sham plutôt qu'en termes de densité, ce qui en fait une fonctionnelle de densité implicite. L'une des versions les plus couramment utilisées est B3LYP, acronyme de "Becke, 3 paramètres, Lee-Yang-Parr". Cette approche hybride pour construire des approximations fonctionnelles de densité a été introduite par Axel Becke en 1993. L'intégration de l'échange Hartree-Fock (HF), également appelé échange exact, offre un schéma efficace pour améliorer le calcul de nombreuses propriétés moléculaires, notamment les énergies d'atomisation, les longueurs de liaison et les fréquences de vibration, qui tendent à être mal décrites avec des fonctionnelles ab initio simples.

En général, une fonctionnelle hybride d'échange-corrélation est construite comme une combinaison linéaire de la fonctionnelle d'échange exacte Hartree-Fock et d'autres termes d'échange-corrélation :

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \int \Psi_i^*(r_1) \Psi_j^*(r_1) \frac{1}{r_{12}} \Psi_j(r_2) \Psi_i(r_2) dr_1 dr_2 \quad (1.30)$$

PBE0

La fonctionnelle PBE0 [38,39] mélange de l'énergie d'échange Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) et de l'énergie d'échange de Hartree-Fock dans un rapport défini par l'équation (1.31), ainsi que l'énergie de corrélation PBE complète, définie par :

$$E_{xc}^{PBE0} = \frac{1}{2}E_x^{HF} + \frac{3}{4}E_x^{PBE} + E_c^{PBE} \quad (1.31)$$

Avec :

★ E_x^{HF} : La fonctionnelle d'échange exact Hartree-Fock

★ E_x^{PBE} : La fonction d'échange PBE

★ E_c^{PBE} : La fonctionnelle de corrélation PBE [40]

HSE

HSE (Heyd–Scuseria–Ernzerhof) [41], est la fonctionnelle d'échange-corrélation utilise un potentiel de Coulomb filtré par une fonction d'erreur pour calculer la partie d'échange de l'énergie afin d'améliorer l'efficacité de calcul, en particulier pour les systèmes métalliques :

$$E_{xc}^{PBEh} = aE_x^{HF,SR}(\omega) + (1 - a)E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE}(\omega) \quad (1.32)$$

où a est le paramètre de mélange, et ω est un paramètre ajustable contrôlant la courte portée de l'interaction. Il a été démontré que les valeurs standards de $a=1/4$ et $\omega=0.2$ (généralement appelées HSE06) donnent bons résultats pour la plupart des systèmes. La fonctionnelle d'échange-corrélation HSE dégénère en fonctionnelle hybride PBE0 pour $\omega=0$. $E_x^{HF,SR}(\omega)$ est la fonctionnelle d'échange exacte Hartree-Fock à courte portée, $E_x^{PBE,SR}(\omega)$ et $E_x^{PBE,LR}(\omega)$ sont les composants à courte et longue portée de la fonction d'échange PBE, et $E_c^{PBE}(\omega)$ est la fonctionnelle de corrélation PBE [39].

2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité plus U : DFT+U

L'une des approches de premier principe les plus largement utilisées pour les systèmes fortement corrélés est la méthode DFT+U (DFT plus la correction de Hubbard) [42], développée en combinant les approximations standard de la fonctionnelle de densité, telles que LDA ou GGA, avec le modèle de Hubbard [43] appliqué aux sous-systèmes d ou f. Cette méthode permet d'améliorer considérablement le traitement des nombreux systèmes fortement corrélés, tout en maintenant un coût de calcul comparable à celui de LDA ou GGA. Elle est donc devenue de plus en plus populaire dans la modélisation théorique des matériaux et des systèmes moléculaires fortement corrélés. Cependant, les limites de l'approche DFT+U sont bien connues. En premier lieu, le modèle de Hubbard est traité

uniquement au niveau du champ moyen statique [42], ce qui constitue une limitation intrinsèque. En outre, plusieurs problèmes pratiques peuvent affecter ses performances :

1. Définition du sous-espace local : Le sous-espace local, où la correction Hubbard U est appliquée, ne peut pas être définie de manière unique. Cette difficulté est liée à la manière dont la matrice d'occupation locale est construite. Différentes implémentations utilisent des fonctions de projection locales variées, ce qui peut conduire à des résultats divergentes.
2. Simplification des interactions de Coulomb : La correction Hubbard complète dépend des paramètres U (interactions de Coulomb) et J (interactions d'échange intra-atomiques, selon Hund). Toutefois, un formalisme simplifié, dans lequel le terme de correction dépend uniquement de $U_{eff} = U - J$, est fréquemment utilisé. Bien que ce traitement donne des résultats satisfaisants, des études récentes montrent que la prise en compte complète de l'anisotropie des interactions de Coulomb est cruciale dans de nombreux cas.
3. Choix des paramètres U et J : Les performances de DFT+ U dépendent fortement des valeurs de U et J . Bien que des efforts considérables aient été faits pour développer des méthodes de premier principe afin de calculer ces paramètres [44], il est courant, dans certaines applications, de les choisir empiriquement en ajustant les résultats aux données expérimentales.
4. Existence d'états métastables : Différentes estimations initiales de la matrice d'occupation locale peuvent conduire à des solutions finales différentes, ce qui peut compliquer l'analyse.

De plus, ces quatre problèmes peuvent être interdépendants, ce qui aggrave les difficultés associées à l'approche DFT+ U .

a-Formulation générale de l'approche DFT + U

L'idée de base de l'approche DFT+ U est de traiter les électrons des sous-couches d ou f , fortement corrélés, à l'aide d'une approximation statique du champ moyen basée sur le modèle Hubbard multibande. Pendant ce temps, le reste du système est toujours décrit par une fonctionnelle de densité locale ou semi-locale (DFA, Density Functional Approximation) [42]. Cette approche introduit essentiellement une correction à l'énergie calculée par LDA/GGA, qui s'exprime comme suit :

$$\Delta E_{DFT+U} = E_{Hub} - E_{dc} \quad (1.33)$$

avec E_{Hub} est l'énergie d'interaction entre les électrons fortement corrélés obtenue à partir de l'approximation en champ moyen (Hartree-Fock) du modèle de Hubbard.

$$E_{Hub} = \frac{1}{2} \sum_{m,\sigma,\sigma'} \{ \langle mm' | v_{sc} | m''m''' \rangle - \langle mm' | v_{sc} | m'''m'' \rangle \delta_{\sigma\sigma'} \} n_{m''m}^{\sigma} n_{m'''m'}^{\sigma'} \quad (1.34)$$

où v_{sc} décrit l'interaction de Coulomb entre les électrons corrélés, $|m\rangle = |\Phi_m\rangle$ désignent un ensemble d'orbitales locales de type atomique, qui sont utilisées pour définir le sous-espace corrélé, et $\langle mm' | v_{sc} | m'''m'' \rangle$ sont les éléments de la matrice de Coulomb parmi les orbitales locales défini par :

$$\langle mm' | v_{sc} | m'''m'' \rangle = \int \int \Phi_m^*(r) \Phi_{m'}^*(r') v_{sc}(r, r') \times \Phi_{m''}(r) \Phi_{m'''}(r') d^3r d^3r' \quad (1.35)$$

$n_{mm'}^{\sigma}$ est la matrice d'occupation locale (également appelée matrice de densité locale dans la littérature) obtenue en projetant des orbitales de Kohn-Sham occupées ($|\Psi_{nk}^{\sigma}\rangle$) (σ étant l'indice de spin) sur les orbitales locales, définis par :

$$n_{mm'}^{\sigma} = \sum_{nk} f_{nk}^{\sigma} \langle \Psi_{nk}^{\sigma} | m' \rangle \langle m | \Psi_{nk}^{\sigma} \rangle \quad (1.36)$$

où f_{nk}^{σ} est le numéro d'occupation de l'orbitale ($|\Psi_{nk}^{\sigma}\rangle$). Peut être généralement, défini on de la fonction de projection locale $P_{mm'}(r, r')$ telle que :

$$n_{mm'}^{\sigma} = \int P_{mm'}(r, r') \rho^{\sigma}(r, r') d^3r d^3r' \quad (1.37)$$

avec $P_{mm'}(r, r')$ est la fonction de projection locale, $\rho^{\sigma}(r, r')$ est la matrice de densité réduite à un corps correspondant aux orbitales de Kohn-Sham sont définis par les equations suivantes :

$$\rho^{\sigma}(r, r') = \sum_{nk} f_{nk}^{\sigma} \Psi_{nk}^{\sigma}(r') [\Psi_{nk}^{\sigma}(r)]^* \quad (1.38)$$

$$P_{mm'}(r, r') = [\Phi_m(r)]^* \Phi_{m'}(r') \quad (1.39)$$

Pour E_{dc} est un terme de l'équation (1.33) défini par le terme de double comptage (DC) pour tenir compte de l'énergie d'interaction effective déjà considérée dans LDA/GGA. Il existe différents choix pour E_{dc} , [42] et le plus largement utilisé, en particulier pour les

systèmes isolants fortement corrélés , est le suivant :

$$E_{dc} = \frac{1}{2}Un(n-1) - \frac{1}{2}J \sum_{\sigma} n^{\sigma}(n^{\sigma}-1) \quad (1.40)$$

où $n^{\sigma} = \sum_m n_{mm}^{\sigma}$ et $n = n^{\alpha} + n^{\beta}$ sont dépendants du spin et du nombre total d'occupation des orbitales locales. L'équation (1.44) peut être obtenue à partir de l'équation (1.38) en supposant une occupation entière (0 ou 1) des orbitales locales. Ce schéma est généralement appelé schéma de limite entièrement localisée (FLL). Ylvisaker et al. ont donné une enquête approfondie sur les effets des différents schémas de correction de double comptage [45], qui est fortement recommandée aux lecteurs intéressés. L'énergie d'interaction dans l'équation (1.38), dépendant de la matrice d'interaction de Coulomb complète, est invariante par rapport à la transformation unitaire des orbitales locales. Afin de simplifier la discussion, on peut toujours introduire une transformation unitaire des orbitales locales telle que la matrice d'occupation locale soit diagonale $n_{mm'}^{\sigma} = n_m^{\sigma} \delta_{mm'}$, d'où E_{Hub} devient :

$$E_{Hub} = \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma,\sigma'} \{(U_{mm'} - J_{mm'} \delta_{\sigma,\sigma'}) n_m^{\sigma} n_{m'}^{\sigma'}\} \quad (1.41)$$

où $U_{mm'}$ et $J_{mm'}$ sont généralement appelés matrices d'interaction de Coulomb et d'échange, respectivement. En supposant que les orbitales locales $\Phi_m(r)$ sont de type atomique, $\Phi_m(r) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\hat{r})$, avec $R_{nl}(r)$ est la fonction d'onde radiale et $Y_{lm}(\hat{r})$ les harmoniques sphériques, et que l'interaction Coulombienne masquée est à symétrie sphérique $v_{sc}(r_1, r_2) = v_{sc}(|r_1 - r_2|)$, $U_{mm'}$ et $J_{mm'}$ sont déterminés par quelques intégrales de Slater (F_0, F_2 et F_4 pour les orbitales d et F_0, F_2, F_4 et F_6 pour les orbitales f). Une simplification supplémentaire peut être obtenue en fixant le rapport F_4/F_2 (également F_6/F_2 pour les orbitales f) de sorte que toutes les intégrales de Slater puissent être déterminées par les deux paramètres, l'échange Hubbard U et Hund J.

Une telle simplification est souvent appelée schéma isotrope de l'approche $DFT + U$, qui dépend du paramètre $U_{eff} = U - J$ au lieu de U et J, respectivement, et équivalent au réglage J = 0 dans la version complète du $DFT + U$.

b-Potentiel effectif, force et contrainte

Pour effectuer des calculs DFT + U auto-cohérents et permettre des relaxations de structure, il faut dériver les expressions du potentiel effectif de particule unique et des forces et contraintes correspondant à la fonctionnelle d'énergie DFT + U. À cette fin, nous généralisons d'abord la correction d'énergie DFT+U à site unique donnée par l'Eq. (1.37) au cas multi-sites.

$$\Delta E_{DFT+U} = \frac{1}{2} \sum_I \bar{U}_I \sum_{\sigma} Tr(n_I^{\sigma}) - Tr(n_I^{\sigma} n_I^{\sigma}) \quad (1.42)$$

où $\bar{U}_I = U_I - J_I$ est le paramètre d'interaction effectif sur l'atome corrélé I. Encore une fois, l'isotropie des paramètres d'interaction est supposée. La contribution de la correction d'énergie ΔE_{DFT+U} à l'opérateur de potentiel effectif KS est donnée par sa dérivée par rapport à l'opérateur de matrice de densité dépendant de k :

$$\hat{\rho}_k^{\sigma} = \frac{1}{N_k} \sum_n f_{nk}^{\sigma} | \Psi_{nk}^{\sigma} \sigma \rangle \langle \Psi_{nk}^{\sigma, \dagger} \sigma | \quad (1.43)$$

est la correction du potentiel effectif d'une seule particule dans le sous-espace local, est s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned} \hat{P}_{I,mm'}^{\sigma}(k) = \frac{1}{4} (& | \tilde{\Phi}_{k,\beta m'} \sigma \rangle \langle \Phi_{k,\beta m} \sigma | + | \Phi_{k,\beta m'}^{\sigma} \rangle \langle \tilde{\Phi}_{k,\beta m} \sigma | \\ & + | \tilde{\Phi}_{k,\beta m} \sigma \rangle \langle \Phi_{k,\beta m'}^{\sigma} | + | \Phi_{k,\beta m} \sigma \rangle \langle \tilde{\Phi}_{k,\beta m'} \sigma |) \quad (1.44) \end{aligned}$$

3 Dynamique Moléculaire *ab initio* : AIMD

La dynamique moléculaire quantique est une classe de la dynamique moléculaire classique qui permet de décrire les trajectoires des particules en leur associant une fonction d'onde, solution de l'équation de Schrödinger à plusieurs corps. Cette méthode de calcul devient plus pratique lorsqu'il est possible de résoudre l'équation de Schrödinger analytiquement et de manière exacte pour trois corps. Ainsi, on effectue un calcul basé sur cette description physique, nécessitant un traitement numérique de haut niveau pour obtenir une solution approchée. Un exemple de cette méthode est l'AIMD (dynamique moléculaire *ab initio*), l'une des méthodes de simulation numérique permettant de réaliser une étude détaillée sur les propriétés électroniques, dynamiques et thermiques d'un système

sans se baser sur le comportement chimique des espèces individuelles. C'est une méthode qui inclut la description quantique du système (DFT) et la description dynamique dans une seule approche. Elle vise à faire une description du système basée sur les équations de la mécanique quantique, sans inclure le potentiel classique.

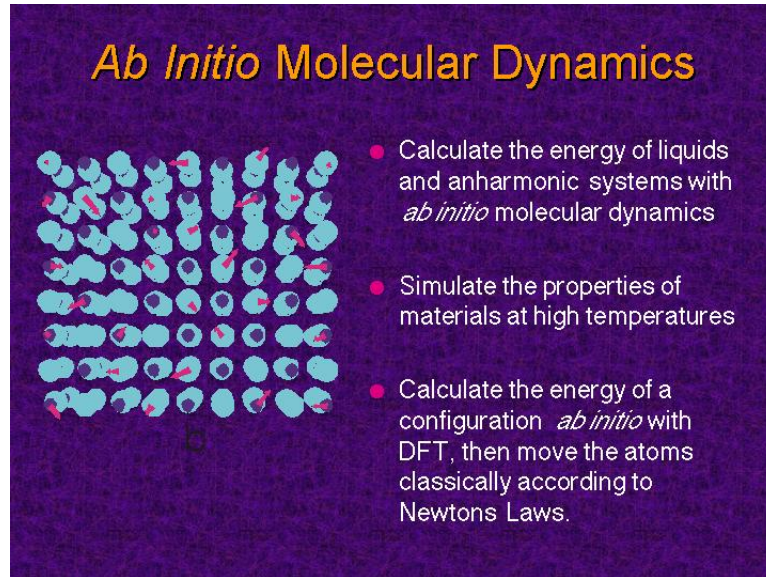


Figure 1.3. – Dynamique Moléculaire *ab initio*

3.1 Formalisme de AIMD

Les atomes et les molécules sont toujours en mouvement. Même à très basse température, les atomes se déplacent en raison du mouvement quantique, mais le mouvement le plus important est le mouvement thermique. Puisqu'ils bougent, nous devrions être capables de modéliser ce mouvement. Cela peut être réalisé en utilisant des potentiels empiriques et en décrivant les atomes comme des particules ponctuelles (dynamique moléculaire empirique, EMD). La situation est plus complexe lorsque le système est décrit à l'aide de la mécanique quantique. En mécanique quantique, les électrons et les noyaux sont décrits par l'équation de Schrödinger.

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r_i, R_I, t)}{\partial t} = H \Psi(r_i, R_I, t) \quad (1.45)$$

$$H = - \sum \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + H_e \quad (1.46)$$

$$H_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,I} \frac{e^2 Z_I}{|r_i - R_I|} + \sum_{I < J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (1.47)$$

où R_I est la position atomique, Z_I est la charge atomique, M_I est la masse atomique, r_i est la position électronique et m_e est la masse électronique. Il est assez délicat d'extraire la dynamique newtonienne classique de l'équation de Schrödinger. Dans l'Ehrenfest dynamique moléculaire les excitations électroniques peuvent être prises en compte dans l'approximation du champ moyen. Même la version la plus simple où seule la fonction d'onde de l'état fondamental est incluse, cette approche implique la solution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Cette approche n'a pas été beaucoup utilisée, mais elle peut être mise en œuvre assez efficacement (1.46) :

$$M_I \frac{d^2 R_I(t)}{dt^2} = -\nabla_I \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle \quad (1.48)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \Psi_0 \rangle = H_e | \Psi_0 \rangle \quad (1.49)$$

Une approche plus simple où seule la fonction d'onde de l'état fondamental est incluse. Et la fonction d'onde est supposée être toujours au minimum, on l'appelle la dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer (BOMD). Il s'agit de la version la plus courante utilisée d'ab initio dynamique moléculaire (AIMD), où H_e dépend des positions atomiques :

$$M_I \frac{d^2 R_I(t)}{dt^2} = -\nabla_I \min_{\Psi} \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle \quad (1.50)$$

$$H_e | \Psi_0 \rangle = E_0 | \Psi_0 \rangle \quad (1.51)$$

L'AIMD peut être résolue avec deux méthodes principales, la méthode Car – Parrinello et en utilisant directement le Born – Oppenheimer équation (équation 1.50). L'inconvénient de l'Eq.(1.50) est que la fonction d'onde doit être optimisée à chaque pas de temps.

3.2 Méthode Car-Parrinello

La méthode Car-Parrinello (CP) (ou CPMD) est basée sur une idée élégante d'adiabaticité. Les électrons sont beaucoup plus légers que les atomes et devraient donc suivre (adiabatiquement) les atomes. Cela signifie que l'optimisation explicite de la fonction. La condition d'orthogonalité n'est pas nécessaire. D'autre part, il faut maintenir la contrainte d'orthonormalité des orbitales à une seule particule. L'orthonormalité peut être préservée.

vée en utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange. Des termes de contrainte ($g_{ij} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{ij} = 0$) avec des multiplicateurs de Lagrange (Λ_{ij}) peuvent être ajoutés à l'énergie :

$$\sum_{ij} \Lambda_{ij} (\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{ij}). \quad (1.52)$$

Pendant la dynamique les contraintes $g_{ij} = 0$ doivent être conservées, et cela définit les multiplicateurs de Lagrange. D'un point de vue informatique, cette orthogonalisation est l'une des parties les plus coûteuses du code. Il est mis à l'échelle comme $N_e^2 N_{basis}$, où N_e est le nombre d'électrons et N_{basis} est le nombre de fonctions de base. La même technique de multiplicateur de Lagrange est utilisée pour conserver les contraintes de liaison dans MD empirique. Le CPMD se compose de deux équations dynamiques, une pour le noyaux et un autre pour les électrons sont :

$$M_I \frac{d^2 R(t)}{dt^2} = -\nabla_I [\langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle + \sum_{ij} \Lambda_{ij} (\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{ij})] \quad (1.53)$$

$$\mu \frac{d^2 \Psi(t)}{dt^2} = -\frac{\partial}{\partial \Psi_i} [\langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle + \sum_{ij} \Lambda_{ij} (\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{ij})] \quad (1.54)$$

L'évolution temporelle de $R(t)$ peut être résolue à partir de ces équations. Notez que (l'éq. 1.54) ne correspond pas à la vraie dynamique de la fonction d'onde qui est décrite par l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Il s'agit d'une dynamique fictive qui permet aux électrons de suivre les noyaux. Il y a une conséquence intéressante des forces de Pulay dans la dynamique Car-Parrinello. Si l'ensemble de base dépend de la position de l'atome, la matrice de chevauchement en dépendra également et le terme de contrainte aura une dépendance de position (1.45) :

$$-\nabla_I \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle \neq 0 \quad (1.55)$$

Ce terme est absent des publications car CPMD a été développé à l'origine pour utiliser la base des ondes planes, qui ne dépend pas des positions atomiques. L'inclusion de ce terme compliquerait considérablement les calculs de CP à l'aide de fonctions de base localisées. La méthode CP ne contient qu'un seul paramètre libre : l'électron a un paramètre de masse m_{mm} . En raison de la dynamique fictive, m_{mm} n'a pas besoin de correspondre à la masse de l'électron. Pour obtenir des résultats fiables, la fonction d'onde initiale doit être bien convergée, et le paramètre de masse doit être beaucoup plus léger que l'atome le

plus léger du système (généralement l'hydrogène ou le deutérium). Le CPMD fonctionne bien si le système présente une structure électronique stable. Cela signifie, en pratique, un grand écart HOMO-LUMO (ou bande interdite), comme c'est le cas pour la plupart des molécules chimiquement stables. La force de l'approche CPMD réside dans son code de simulation, qui utilise des méthodes de dynamique moléculaire pour étudier les systèmes complexes. L'une de ses caractéristiques est que la fonction d'onde n'a pas besoin d'être optimisée pendant la dynamique. Le principal inconvénient est que la dynamique électronique est beaucoup plus rapide que le mouvement nucléaire, ce qui nécessite un pas de temps plus petit pour l'intégration des mouvements. Les équations du CPMD en dépendent. Pour les systèmes contenant de l'hydrogène, les valeurs sont $\mu = 300m_e$ et $\Delta t = 0,1fs$. Si l'hydrogène est remplacé par du deutérium, la masse et le pas de temps peuvent être légèrement augmentés. Cependant, ce pas de temps reste un ordre de grandeur plus petit que celui utilisé dans la MD empirique. Ainsi, il y a un prix à payer pour avoir négligé l'optimisation de la fonction d'onde. Un autre inconvénient mineur est que le mouvement des électrons, raisonnablement massifs, ralentit le mouvement atomique. (Un effet similaire a été observé dans la mise en œuvre de la dynamique d'Ehrenfest dans [46].) Cela entraînera, par exemple, un décalage vers le rouge des fréquences de vibration de l'hydrogène.

Toutes les méthodes et approximations que nous avons utilisées pour mener une étude par simulation en utilisant les codes WIEN2K et QUANTUM ESPRESSO, des propriétés électroniques, magnétiques et de transport des structures étudiées, sont citées et présentées de façon détaillée dans ce premier chapitre

Propriétés et stabilités structurales des alliages Heusler et des matériaux bidimensionnels

L'objectif de ce chapitre 2 est d'introduire le contexte dans lequel s'inscrit cette thèse. Tout d'abord, nous avons commencé par une présentation générale des différentes propriétés structurales des matériaux en nid d'abeille ainsi que des méthodes de décoration et de fabrication. Ensuite, les différents types d'alliages Heusler et leurs structures cristallines sont présentés. Enfin, les principales méthodes d'étude de la stabilité structurelle sont exposées.

1 Matériaux bidimensionnels à structure en nid d'abeilles

Les matériaux 2D sont généralement définis comme des matériaux constitués d'une seule couche d'atomes. Ils sont classés soit comme des allotropes 2D de divers éléments, soit comme des composés constitués de deux ou plusieurs éléments liés par des liaisons covalentes ou ioniques. Il est intéressant de noter que les nanotubes de carbone (nanomatériaux à 1D) ont été découverts par Iijima [47], précédés l'isolement des autres allotropes de carbone 2D. Illustrés dans la figure (2.2), nous présentons des structures 2D. Les développements récents des matériaux bidimensionnels (2D) ont suscité un grand intérêt pour la recherche depuis le premier isolement du graphène [18, 48]. L'émergence de chaque nouveau matériau suscite non seulement une grande excitation, mais offre également des opportunités uniques dans leur caractérisation, leurs propriétés physiques et chimiques.

Ces matériaux constituent une plateforme inhabituelle pour prédire diverses hétérostructures adaptées à des applications polyvalentes. D'autre part, les matériaux monocouches dérivés d'éléments simples portent généralement le suffixe -ène dans leurs noms, comme le

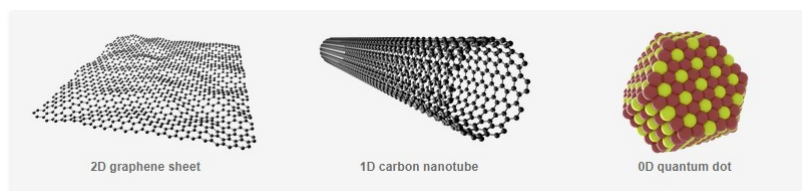


Figure 2.1. – Différentes structures de carbone [18,48]

graphène et tout les autre matériaux illustrés en figure (2.1). Les matériaux monocouches peuvent être composés de deux éléments ou plus ou même, liés par des liaisons covalentes. La découverte du graphène a mené à la découverte d'autres matériaux 2D tels que le silicène, le germanène (réseaux hexagonaux de silicium et de germanium respectivement), le stanène, le borophène, etc. On peut vraiment parler d'un véritable "zoo" de matériaux 2D comme le montre la figure (2.1,2.2).

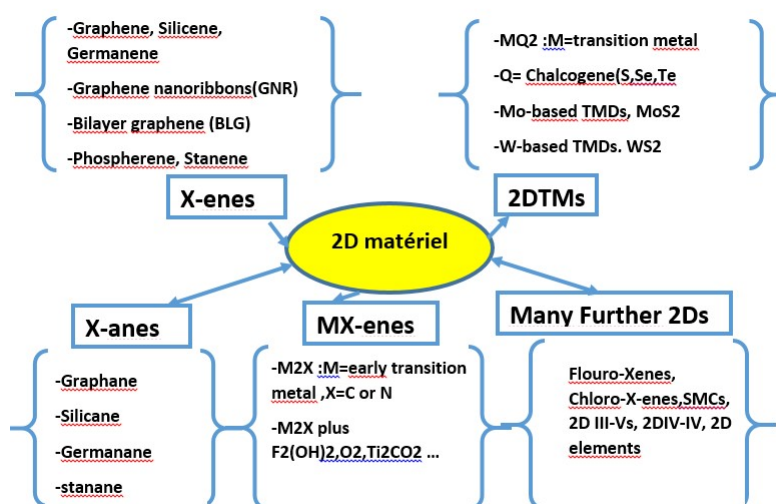


Figure 2.2. – Différentes familles des matériaux 2D [18]

1.1 Graphène

Le graphène s'obtient à partir du graphite et correspond à un simple feuillet bidimensionnel composé d'atomes de carbone arrangés selon un motif hexagonal. C'est un matériau bidimensionnel, prenant la forme allotropique du carbone. Une feuille presque

transparente à la lumière visible, cette structure théorique a été décrite par le physicien Philip R. Wallace en 1947. Le graphène a été isolé expérimentalement en 2004 par le groupe d'Andre Geim, du département de physique de l'université de Manchester. Pour cette découverte, Andre Geim et Konstantin Novoselov ont reçu le prix Nobel de physique en 2010. La stabilité structurale du graphène est expliquée par une hybridation orbitale sp^2 , une combinaison des orbitales s, px et py, qui forment les liaisons σ . L'électron pz participe à la formation des liaisons Π [49]. Ces liaisons Π s'hybrident pour former les bandes Π^* , responsables de la plupart des propriétés électroniques remarquables du graphène. La bande à moitié remplie permet aux électrons de se déplacer librement [20] (voir Figure 2.3). Il existe différentes méthodes pour produire du graphène. L'une des plus connues,

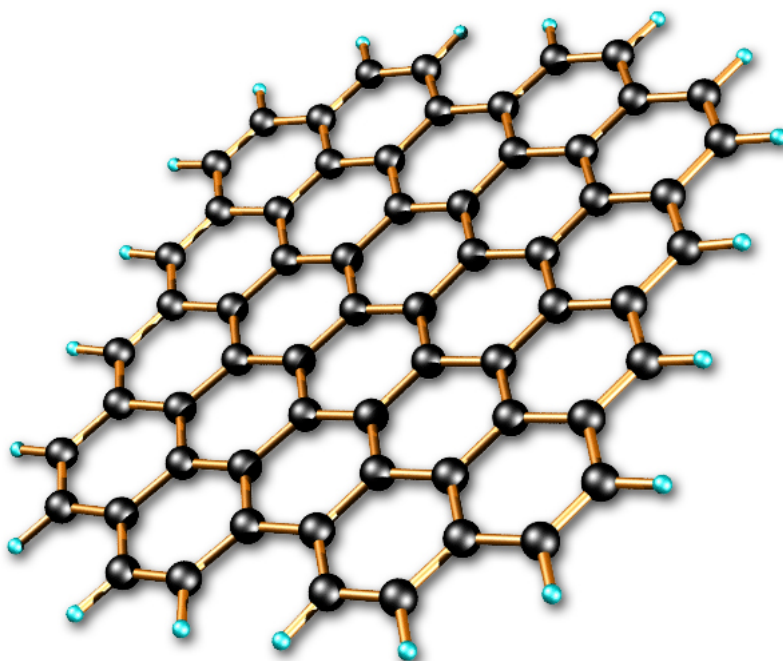


Figure 2.3. – La structure cristallographique de graphène [20, 49] .

utilisée pour produire du graphène monocouche, est celle du dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma ($PE - CVD$). Cette méthode permet, grâce au plasma, de déposer une couche de graphène sur un substrat de nickel ou de cuivre. L'étape de chauffe peut avoir lieu dans un espace sous vide. Il existe également des méthodes de production CVD dites *vertes*, où la matière est chauffée dans un environnement sous pression atmosphérique. En recourant au dépôt chimique en phase vapeur, on parvient à produire de plus grandes feuilles de graphène. Le graphène se caractérise par des propriétés physiques remarquables, notamment sa bonne conductivité électrique et thermique (jusqu'à 5300

$W/m.K$), sa résistance mécanique, sa souplesse, sa transparence optique et son imperméabilité moléculaire [50,51], ainsi que son élasticité et sa flexibilité élevées, sa dureté et sa résistance élevées. Le graphène est un conducteur avec une structure de bande électronique d'un semi-conducteur à gap nul. De plus, on détaille les propriétés électroniques du graphène, notamment lorsque la bande de valence et de conduction se touchent en un point A (figure 2.4-a), ce qui donne un gap nul. Dans un deuxième cas, une double couche de graphène (figure 2.4-b) présente un gap nul, tandis que dans un troisième cas, la présence de champs électriques (les flèches dans les figures 16-C) introduit une asymétrie qui donne un petit gap (Δ) (voir figure 2.4).

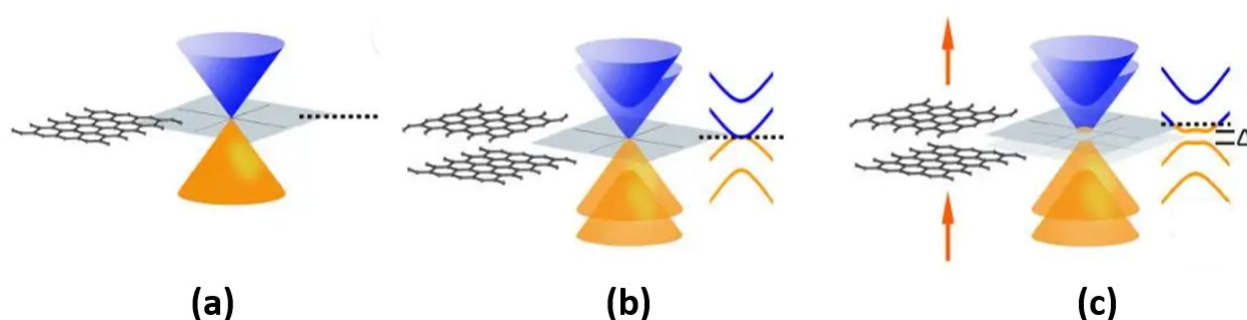


Figure 2.4. – Différentes structures de bande de graphène [20] .

L'un des effets les plus frappants est l'apparition, sous un champ magnétique, d'un effet Hall quantique à température ambiante (voir figure 2.5). Cette figure présente les différentes propriétés du graphène. Le désordre affecte directement les propriétés de transport du graphène, en particulier à faible densité de porteurs, où les impuretés chargées induisent une phase mixte dans laquelle électrons et trous sont présents simultanément dans le système, formant des îlots spatialement séparés.

Propriétés cristallographique	Propriétés électronique	Propriétés chimique	Propriétés thermoélectrique [23]	Propriétés optiques[19,20]
Hexagonal plan	☐ Semi conducteur de gap nulle ☐ Mobilité électronique : ☐ 200000-250000 $cm^2/V/s$	(C) n	☐ Conductivité thermique :5300W/K/s ☐ Coefficient Seebeck max:30mV/K[25]	☐ Transmission optique 90% à $\lambda=500nm$ ☐ transparence optique >15% ☐ Leur absorption constante entre 400nm et 1000nm

Figure 2.5. – Les propriétés physiques de graphène [20,51] .

a-Nanorubans de graphène

Les nanorubans de graphène (GNR) ont attirés l'attention en tant que matériaux prometteurs pour l'électronique nanométrique, tels que les transistors à effet de champ [52, 53]. Les GNR sont récemment apparus comme des semi-conducteurs 2D alternatifs en raison de leurs propriétés électroniques, notamment des bandes interdites accordables et des mobilités élevées des porteurs de charge. Ces mobilités sont essentielles pour comprendre les propriétés électroniques des GNR à une échelle atomique. L'identification des structures de bord, grâce à des investigations structurales, est cruciale pour approfondir cette compréhension (voir figure 2.5). Par ailleurs, des différences dans les propriétés électroniques sont observées entre les GNR en zigzag et en fauteuil, particulièrement en ce qui concerne la bande interdite. Les GNR en zigzag présentent des bandes interdites plus petites que celles des GNR en fauteuil, et la bande interdite augmente avec la taille du GNR. Le tableau 2 (figure 2.6) illustre les bandes interdites pour différents GNR, selon qu'ils ont des bords en zigzag ou en fauteuil [52, 53].

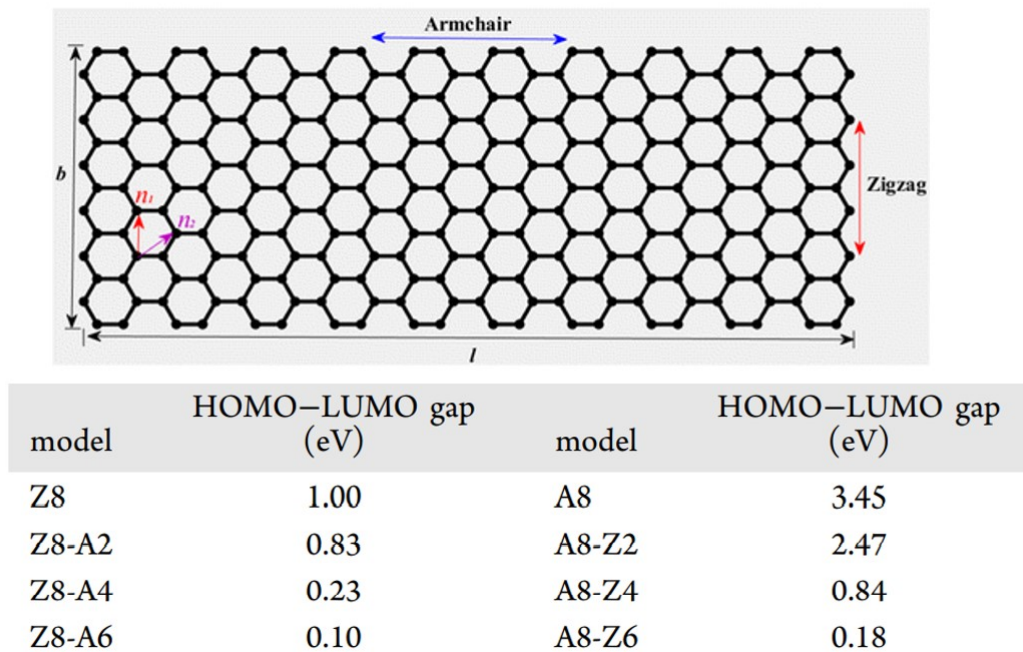


Figure 2.6. – La structure de graphène nanoruban, Tableau . Valeur d'énergie de gap les deux structures armchair et zigzag [53, 54] .

b-Stanène

Le stanène est un matériau bidimensionnel constitué d'une couche d'atomes d'étain, un métal appartenant au groupe 14 du tableau périodique, avec un numéro atomique de 50 et le symbole Sn. Le stanène possède une structure cristallographique hexagonale, similaire à celle du graphène. Il présente des propriétés de conduction caractéristiques d'un isolant topologique [23] (voir image 2.7).

Ce matériau possède d'excellentes propriétés électriques, car il peut conduire l'électricité sans dissipation thermique, ce qui signifie qu'il ne perd pas d'énergie. À température ambiante, les électrons peuvent se déplacer le long des bords de la structure sans entrer en collision avec d'autres électrons ou atomes, comme c'est le cas pour tous les matériaux bidimensionnels. Le stanène est également supraconducteur à température ambiante, tout comme le graphène.

Il présente une signature optique d'environ 191 nm (mesurée expérimentalement), en accord avec le spectre d'absorption UV-VISIBLE [55]. Son paramètre de maille est d'environ 4,67 Å (mesuré expérimentalement) et sa charge de Hall est quantifiée en spin 2D, ce qui lui confère une supraconductivité topologique. Le stanène est synthétisé à l'aide des techniques CVD (Chemical Vapor Deposition) et MBE (Molecular Beam Epitaxy). Sa structure électronique atomique est caractérisée par la STM (microscopie à effet tunnel) et l'ARPES (spectroscopie de photoémission résolue en angle).

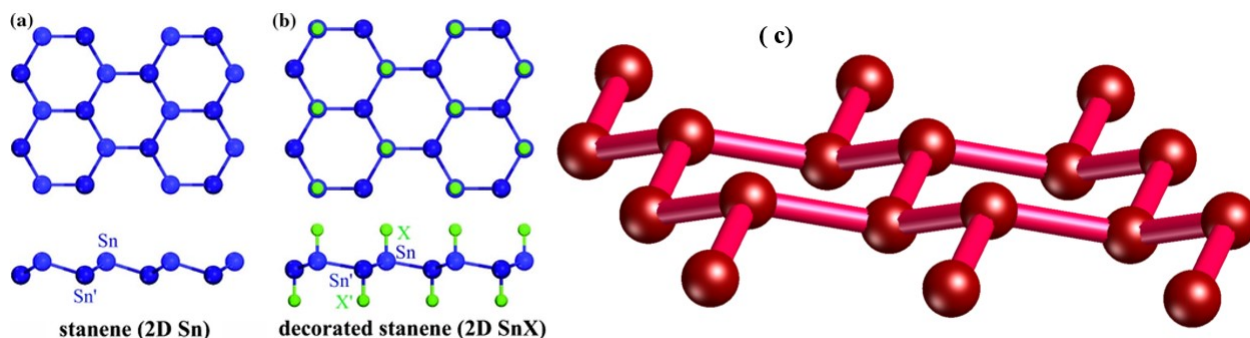


Figure 2.7. – La structure de Stanène [23] .

Le stanène est l'un des isolants de spin quantique les plus importants et peut être considéré comme un matériau efficace pour la fabrication de dispositifs électroniques, optoélectroniques et de circuits intégrés de nouvelle génération. Pour une feuille de stanène vierge,

les bandes de valence et de conduction sont principalement constituées des orbitales Sn 5p. Le système de stanène vierge est un matériau à bande interdite nulle, caractérisé par la présence d'un cône de Dirac situé au point K.

c-Silicène

Le silicène est un allotrope bidimensionnel du silicium, caractérisé par une structure hexagonale en nid d'abeilles, similaire à celle du graphène. Le silicium et le carbone sont des atomes comparables : ils se trouvent l'un au-dessus de l'autre dans le même groupe du tableau périodique, et possèdent tous deux une structure électronique s^2p^2 . Les structures 2D du silicène et du graphène présentent de nombreuses similitudes, mais également des différences significatives [22].

Alors que les deux matériaux forment des structures hexagonales, le graphène est parfaitement plat, tandis que le silicène adopte une forme hexagonale légèrement ondulée. Cette structure ondulée confère au silicène une bande interdite réglable par l'application d'un champ électrique externe. La formation de cette structure ondulée, contrairement à la structure plane du graphène, est attribuée à de fortes distorsions pseudo-Jahn-Teller résultant du couplage vibronique entre des états électroniques remplis et vides, étroitement espacés [56].

Contrairement aux atomes de carbone dans le graphène, les atomes de silicium dans le silicène tendent à adopter une hybridation sp^3 plutôt que sp^2 (voir image 2.8-c, b). Cette caractéristique rend le silicène très réactif chimiquement en surface, permettant d'ajuster facilement ses états électroniques par fonctionnalisation chimique [57].

Le modèle étudié d'une feuille de silicène est illustré à la figure 2.8-d. La maille primitive contient huit atomes de silicium, et la longueur de la liaison Si-Si calculée est $d_1 = 2,27$. Contrairement au graphène, la plus grande longueur de liaison Si-Si dans le silicène réduit les chevauchements $\Pi - \Pi$, ce qui entraîne une structure faiblement ondulée ($h = 0,45$ Å) avec une orbitale hybride de type sp^3 [58]. Les structures armchair et zigzag du silicène sont également représentées dans l'image 2.8-e.

Comparé au graphène, le silicène présente plusieurs avantages importants : Un couplage spin-orbite beaucoup plus fort, permettant de réaliser un effet Hall de spin quantique à une température accessible expérimentalement. Une meilleure bande interdite, essentielle pour le fonctionnement efficace d'un transistor à effet de champ (FET) à température am-

biante. Une bonne polarisation de spin.

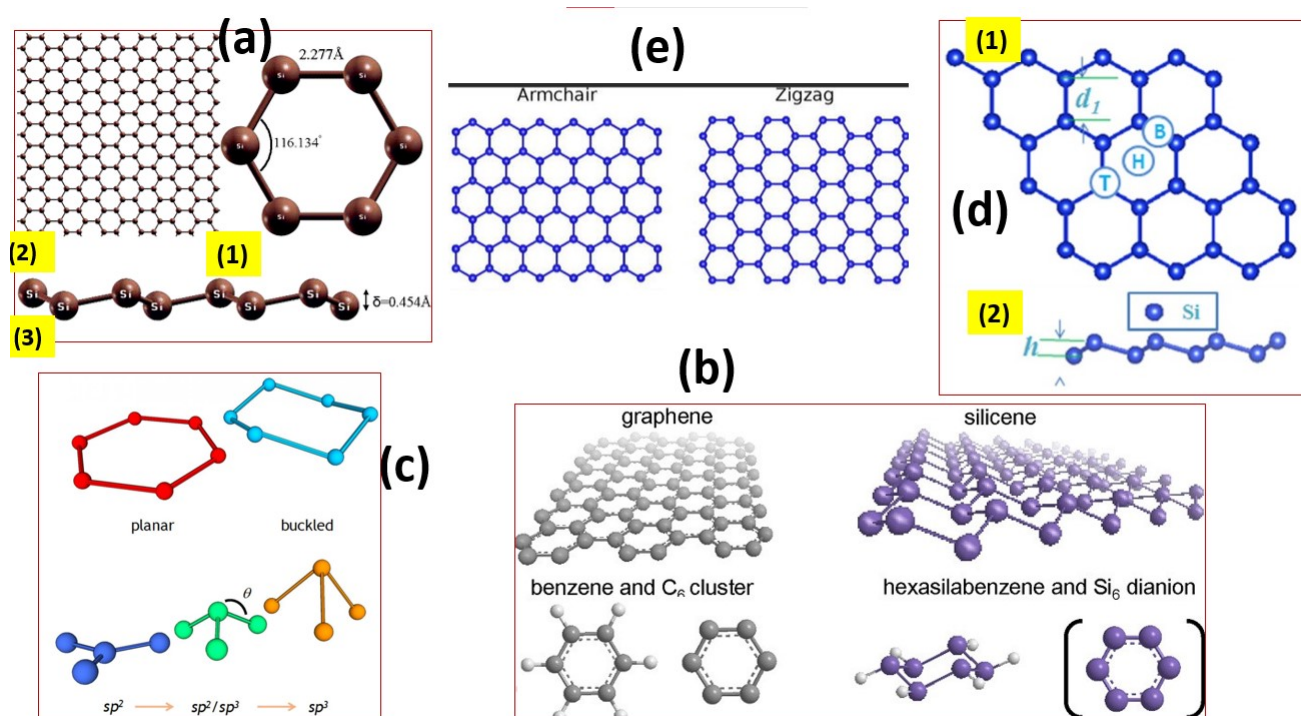


Figure 2.8. – Les structures de Silicène [22] .

Germanène

Le germanène est un matériau bidimensionnel constitué d'une seule couche d'atomes de germanium [21]. Ce matériau est créé par un processus similaire à celui du silicène et du graphène (figure 2.9).

Plusieurs méthodes de synthèse du germanène existent. En septembre 2014, G. Le Lay et ses collaborateurs ont rapporté le dépôt d'un film multiphase ordonné et bidimensionnel, d'une seule épaisseur d'atomes, par épitaxie via jet moléculaire sur une surface d'or dans un réseau cristallin défini par les indices de Miller (111). La structure obtenue a été confirmée par microscopie à effet tunnel (STM), révélant une organisation en nid d'abeilles presque plane [59] (figure 2.10).

La structure du germanène est décrite comme "une nanofeuille bidimensionnelle ondulée de type graphène appartenant au groupe IV" [60]. L'adsorption de germanium supplémentaire sur la feuille de type graphène conduit à la formation d'unités "haltères" (en anglais, dumbbell), composées de deux atomes de germanium situés hors du plan, un

de chaque côté. Des arrangements périodiques de ces structures d'haltères peuvent aboutir à des phases stables supplémentaires de germanène, avec des propriétés électroniques et magnétiques modifiées.

En octobre 2018, Junji Yuhara et ses collègues ont rapporté que le germanène pouvait être préparé facilement par une méthode de ségrégation, utilisant un film mince d'argent déposé sur un substrat de germanium. La croissance du germanène, apparenté au graphène et au silicène, est rendue possible grâce à cette technique. La ségrégation est ainsi considérée comme une méthode clé pour la synthèse et le transfert faciles de ce matériau électronique bidimensionnel très prometteur.

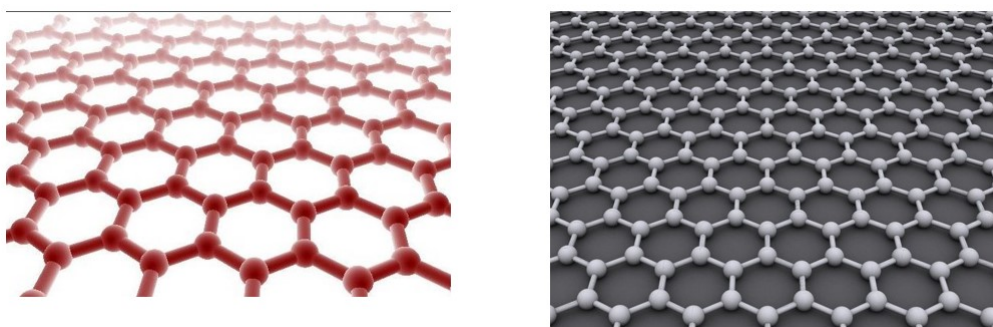


Figure 2.9. – Les structures de Germanène [21] .

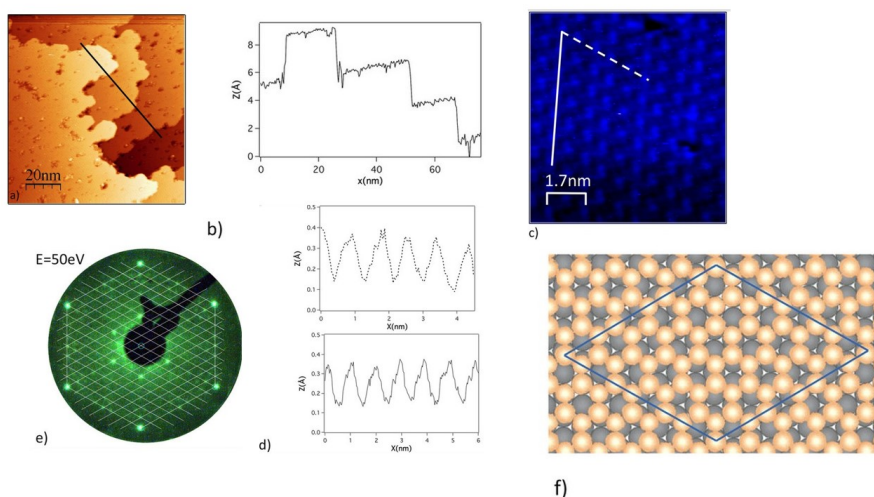


Figure 2.10. – (a) Image STM du germanène. (b) Profil (ligne noire en (a)) montrant des hauteurs de marche de $\approx 3,2$. (c) Image STM haute résolution (déformée par la dérive de l'échantillon). (d) Profils le long des lignes blanches continues et pointillées en (c) montrant une séparation $\approx 9-10$ entre les saillies ayant des hauteurs d'environ $0,2$. (e) Modèle de diffraction électronique. (f) Modèle du germanène sur Au(111) [21, 59]

1.2 Monocouches à base des éléments des groupes IV-VI et IV

a-Monochalcogénures du groupe IV-VI monocouche

Les monochalcogénures monocouches du groupe IV (MX, où M = Ge, Sn, Pb et X = S, Se, Te) forment une famille de nouveaux matériaux bidimensionnels (2D) semi-conducteurs. Ils se caractérisent par des structures atomiques étroitement liées à celle du réseau décalé du phosphore noir. La plupart des matériaux MX monocouches présentent une symétrie d'inversion brisée (voir figure 2.11). Ainsi, ils sont similaires aux monocouches de dichalcogénures de métaux de transition, dont le réseau est analogue au réseau en nid d'abeilles du graphène, à la différence près que les deux sous-réseaux sont composés d'atomes différents [61]. Dans les monocouches MX, la symétrie d'inversion structurale étant brisée, ces matériaux sont préparés expérimentalement par diverses méthodes, telles que l'épitaxie par jet moléculaire, les techniques de gravure en deux étapes, ou encore l'exfoliation en phase liquide et la synthèse en phase solution. Ces monochalcogénures monocouches du groupe IV présentent de nombreuses propriétés structurales, optiques et électroniques. Parmi celles-ci figurent : la ferroélectricité dans le plan [62], le confinement des états électroniques induit par la paroi des domaines ferroélectriques [63], la génération de seconde harmonique [64,65], la photostriction [66], l'énergie de liaison très élevée des excitons [67], la photoélectricité [68], la polarisation de vallée électronique et l'effet Hall, la séparation de spin des bandes électroniques [69] et l'effet Hall de spin géant.

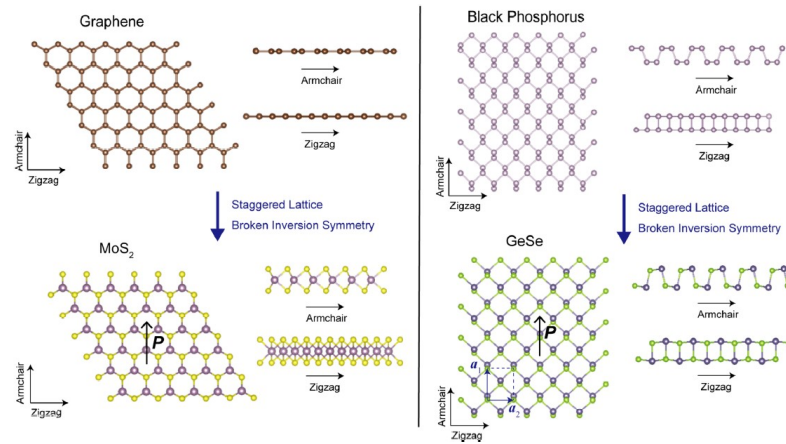


Figure 2.11. – Structures atomiques du graphène, du MoS₂, du phosphore noir monocouche et du GeSe monocouche (comme exemple de monocouche MX). Pour MoS₂, les boules cyan correspondent aux atomes de Mo et les boules jaunes correspondent aux atomes de S. Pour GeSe, les boules argentées correspondent aux atomes de Ge et les boules vertes correspondent aux atomes de Se. Semblable à la relation entre le graphène et le réseau MoS₂, dans lequel ce dernier peut être considéré comme un réseau de graphène décalé sans symétrie d'inversion, le réseau de MX est une version décalée du phosphore noir.. [61].

b-Composés des groupe IV : XC (X=Ge, Si, Sn)

Les résultats rapportés pour les composés à base de graphène XC (X = Si, Ge, Sn) sont particulièrement intéressants. Ces structures 2D présentent des réseaux en nid d'abeilles planaires stables, en raison des fortes liaisons Π entre leurs atomes, qui sont en hybridation sp^2 [70, 71] (voir image 2.12). Les longueurs de liaison interatomique, $d_{Ge-C} = 1,89, \text{\AA}$ et $d_{Si-C} = 1,78, \text{\AA}$ pour GeC et SiC respectivement, sont environ 30% plus courtes que celles de leurs équivalents en vrac. Les constantes de réseau a pour les monocouches SiC, GeC et SnC sont de 5,361, 5,604 et 6,225 $\text{\AA}$, et les constantes b sont de 3,096, 3,235 et 3,589 $\text{\AA}$, respectivement [72]. En raison de l'asymétrie des sous-réseaux, certains de ces composés possèdent un "gap" non nul, une propriété essentielle pour leur adaptation aux nouveaux dispositifs électroniques hautement technologiques [73, 74]. Des nanostructures 2D de SiC, avec une taille et une épaisseur des nanofeuillets de $2\mu\text{m}$ et 2nm respectivement, ont été produites par une procédure en deux étapes. Cette procédure comprend d'abord une synthèse carbothermique de graphène et de silicium, suivie d'une étape d'exfoliation liquide [75]. Les études expérimentales sur les flocons de SiC se révèlent prometteuses. Bien que, à ce jour, les autres monocouches XC (telles que GeC et SnC) n'aient pas encore été fabriquées, elles pourraient émerger dans un avenir proche. Ces nouveaux

matériaux offrent des opportunités uniques pour explorer davantage leurs caractéristiques innovantes. Par exemple, les monocouches de SiC et de GeC présentent de forts effets excitoniques, pour la polarisation de la lumière tant parallèlement qu'orthogonalement à leur plan.

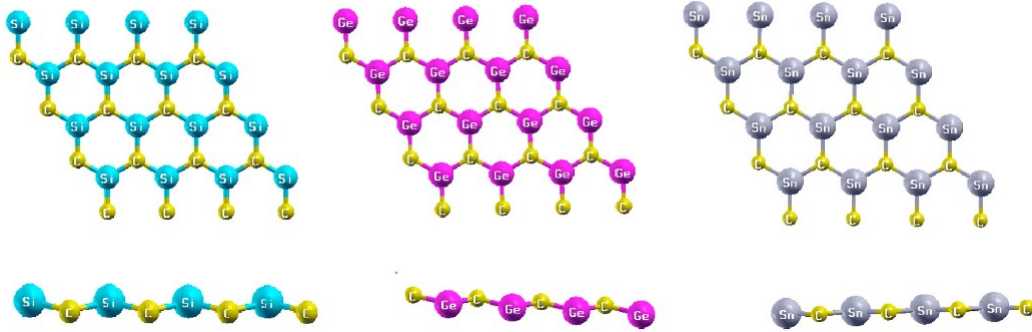


Figure 2.12. – Vue de dessus et de côté de la structure atomique des hybrides planaires SiC, GeC et SnC [72] ..

1.3 Fonctionnalization des matériaux 2D

α -Hydrogénation

La demi-décoration (demi-halogénéation, demi-hydrogénation) est une méthode qui utilise l'hydrogène ou le brome, mais l'hydrogène est utilisé la plupart du temps pour modifier les propriétés physiques d'un matériau 2D ou bidimensionnel. Elle permet d'ouvrir ou de réduire la bande interdite, c'est-à-dire de passer d'un matériau métallique à un semi-conducteur. Elle peut également modifier les propriétés magnétiques, permettant de passer d'un matériau non magnétique à un matériau magnétique (FM). Elle a un effet sur l'hybridation du matériau : après cette demi-décoration ou cette décoration complète, on observe un changement : il peut passer de sp^2 à sp^3 . Ainsi, l'hydrogénation a un effet très particulier sur les propriétés électroniques, magnétiques et structurales des matériaux bidimensionnels. En citant des exemples, l'hydrogénation du graphène monocouche (SLG), que ce soit d'un côté de la couche (demi-hydrogénation) ou des deux côtés (hydrogénation complète), induit effectivement une bande interdite ajustable, qui dépend du degré de couverture en hydrogène. La couverture totale en hydrogène donne un nouveau matériau bidimensionnel, le graphane, dans lequel tous les atomes de graphène sont hybrides sp^3 et qui présente une large bande interdite de plus de 4,0 eV. En prenant l'exemple du

germanène, après l'application de la semi-hydrogénation, il devient possible d'ouvrir la bande interdite du germanène, ce qui en fait un matériau caractérisé par une bande interdite. Le germanène est un semi-conducteur. On observe une modification des propriétés magnétiques du germanène, qui devient ferromagnétique. Sa bande interdite est égale à 0,40 eV. Cependant, si on augmente la décoration (complète), le germanène devient entièrement hydrogéné, ce qui en fait un semi-conducteur non magnétique. On trouve le même comportement pour le silicène. Nous observons également une modification dans le système d'hybridation : avant la demi-décoration (semi-hydrogéné), le germanène présente une hybridation sp^2 , puis après la décoration, il devient sp^3 , tout comme le graphène. Pour la deuxième demi-décoration, elle est utilisée pour former le germanène monocouche à partir du demi-hydrogénation. Cette idée est également utilisée pour le graphène et le silicène. En conclusion, l'hydrogénation du graphène, du germanène et du silicène induit un changement de l'hybridation de sp^2 à sp^3 , ainsi que de leurs structures (voir figure 2.13).

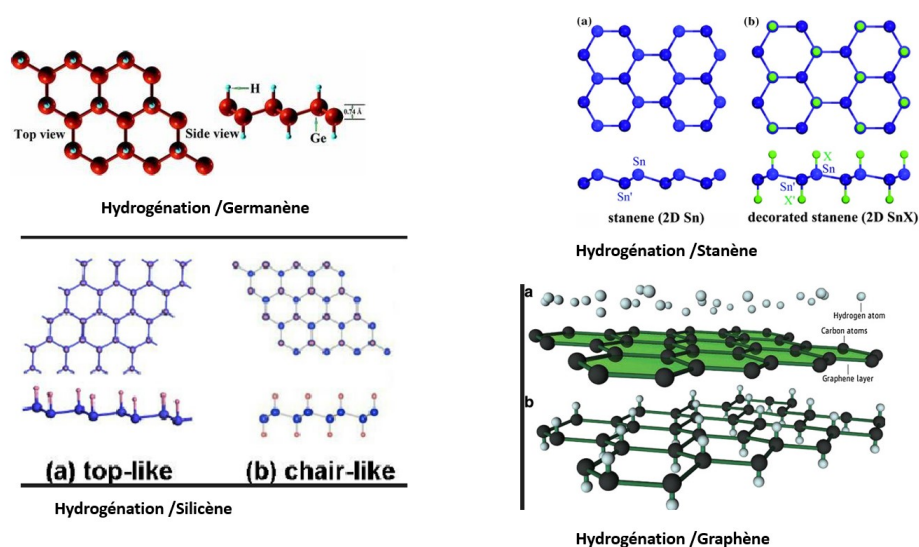


Figure 2.13. – Hydrogénation de graphène, germanène, silicène et stanène [82–84].

b-Fluoration

La fluoration est une méthode qui utilise le fluor dans le but de modifier les propriétés physiques des matériaux bidimensionnels. Ainsi, on peut définir la fluoration comme une réaction chimique d'halogénéation qui ajoute un ou plusieurs atomes de fluor à une molécule. On distingue deux types : la demi-fluoration, c'est-à-dire lorsqu'on n'ajoute qu'un seul atome de fluor à la structure, et la fluoration complète, lorsqu'on ajoute deux

atomes de fluor à la structure. Des exemples d'étude et d'amélioration des matériaux 2D : le graphène fluoré (voir image 2.14), l'interaction de l'orbitale p du fluor avec les atomes de carbone modifie leur hybridation en sp^3 afin de créer des liaisons σ avec eux. De plus, ces études ont montré que la fluoration unilatérale est suffisante pour modifier considérablement les propriétés de transport des nano dispositifs optoélectroniques à base de graphène. En fait, même une couverture relativement faible de fluor d'un côté ou des deux peut ouvrir une bande interdite appréciable. Le matériau bidimensionnel BP (voir image 2.14) montre une valeur ZT allant jusqu'à 0,255 à 300 K, ce qui en fait un candidat prometteur. Alors que la fluoration a réduit les conductivités thermiques d'un ordre de grandeur, l'amélioration des propriétés thermoélectriques est limitée en raison de la diffusion accrue des phonons sur les porteurs et des temps de relaxation des porteurs considérablement réduits. De plus, les trois structures des feuilles de GeC fluoré (voir image 2.14) présentent une faible conductivité thermique de réseau et une conductivité électrique élevée par rapport au cas pur. Les résultats indiquent que la fluoration améliore et contrôle bien la capacité de transport d'électrons à température ambiante et à haute température pour la feuille de GeC, qui constitue des candidats potentiels pour la fabrication de cellules solaires à magnétorésistance, de spintronique et de dispositifs thermoélectriques.

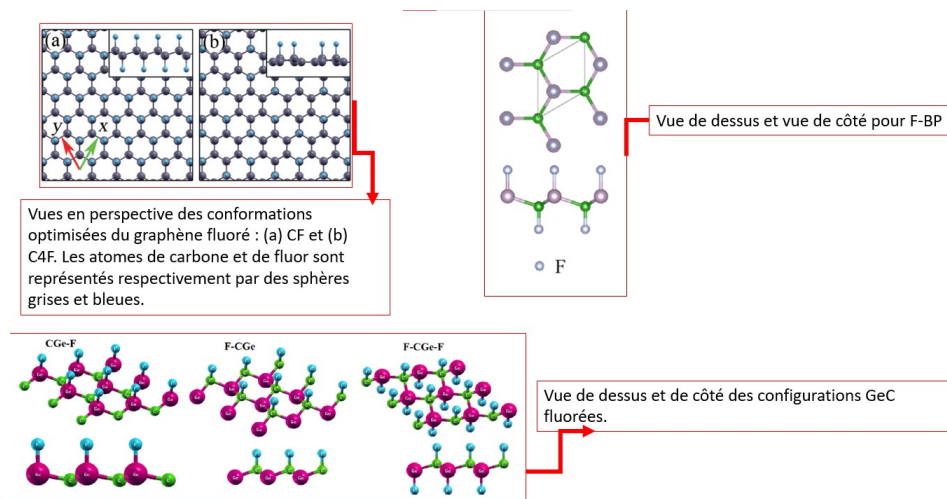


Figure 2.14. – Fluoration de graphène, boron-phosphide, les feuilles de GeC [27].

2 *Alliages Heusler*

Les alliages de Heusler sont des composés caractérisés par une structure cristallographique cubique à faces centrées, des groupes d'espaces Fm-43m ou Fm-3m. La majorité de ces composés sont ferromagnétiques et demi-métalliques (half-metallic), mais il existe des composés Heusler de nature métallique et semi-conductrice. Ces composés ont été découverts par l'ingénieur minier et chimiste allemand Friedrich Heusler en 1903 [19]. On a découvert que le composé Cu_2MnAl possède un caractère ferromagnétique, malgré le fait qu'aucun de ses atomes ne soit intrinsèquement ferromagnétique. Il existe trois types : Heusler complet, demi-Heusler, quaternaire Heusler.

2.1 *Structures cristallographiques des alliages Heusler*

a-Alliage Heusler complet(Full Heusler) X_2YZ

Le premier alliage Heusler (HA) complet a été découvert en 1903 par le physicien Heusler, qui a observé le comportement ferromagnétique du composé Cu_2MnAl . Ce type d'alliage est le premier alliage d'Heusler à avoir été préparé expérimentalement [19]. Les alliages Heusler complets ont la forme X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes s ou p. Dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalin ou alcalino-terreux. Généralement, le matériau qui existe en double (X_2) est mentionné en premier, tout comme l'élément Z, par exemple Co_2TiSn [88], Fe_2MnSi , Fe_2MnAl [89]. Cependant, il existe certains cas d'alliages où l'ordre est changé et les éléments sont placés par ordre croissant d'électronégativité, comme dans le cas de $LiCu_2Sb$ [90].

Ce type d'alliages Heusler (complets) cristallise en deux types de structures : Cu_2MnAl et Hg_2CuTi . La première structure, Cu_2MnAl , est de type L21 et est caractérisée par le groupe d'espace Fm-3m (225), avec les positions atomiques suivantes : X1 (0,0,0), X2 (0.5,0.5,0.5), Y (0.25,0.25,0.25), Z (0.75,0.75,0.75). La deuxième structure, Hg_2CuTi , est de type XA et est caractérisée par le groupe d'espace Fm-43m (216), avec les positions atomiques suivantes : X1 (0,0,0), X2 (0.25,0.25,0.25), Y (0.5,0.5,0.5), Z (0.75,0.75,0.75). Voir la figure (2.22) qui présente la structure cristallographique de ces deux types de

structures.

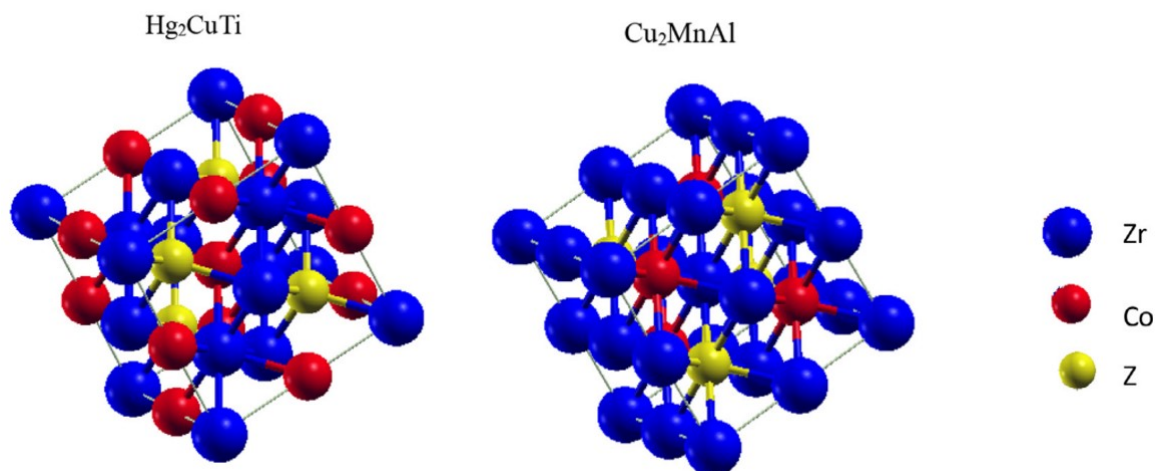


Figure 2.15. – Structure cristallographique de type Cu_2MnAl et Hg_2CuTi des alliages Heusler Zr_2CoZ ($Z = Al, Ga$ et In) [24].

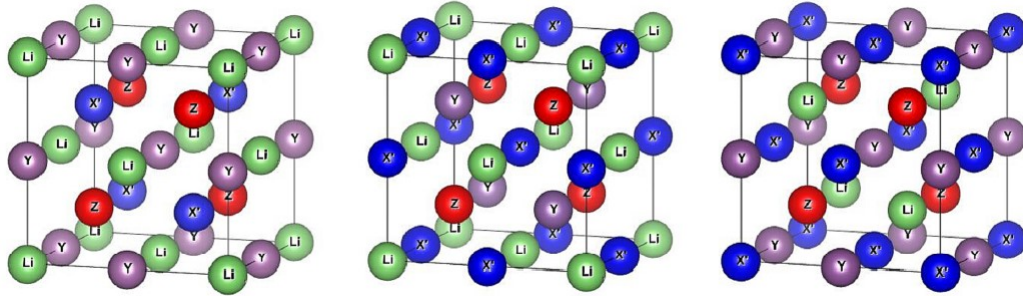
b-Alliage Heusler quaternaire $XX'YZ$

Les alliages quaternaires Heusler (QH) de la forme $XX'YZ$ sont composés de trois atomes de métaux de transition, tandis que l'atome Z est un élément du groupe principal. Ces alliages dérivent des alliages Heusler parents, c'est-à-dire X_2YZ (alliage Heusler complet). Lorsqu'un des atomes X est remplacé par un autre métal de transition, on obtient une structure Heusler quaternaire (groupe d'espace $F-43m$, 216) [25]. Dans ce cas, la bande interdite de ces alliages est principalement déterminée par l'ampleur de la division orbitale de l'atome Y (orbitale d) dans le champ cristallin, ainsi que par l'hybridation entre les orbitales d de l'atome X et p de l'atome Z .

Généralement, les alliages quaternaires Heusler adoptent une structure cristalline de type $LiMgPdSn$, dans laquelle la cellule primitive contient quatre atomes. Il existe trois structures cristallines différentes pour ces alliages, en fonction de la disposition des atomes constitutifs, appelées types 1, 2 et 3, avec diverses positions Wyckoff répertoriées dans le tableau (2.1). Les trois structures possibles du Heusler quaternaire sont représentées dans la figure 2.24.

Table 2.1. – Tableau 2.1 :Les positions des atomes pour chaque type d'alliage Heusler quaternaire QH [25]

Type	(0,0,0)	(0.25,0.25,0.25)	(0.5,0.5,0.5)	50.75,0.75,0.75)
I	X	X'	Y	Z
II	X	Y	X'	Z
III	X'	X	Y	Z

**Figure 2.16.** – Les structures cristallographiques d'alliages Heusler quaternaire LX'YZ, a)Type I ,b) Type II ,c) Type III [26].

c-Alliage demi Heusler (half Heusler) XYZ

La première découverte des alliages demi-Heusler XYZ remonte à 1983, par Groot et al. [91], qui ont prédit que NiMnSb, un alliage demi-Heusler, présenterait des propriétés demi-métalliques, c'est-à-dire qu'une des bandes de spin est métallique, tandis qu'un gap est présent dans l'autre direction de spin. Les alliages demi-Heusler ont attiré beaucoup d'attention depuis lors. De plus, leur structure est similaire à celle de la phase blende du zinc (ZB) [94], et ils présentent des températures de Curie relativement élevées [92,93].

Ces alliages demi-Heusler offrent donc la possibilité d'intégrer des dispositifs magnétiques aux technologies des semi-conducteurs. Habituellement, un alliage demi-Heusler YXZ a une structure de type C1b, qui peut dériver de la structure L21 d'un alliage entièrement Heusler, où Y et X sont des métaux de transition, tandis que Z est un élément du groupe s ou p. Il existe trois configurations atomiques, ou phases, pour les alliages demi-Heusler, appelées α , β , γ [95], comme le montre la figure 2.25, qui présente les structures cristallographiques de ces trois configurations. L'arrangement atomique de chaque phase est fourni dans le tableau 2.2. Ces alliages peuvent constituer de bons semi-conducteurs.

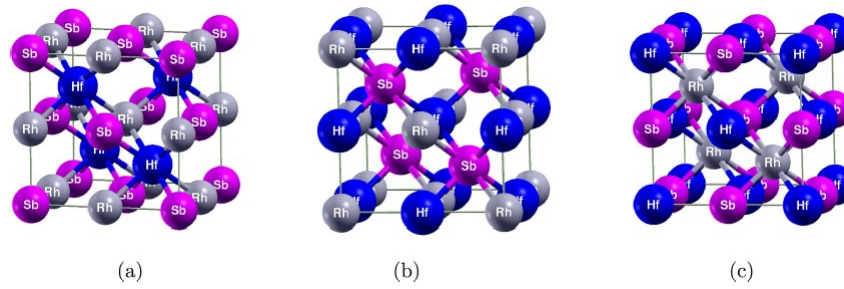


Figure 2.17. – Les structures cristallographiques des trois configurations structurales d’alliage demi Heusler HfRhSb dans : (a) phase α , (b) phase β , (c) phase γ [26].

Table 2.2. – Tableau 2.2 : Les positions des atomes pour chaque type d’alliage demi Heusler [96]

Configurations	(0,0,0)	(0.25,0.25,0.25)	(0.75,0.75,0.75)
α	Z	X	Y
β	Y	Z	X
γ	X	Y	Z

2.2 Demi-métallicité des alliages Heusler

Les matériaux demi-métalliques sont caractérisés par des propriétés de conduction complètement différentes entre le spin majoritaire et le spin minoritaire, c’est-à-dire que le matériau ou le composé présente un comportement métallique dans une direction de spin et un comportement semi-conducteur ou isolant dans l’autre direction de spin. Ils possèdent une polarisation de spin de 100%. La polarisation de spin P à l’énergie de Fermi (E_F) est une mesure utile pour définir les propriétés électroniques. P est défini comme suit :

$$P(E) = \frac{n_{\uparrow}(E_F) - n_{\downarrow}(E_F)}{n_{\uparrow}(E_F) + n_{\downarrow}(E_F)} \times 100 \quad (2.1)$$

où $n_{\uparrow}(E_F)$ et $n_{\downarrow}(E_F)$ désignent respectivement la densité d’états dans les canaux spin-up et spin-down au niveau d’énergie de Fermi.

La structure électronique joue un rôle très important dans l’étude des propriétés magnétiques et électroniques des alliages Heusler. La première étude sur la demi-métallicité des alliages Heusler a eu lieu dans les années 1970, avec les alliages Co_2MnZ ($Z = Al, Si$) et Co_2FeSi . Généralement, la majorité des alliages Heusler se caractérise par un caractère demi-métallique, en particulier ceux à base de Mn_2 , Ru_2 et Co_2 . Les alliages Heusler ont retenu l’attention en raison de leur demi-métallicité stable. Ils continuent d’attirer les chercheurs et les scientifiques qui explorent de nouvelles frontières en science des matériaux

et en spintronique.

2.3 Couplage Spin Orbite

En physique quantique, l'interaction spin-orbite (également appelée effet spin-orbite ou couplage spin-orbite) est une interaction relativiste entre le spin d'une particule et son mouvement à l'intérieur d'un potentiel. Un exemple clé de ce phénomène est l'interaction spin-orbite conduisant à des changements dans les niveaux d'énergie atomique d'un électron, en raison de l'interaction électromagnétique entre le dipôle magnétique de l'électron, son mouvement orbital et le champ électrostatique du noyau chargé positivement. Ce phénomène est notamment responsable des effets de structure fine observés dans les spectres atomiques. Le phénomène est détectable sous la forme d'une division des raies spectrales, qui peut être considérée comme un produit des effets relativistes de Zeeman, du champ magnétique apparent vu du point de vue électronique, ainsi que du moment magnétique de l'électron associé à son spin intrinsèque. Un effet similaire, dû à la relation entre le moment cinétique et la force nucléaire forte, se produit pour les protons et les neutrons se déplaçant à l'intérieur du noyau, entraînant un changement de leurs niveaux d'énergie dans le modèle d'enveloppe du noyau. Dans le domaine de la spintronique, les effets de spin-orbite des électrons dans les semi-conducteurs et d'autres matériaux sont explorés pour des applications technologiques. L'interaction spin-orbite est à l'origine de l'anisotropie magnétocristalline et de l'effet Hall de spin. Pour les atomes, la division du niveau d'énergie produite par l'interaction spin-orbite est généralement de la même taille que les corrections relativistes de l'énergie cinétique. L'addition de ces trois corrections est connue sous le nom de structure fine. L'interaction entre le champ magnétique créé par l'électron et le moment magnétique du noyau constitue une légère correction des niveaux d'énergie connue sous le nom de structure hyperfine. Soit un électron en orbite autour d'un noyau contenant un seul proton. Ce déplacement crée un champ électrique. Le mouvement du proton dans le référentiel de l'électron crée une boucle de courant, définie par la relation suivante :

$$I = \frac{ev_+}{2\pi R} \quad (2.2)$$

ou e est la charge élémentaire, v_+ la vitesse de proton, R le rayon de son orbite, puisque $\vec{v}_+ = -\vec{v} = \vec{v} \cdot \vec{e}_r$ qui la vitesse d'électron. D'après la loi de BIOT-SAVART le champ

magnétique créé par cette boucle de courant est défini par la relation suivantes :

$$\vec{B} = \frac{\mu_0 I}{2R} \vec{e}_r = \frac{\mu_0 e v}{4\pi R^2} \vec{e}_r \quad (2.3)$$

avec μ_0 est la perméabilité de vide qui peut être défini on fonction de la vitesse de la lumière c , par l'équation : $\mu_0 = \frac{1}{\epsilon_0 c^2}$ d'où le champ magnétique devient sous la forme suivantes :

$$\vec{B} = \frac{e v}{4\pi \epsilon_0 R^2 c^2} \vec{e}_r = \frac{E v}{c^2} \vec{e}_r \quad (2.4)$$

champ électrique $\vec{E}$ qui est produit par un proton et ressenti par l'électron dans le centre de la boucle de courant s'écrit sous la forme suivantes :

$$\vec{E} = E \vec{e}_r = \frac{e}{4\pi \epsilon_0 R^2} \vec{e}_r \quad (2.5)$$

Donc champs magnétique s'écrit sous la forme vectorielle :

$$\vec{B} = \frac{\vec{E} \times \vec{v}}{c^2} \quad (2.6)$$

Puisque on a maintenant l'expression de champ magnétique avec $c \gg \gg \gg v$, on peut terminer l'hamiltonien qui décrit le couplage spin orbite ou d'autre part interaction spin orbite H_{SO} , avec le moment magnétique de spin d'électron s'écrit sous la forme suivantes $\vec{m} = \frac{-g_s \mu_B}{\hbar} \vec{s}$, et hamiltonien H_{SO} défini par l'équation [97] suivantes :

$$H_{SO} = \frac{-1}{2} \vec{m} \cdot \vec{B} = \frac{g_s \mu_B}{2 \hbar c^2} (\vec{E} \times \vec{v}) \cdot \vec{s} = \frac{g_s \mu_B}{2 m_e c^2} (\vec{E} \times \vec{k}) \cdot \vec{s} \quad (2.7)$$

D'après l'équation (2.7) on observe un couplage qui est formé à partir d'une interaction spin orbite entre le spin d'électron $\vec{s}$ et son mouvement qui est présenté par le vecteur d'onde $\vec{k}$, donc on va remplacer $\vec{E}$ par son expression et ajouter le moment orbital de l'électron qui défini par : $\vec{l} = m_e \vec{r} \times \vec{v}$ ou $\vec{r} = R \vec{e}_R$, d'où l'expression de H_{SO} devient sous la forme suivantes [97, 98] :

$$H_{SO} = \frac{g_s \mu_B}{2 \hbar c^2} \cdot \frac{e}{4\pi \epsilon_0 R^2} (e \vec{R} \times \vec{v}) \cdot \vec{s} = \frac{g_s \mu_B e}{8\pi \hbar \epsilon_0 c^2 R^3 m_e} \vec{l} \cdot \vec{s} \quad (2.8)$$

3 Stabilités structurales

3.1 Stabilité par dispersion de phonon

a-Généralité

En physique, un phonon est une excitation collective dans un arrangement périodique et élastique d'atomes ou de molécules dans la matière condensée, en particulier dans les solides et certains liquides. Type de quasi-particule, le phonon est un état excité dans la quantification mécanique quantique des modes de vibration des structures élastiques de particules en interaction. Les phonons peuvent être considérés comme des ondes sonores quantifiées, tout comme les photons sont des ondes lumineuses quantifiées. Cependant, les photons sont des particules fondamentales qui peuvent être détectées individuellement. Fondamentalement, les phonons sont des quasi-particules plutôt que des particules réelles. Ils sont créés par des oscillations collectives des atomes ou des molécules d'un réseau cristallin à une fréquence spécifique. Les phonons sont étudiés en physique de la matière condensée car ils jouent un rôle crucial dans de nombreuses propriétés physiques de ces systèmes. Par exemple, ils contribuent à la conductivité thermique et électrique, ainsi qu'aux modèles de diffusion des neutrons. En mécanique classique, ils sont considérés comme des modes normaux de vibration, c'est-à-dire des modèles de mouvement vibratoire. En résumé, les phonons ont à la fois des caractéristiques ondulatoires et corpusculaires (6), ce qui les rend particulièrement intéressants à étudier dans le contexte de la mécanique quantique.

b-dispersion de phonon

La relation entre la fréquence et le vecteur d'onde, $\omega = \omega(k)$, est connue sous le nom de relation de dispersion. Dans cette dispersion, on distingue deux modes : acoustique et optique (1) (voir figure 2.18). Le signe plus correspond au mode optique et le signe moins au mode acoustique. Dans le mode optique, deux atomes adjacents différents se déplacent l'un contre l'autre, tandis que dans le mode acoustique, ils se déplacent (2) comme un ensemble. Pour un réseau alternatif unidimensionnel constitué de deux types d'ions ou d'atomes de masses m_1 et m_2 , répétés périodiquement à une distance a et reliés par des

ressorts de constante k , il en résulte deux modes de vibration :

$$\omega_{\pm}^2 = k\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) \pm k\sqrt{\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) - \frac{4\sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)}{m_1 m_2}} \quad (2.9)$$

où k est le vecteur d'onde de la vibration lié à sa longueur d'onde par $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ Pour un

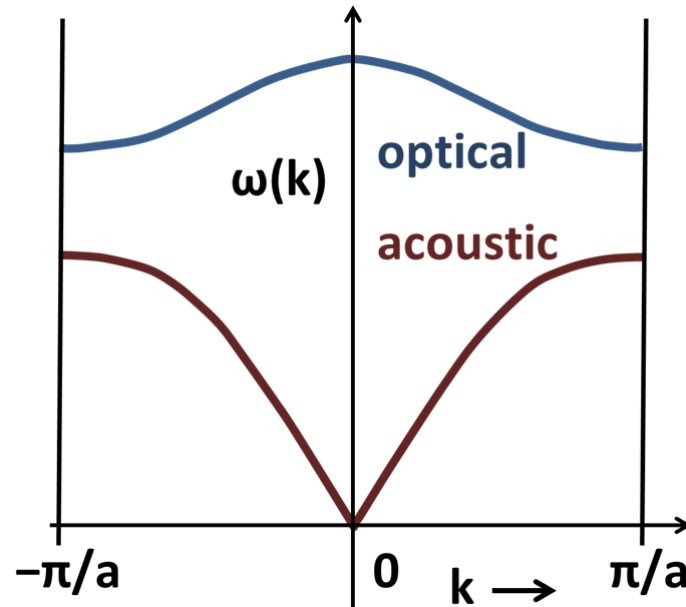


Figure 2.18. – Dispersion de phonon.

cristal ayant au moins deux atomes dans sa cellule primitive, les relations de dispersion présentent deux types de phonons : les modes optiques et acoustiques, correspondant respectivement à la courbe bleue supérieure et à la courbe rouge inférieure du diagramme. L'axe vertical représente l'énergie ou la fréquence du phonon, tandis que l'axe horizontal correspond au vecteur d'onde. Les limites à π/a et $-\pi/a$ sont celles de la première zone de Brillouin. Un cristal avec $N \geq 2$ atomes différents dans la cellule primitive présente trois modes acoustiques : un mode acoustique longitudinal et deux modes acoustiques transversaux. Le nombre de modes optiques est de $3N - 3$. Les modes sont également appelés branches de dispersion phononique. En général, s'il y a p atomes (notés N précédemment) dans la cellule unitaire primitive, il y aura $3p$ branches de dispersion phononique dans un cristal tridimensionnel. Parmi elles, trois branches correspondent à des modes acoustiques, et les $3p - 3$ branches restantes correspondent à des modes optiques. Dans certaines directions particulières, certaines branches coïncident en raison de la symétrie. Ces branches sont appelées dégénérées. L'étude de la dispersion phononique est utile pour

modéliser la propagation des ondes sonores dans les solides. L'énergie de chaque phonon, comme indiqué précédemment, est $\hbar\omega$. La vitesse de l'onde est également donnée en termes de ω et k . La direction du vecteur d'onde correspond à la direction de propagation de l'onde, tandis que le vecteur de polarisation phononique donne la direction dans laquelle les atomes vibrent. Une onde est dite longitudinale si les atomes vibrent dans la même direction que la propagation de l'onde. Dans une onde transversale, les atomes vibrent perpendiculairement à la direction de propagation de l'onde. Cependant, à l'exception des cristaux isotropes, les ondes dans un cristal ne sont pas exactement longitudinales ou transversales. Pour les cristaux anisotropes, les ondes phononiques ne sont longitudinales ou transversales que dans certaines directions de symétrie particulières.

c-Stabilité dynamique des monocouches XC (X=Si, Ge, Sn)

Pour vérifier la stabilité des matériaux étudiés, les structures de bandes de phonons des monocouches de graphène, SiC, GeC et SnC ont été calculées et illustrées dans la figure 2.19. Ici, la XC 2D montre (1) trois branches acoustiques et trois branches optiques, reflétant la vibration réalisable des deux atomes dans les cellules unitaires. Les branches acoustiques longitudinale (LA) et transversale (TA) présentent un comportement linéaire près de Γ , tandis que la branche hors-plan (ZA) (2) présente une dispersion quadratique. La présence d'une lacune (flèches vertes), c'est-à-dire la disparition de phonons entre le mode optique (TO) et la branche acoustique (LA), est due à la différence de masse atomique entre les éléments dans les cristaux primitifs. Ces lacunes augmentent à mesure que l'on passe du SiC au SnC. Il a été noté que l'écart entre les phonons est très important pour comprendre les propriétés de conductivité thermique, telles que la capacité calorifique. Par exemple, l'écart entre les phonons présente une structure anormale dans la capacité calorifique. Par conséquent, l'absence de composantes imaginaires dans tout échantillon sert d'indicateur crucial de la stabilité dynamique des monocouches de semi-conducteurs du groupe IV-IVA [99].

3.2 Stabilité par énergie de formation

Après des calculs *ab initio* à grande échelle sur des alliages Heusler hypothétiques, une étape critique consiste à sélectionner des composés stables en évaluant leur stabilité matérielle. Plusieurs approches courantes incluent les calculs d'énergie de formation. Les

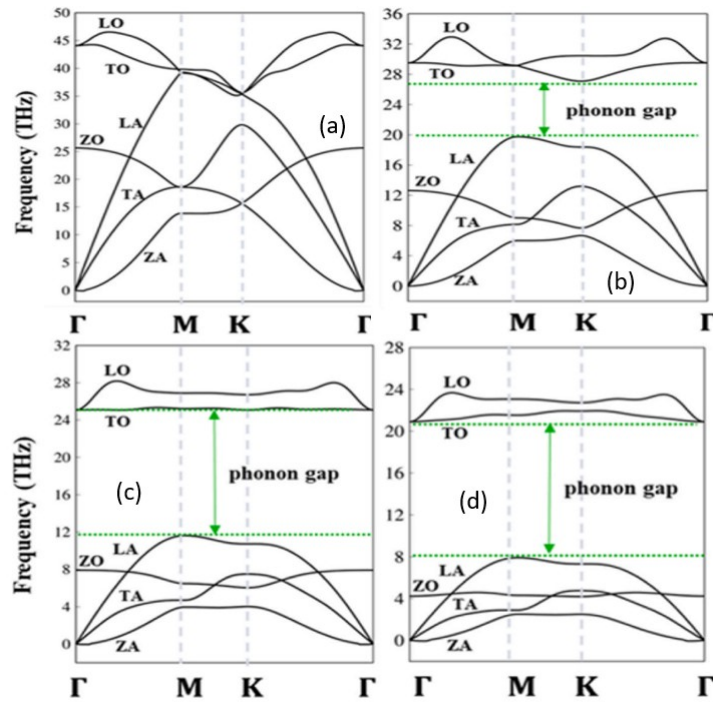


Figure 2.19. – Structures de bandes de phonon de (a) Graphène, (b) SiC, (c) GeC, et (d) SnC monocouches [99].

calculs d'énergie de formation et de coque convexe sont couramment utilisés pour étudier la stabilité thermodynamique des matériaux dans un mode à haut débit. L'énergie de formation est directement liée à l'enthalpie de formation à l'état solide, puisque les changements de pression et de volume des matériaux solides peuvent être négligés. Une énergie de formation négative indique que le composé est stable et peut être synthétisé expérimentalement, définie par les relations suivantes.

$$E_{formation} = E_{HA} - (E_X + E_Y + E_Z) \quad (2.10)$$

où E_{HA} est l'énergie de l'état fondamental d'alliage étudié. E_X, E_Y, E_Z , sont les énergies de l'état fondamental des atomes X, Y, Z d'alliage Heusler étudié. L'énergie de formation négative indique que les alliages sont thermiquement stables et peuvent être facilement synthétisés.

On conclut que les alliages Heusler sont des intermétalliques magnétiques à structure cristalline cubique à faces centrées et ayant une composition XYZ (Half-Heuslers), X_2YZ (Full-Heuslers) ou $XX'YZ$ (Quaternary Heuslers). Ils ont été activement étudiés en tant que matériaux thermoélectriques, et bon nombre de ces composés présentent des proprié-

tés pertinentes telles que le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme, le ferrimagnétisme, la demi-métallicité, la semi-conductivité avec capacité de filtrage des spin, ainsi qu'une bonne absorption dans le domaine UV, ce qui leur confère un grand potentiel d'utilisation dans la spintronique. Ces applications incluent, par exemple, la magnétorésistance, les variations de l'effet Hall, la supraconductivité et les structures de bande topologique.

Les matériaux bidimensionnels (2D) ont été largement étudiés en raison de leurs propriétés électroniques et optiques uniques. La combinaison des alliages Heusler avec des matériaux 2D a été explorée ces dernières années afin de créer de nouveaux matériaux hybrides présentant des propriétés améliorées. Par exemple, une étude a montré que l'interface entre un alliage Heusler et un matériau 2D peut conduire à l'émergence d'un matériau topologique [100]. Une autre étude a démontré que les propriétés électroniques et magnétiques d'un alliage Heusler peuvent être ajustées en le couplant avec un matériau 2D [101].

Propriétés physiques des structures étudiées

Ce troisième chapitre traite des propriétés électromagnétiques, optiques et thermoélectriques des structures bidimensionnelles en nid d'abeilles, ainsi que des alliages Heusler et de leurs applications.

1 Propriétés électromagnétiques

1.1 Densité d'états et structure de bande

Le magnétisme désigne l'ensemble des propriétés physiques qui se manifestent à travers un champ magnétique, permettant aux objets de s'attirer ou de se repousser. Étant donné que les courants électriques et les moments magnétiques des particules élémentaires sont à l'origine d'un champ magnétique, le magnétisme constitue l'un des deux aspects de l'électromagnétisme.

Les effets les plus connus se produisent dans les matériaux ferromagnétiques, qui sont fortement attirés par les champs magnétiques et peuvent être magnétisés pour devenir des aimants permanents, produisant eux-mêmes un champ magnétique. Le ferromagnétisme est responsable de la plupart des manifestations du magnétisme observées dans la vie quotidienne. Cependant, il existe plusieurs types de magnétisme.

Les substances paramagnétiques, telles que l'aluminium et l'oxygène, sont faiblement attirées par un champ magnétique appliqué. Les substances diamagnétiques, comme le cuivre et le carbone, sont faiblement repoussées, tandis que les matériaux antiferromagnétiques, tels que le chrome, présentent une interaction plus complexe avec un champ magnétique.

Pour étudier les propriétés magnétiques d'un composé, il est nécessaire de calculer sa densité d'états totale (Density of States, DOS), qui fournit des informations sur son comportement électronique. Si une symétrie est observée entre les spin majoritaires et minoritaires, alors le système est soit non magnétique, soit antiferromagnétique. En revanche, en l'absence de symétrie entre les spin majoritaires et minoritaires, le système est magnétique, c'est-à-dire ferromagnétique.

La DOS permet également de caractériser la nature électronique des matériaux : semi-conducteur, métal ou demi-métal (half-métallique). Toutefois, pour déterminer la valeur de la bande interdite, il est nécessaire d'analyser la structure de bande.

a-La densité d'états totale

En physique du solide et en physique de la matière condensée, la densité d'états (Density of States, DOS) d'un système décrit le nombre de modes par unité de fréquence ou d'énergie. Elle est définie par l'expression : $D(E) = N(E)\delta E/V$, où $N(E)\delta E$ représente le nombre d'états dans un système de volume V dont les énergies se situent dans l'intervalle E à $E + \delta E$. Mathématiquement, la densité d'états est représentée par une fonction de densité de probabilité et correspond généralement à une moyenne, dans l'espace et le temps, des différents états occupés par le système. Elle est directement liée aux relations de dispersion des propriétés du système. Un DOS élevé à un niveau d'énergie spécifique signifie qu'un grand nombre d'états sont disponibles pour l'occupation. En général, la densité d'états de la matière est continue. Toutefois, dans des systèmes isolés tels que les atomes ou les molécules en phase gazeuse, la distribution de la densité d'états est discrète, prenant la forme d'une densité spectrale. Les variations locales, souvent dues à des distorsions du système initial, sont appelées densités d'états locales (Local Density of States, LDOS) [102]. La densité d'états totale est définie par la relation suivante :

$$D(E) = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \delta(E - E(K_i)) \quad (3.1)$$

Pour une particule dans une boîte de dimension d et de longueur L , le petit changement d'impulsion est donné par $(\Delta k)^d = (2\pi/L)^d$, le volume est lié à densité d'états pour un niveau d'énergie continue est trouvé lorsque $L \rightarrow \infty$, donc $D(E)$ s'écrit sous la forme suivantes :

$$D(E) = \int_{R^d} \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \cdot \delta(E - E(K)) \quad (3.2)$$

avec d est la dimension spatial de système, K vecteur d'onde.

⇒ **Les fonctions de distribution**

• : **Statistiques de Fermi – Dirac** : La fonction de distribution de Fermi-Dirac est donnée par l'expression mathématique suivante :

$$f_{ED}(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/K_B T} + 1} \quad (3.3)$$

où : • $f_{ED}(E)$ est la probabilité qu'un état d'énergie E soit occupé,

- μ est le potentiel chimique, appelé aussi énergie de Fermi à température nulle,
- K_B est la constante de Boltzmann,
- T est la température absolue,
- E est l'énergie de l'état considéré.

Cette fonction est fondamentale en physique statistique et en physique des semi-conducteurs, car elle décrit comment les électrons se répartissent dans les niveaux d'énergie disponibles en fonction de la température. Elle montre notamment qu'à très basse température ($T \rightarrow 0$), tous les états en dessous de l'énergie de Fermi ($E < \mu$) sont remplis ($f(E) \approx 1$), et ceux au-dessus sont vides ($f(E) \approx 0$). À des températures plus élevées, la transition entre états occupés et inoccupés devient plus progressive.

• **Statistiques de Bose-Einstein** :

$$f_{BE}(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/K_B T} - 1} \quad (3.4)$$

où : • E est l'énergie de l'état quantique considéré,

- μ est le potentiel chimique du système,
- K_B est la constante de Boltzmann,
- T est la température absolue.

Cette fonction décrit la probabilité moyenne qu'un état d'énergie E soit occupé par un boson dans un système en équilibre thermique. Contrairement aux fermions, qui suivent la statistique de Fermi-Dirac et sont soumis au principe d'exclusion de Pauli, les bosons peuvent s'accumuler dans un même état quantique, ce qui conduit à des phénomènes tels que la condensation de Bose-Einstein. À partir de cette distribution, il est possible de calculer des grandeurs physiques importantes, comme :

- Le nombre total de particules N ,
- L'énergie interne U ,

- La capacité thermique C ,
- La conductivité thermique κ

, en utilisant la densité d'états $g(E)$ et les relations intégrales correspondantes.

$$U = \int E f(E) g(E) dE \quad (3.5)$$

$$N = V \int f(E) g(E) dE \quad (3.6)$$

$$C = \frac{\partial}{\partial T} \int E f(E) g(E) dE \quad (3.7)$$

$$\kappa = \frac{1}{d} \frac{\partial}{\partial T} \int E f(E) g(E) \nu(E) \Lambda(E) dE \quad (3.8)$$

où : • $g(E)$ est la densité d'états,

- $f_{BE}(E)$ est la fonction de distribution de Bose-Einstein
- Λ est le libre parcours moyen des particules.

Ces relations sont essentielles pour comprendre le comportement des systèmes bosoniques tels que :

- Les photons dans un rayonnement thermique (loi de Planck),
- Les phonons dans un solide (théorie de Debye ou d'Einstein),
- Les atomes dans un condensat de Bose-Einstein, où une fraction macroscopique des particules occupe le même état quantique à très basse température.

b-Structure de bande

En physique du solide, la structure de bande électronique (ou simplement structure de bande) d'un solide décrit les niveaux d'énergie que les électrons peuvent occuper.

Pourquoi les bandes et les bandes interdites se forment-ils ?

La formation des bandes interdites peut être expliquée par la limite opposée, dans laquelle les électrons sont étroitement liés aux atomes individuels. Les électrons d'un seul atome isolé occupent des orbitales atomiques avec des niveaux d'énergie discrets. Si deux atomes se rapprochent suffisamment pour que leurs orbitales atomiques se chevauchent, les électrons peuvent créer un tunnel entre les atomes. Ce tunnel divise (hybride) les orbitales atomiques en orbitales moléculaires avec des énergies différentes [102]. Les bandes interdites sont essentiellement des plages d'énergie restantes non couvertes par aucune bande, résultat des largeurs finies des bandes d'énergie. De même, si un grand nombre N

d'atomes identiques se réunissent pour former un solide, c'est-à-dire un réseau cristallin, les orbitales atomiques des atomes se chevauchent avec les orbitales proches [103]. Chaque niveau d'énergie discret se divise en N niveaux, chacun avec une énergie différente. Étant donné que le nombre d'atomes dans un morceau macroscopique de solide est un très grand nombre ($N \sim 10^{22}$), le nombre d'orbitales est très grand, elles sont donc très rapprochées en énergie (de l'ordre de 10^{-22}eV). L'énergie des niveaux adjacents peut être considérée comme un continuum d'une bande d'énergie. Cette formation de bandes est principalement une caractéristique des électrons les plus externes (électrons de valence) d'atomes, qui sont responsables de la liaison chimique et de la conductivité électrique. Les orbitales électroniques internes ne se chevauchent pas de manière significative, leurs bandes sont donc très étroites.

• Symétrie cristalline et vecteurs d'onde

Les calculs de structures de bande tirent parti de la nature périodique d'un réseau cristallin, en exploitant sa symétrie. L'équation de Schrödinger pour un électron unique est résolue pour un électron dans un potentiel périodique sur un réseau, ce qui donne les électrons de Bloch comme solutions :

$$\Psi_{nk}(r) = e^{ikr} u_{nk}(r) \quad (3.9)$$

où k est appelé le vecteur d'onde. Pour chaque valeur de k , il existe plusieurs solutions de

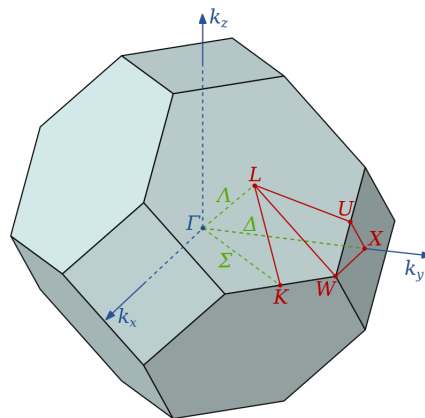


Figure 3.1. – Zone de Brillouin [103].

l'équation de Schrödinger, étiquetées par n , l'indice de bande qui numérote simplement les bandes d'énergie. Chacun de ces niveaux d'énergie évolue avec les changements de k , formant une bande lisse d'états. Pour chaque bande, nous pouvons définir une fonction

$E_n(k)$, qui présente la relation de dispersion des électrons dans cette bande. Le vecteur d'onde prend n'importe quelle valeur à l'intérieur de la zone de Brillouin, qui est un polyèdre dans l'espace du vecteur d'onde (réseau réciproque) lié au réseau du cristal. Les vecteurs d'onde en dehors de la zone de Brillouin correspondent simplement à des états physiquement identiques à ceux de la zone de Brillouin. Les points/lignes spéciaux à haute symétrie dans la zone de Brillouin sont attribués à des étiquettes telles que Γ , Δ , Λ , Σ (voir Fig. 3.1). Il est difficile de visualiser la forme d'une bande en fonction du vecteur d'onde, car cela nécessite de tracer dans un espace à quatre dimensions E en fonction de k_x , k_y , k_z . Les bandes interdites d'énergie peuvent être classées à l'aide des vecteurs d'onde des états entourant la bande interdite :

- Bande interdite directe : l'état d'énergie le plus bas au-dessus de la bande interdite est situé au même point k que l'état d'énergie le plus élevé sous la bande interdite.
- Bande interdite indirecte : les états les plus proches au-dessus et en dessous de la bande interdite n'ont pas la même valeur k .

• Remplissage de bandes

À l'équilibre thermodynamique, la probabilité qu'un état d'énergie E soit occupé par un électron est donnée par la distribution de Fermi-Dirac, une distribution thermodynamique qui tient compte du principe d'exclusion de Pauli :

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/K_B T}} \quad (3.10)$$

- où $K_B T$ est le produit de la constante de Boltzmann et de la température, • μ est le potentiel chimique total des électrons, ou niveau de Fermi (en physique des semi-conducteurs, cette quantité est plus souvent notée E_F).

1.2 Propriétés électromagnétiques des matériaux bi-dimensionnels

Les matériaux magnétiques bidimensionnels ont effectivement attiré une attention considérable depuis la découverte du ferromagnétisme dans des matériaux tels que le $Cr_2Ge_2Te_6$ et CrI_3 en 2017. Cette découverte a ouvert de nouvelles perspectives dans le domaine des matériaux ultraminces et a suscité un intérêt croissant pour leurs propriétés magnétiques uniques à l'échelle atomique. Le contrôle du magnétisme dans ces matériaux par des moyens externes, comme l'application de champs électriques, la déformation mé-

canique, ou encore le dopage chimique, ouvre la voie à des innovations dans le domaine de la spintronique. Ces matériaux présentent un grand potentiel pour des applications telles que le stockage de données, les dispositifs de commutation à faible consommation d'énergie, et les ordinateurs quantiques. Les hétérostructures composées de ces matériaux 2D permettent également d'explorer de nouveaux phénomènes, notamment les interactions entre différents types de magnétisme et la possibilité de manipuler les propriétés magnétiques à l'aide de méthodes extérieures.

a-Les structures 2D magnétiques

Les matériaux magnétiques bidimensionnels (2D) ont effectivement émergé après la découverte du graphène, qui a ouvert la voie à de nombreuses recherches sur les matériaux en couches de Van der Waals (vdW). Ces matériaux ont des propriétés uniques et variées, telles que des isolants, des semi-conducteurs, des métaux et des supraconducteurs, mais c'est récemment qu'une attention particulière a été portée aux matériaux avec des ordres magnétiques, tels que l'antiferromagnétisme et le ferromagnétisme. La capacité de moduler les propriétés magnétiques de ces matériaux par des techniques comme la déformation, le dopage de surface ou l'isolant de grille électrique est une perspective prometteuse. Cela pourrait offrir un contrôle précis des propriétés magnétiques dans des dispositifs spintronique, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles applications dans des domaines comme le stockage de données, les capteurs et les ordinateurs quantiques. Concernant l'origine de l'aimantation, celle-ci provient principalement des orbitales 3d partiellement remplies des métaux de transition (TM), qui possèdent des moments magnétiques intrinsèques. La structure cristalline et la symétrie des réseaux de ces matériaux, qui peuvent être en nid d'abeille, triangulaires, carrés ou rectangulaires, influencent fortement les propriétés magnétiques. Par exemple, la géométrie du réseau peut favoriser un comportement ferromagnétique ou antiferromagnétique, selon la manière dont les spins des électrons interagissent. Cela offre un large éventail de possibilités pour l'ingénierie des propriétés magnétiques, en fonction du type de réseau et des métaux de transition utilisés. Penses-tu que la compréhension des structures en nid d'abeille ou triangulaires pourrait mener à des découvertes particulièrement intéressantes pour la spintronique ?

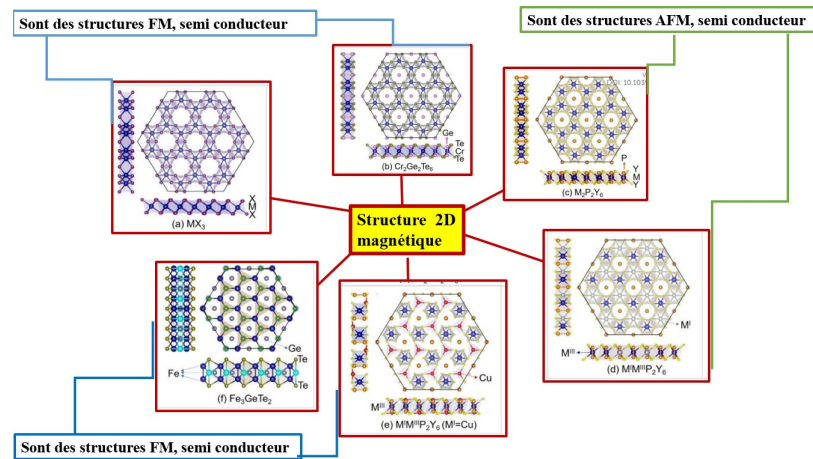


Figure 3.2. – Différentes structures 2D magnétiques.

b- Exemple d'étude des matériaux nid abeilles : Propriétés électronique et magnétiques des monocouches XC

Il semble que vous parlez de différentes structures de monocouches semi-conductrices, en particulier celles de SnC, GeC et SiC. Voici quelques points clés que je comprends de votre message : SnC semi-conducteur possède une bande interdite indirecte de 1,61 eV. GeC a une bande interdite directe de 2,87 eV, et une structure non magnétique, ce qui est reflété dans sa structure de bande et la densité d'états où les spins majoritaires et minoritaires sont symétriques. SiC est un semi-conducteur est ferromagnétique et possède une bande interdite de 2,52 eV. Sa structure de bande et sa densité d'états montrent également une symétrie entre les spins majoritaires et minoritaires. En ce qui concerne la densité d'états partielle des monocouches de GeC et SiC (figure 3.2(d)), il est évident que les états principaux proviennent de la couche p, tandis que la couche s a des états beaucoup plus faibles en comparaison. Cela est confirmé par le tableau 3.1 que vous mentionnez.

Table 3.1. – Tableau 3.1 : Les valeurs d'énergies de gap, et de liaisons des monocouches XC [10, 105]

Les monocouches	E_g	Magnétique	E_b
SnC	1,61 eV	non magnétique	–
GeC	2,05 eV	non magnétique	1,81 eV
SiC	2,52 eV	ferromagnétique	1,05eV

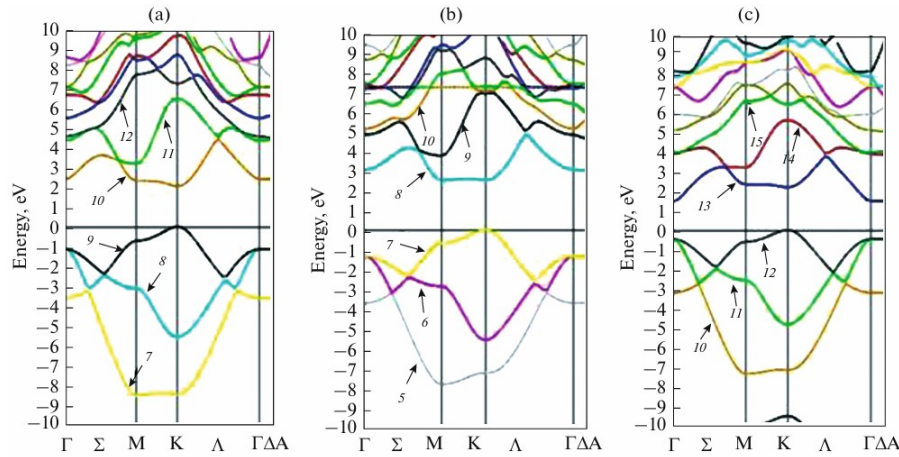


Figure 3.3. – Les structures de bande des mnocouches XC ($\text{X}=\text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}$) .

1.3 Propriétés électromagnétiques des alliages Heusler

Les propriétés magnétiques des alliages dépendent fortement à la fois de la concentration des électrons de conduction et de la liaison chimique. La plupart des alliages Heusler sont saturés dans un champ magnétique faible et sont ordonnés ferromagnétiquement [107]. Le moment magnétique de spin total évolue linéairement avec le nombre d'électrons de valence, ouvrant ainsi la voie à la conception de nouveaux alliages demi-métalliques, des semi-conducteurs possèdent des propriétés magnétiques souhaitées. La plupart des alliages Heusler à base de manganèse sont ferromagnétiques, mais il existe des systèmes intéressants dans lesquels des arrangements antiferromagnétiques ont également été observés [108].

Magnétisme des alliages Heusler

Les alliages demi-Heusler XYZ sont caractérisés par un sous-réseau magnétique, car seuls les atomes situés sur les sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique, comme indiqué dans la figure 3.4. Les composés Heusler à base de Re (Rhénium) sont des semi-conducteurs dans lesquels les systèmes métalloïdes sont antiferromagnétiques et possèdent une faible température de Néel. En revanche, les composés demi-Heusler contenant du Mn (Manganèse) sont ferromagnétiques et demi-métalliques à haute température de Curie. Pour les alliages Heusler complets X_2YZ , où les deux atomes X occupent les sites

tétraédriques, cette configuration permet une interaction magnétique entre les atomes X et la formation d'un second sous-réseau magnétique plus délocalisé (Figure 3.4). En raison de ces deux sous-réseaux magnétiques distincts, les composés Heusler X_2YZ présentent plusieurs types de phénomènes magnétiques aujourd'hui bien connus, tels que le ferromagnétisme, le ferrimagnétisme et le ferromagnétisme demi-métallique.

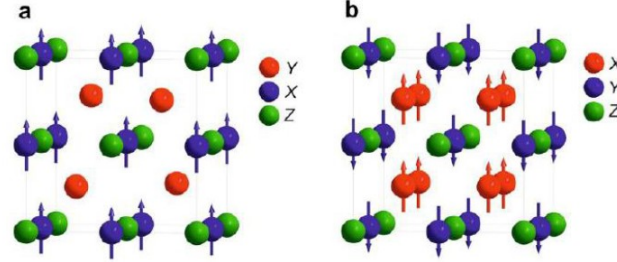


Figure 3.4. – (a) L'alliage demi Heusler XYZ , (b) L'alliage Heusler de X_2YZ . [107,108].

Règle de Slater Pauling

C'est une méthode de calcul du moment magnétique total des alliages Heusler, basée sur le nombre d'électrons de valence du système étudié, définie par la relation suivante :

$$M_{tot} = Z_t - 2n_{\downarrow} \quad (3.11)$$

Avec Z_t , le nombre total d'électrons de valence du système étudié, et $n_{\downarrow}$, le nombre d'électrons de valence de spin minoritaire, la relation du moment magnétique total pour chaque type d'alliage Heusler est donnée (voir Figure 3.5).

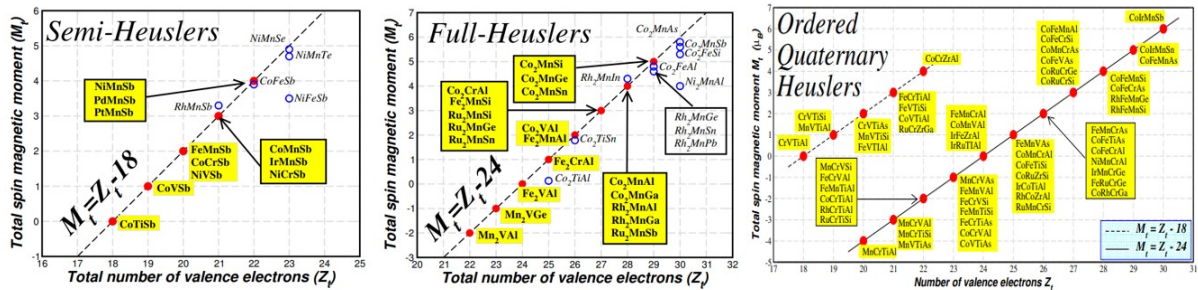


Figure 3.5. – Règle de Slater Pauling pour chaque type d'alliage Heusler [109,110].

Exemple d'étude : propriétés électroniques et magnétiques d'un alliage Heusler

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats trouvés dans la littérature sur les propriétés électroniques et magnétiques des alliages Heusler complets à base de Mn_2 : Mn_2ZrGe et Mn_2ZrSi . La structure de type L21 a été considérée pour les deux composés, et un paramètre de réseau d'équilibre a été calculé, égal à 5,995 Å et 6,079 Å pour Mn_2ZrSi et Mn_2ZrGe , respectivement. La valeur du moment magnétique trouvée est de $2\mu_B$ avec la règle de Slater-Pauling $M_{tot} = Z_t \sim 24$.

Ces alliages présentent des propriétés métalliques dans le canal de spin minoritaire, tandis que dans le canal de spin majoritaire, ils possèdent une bande interdite, ce qui confirme leurs propriétés semi-conductrices. Ainsi, l'énergie de formation des deux alliages a été calculée, et il a été trouvé que E_f est négatif pour le composé Mn_2ZrZ . Par conséquent, ce composé est thermodynamiquement stable et offre un terrain favorable à sa synthèse. Les deux composés sont des demi-métaux avec des écarts respectifs de 0,52062 eV et 0,29832 eV pour Mn_2ZrSi et Mn_2ZrGe . Le caractère half-metallic (HM) (demi métallique) des composés entraîne une polarisation de spin de 100%, ce qui est observé dans leurs densités d'états (DOS) et bandes d'énergie (BS) (voir Figure 3.6).

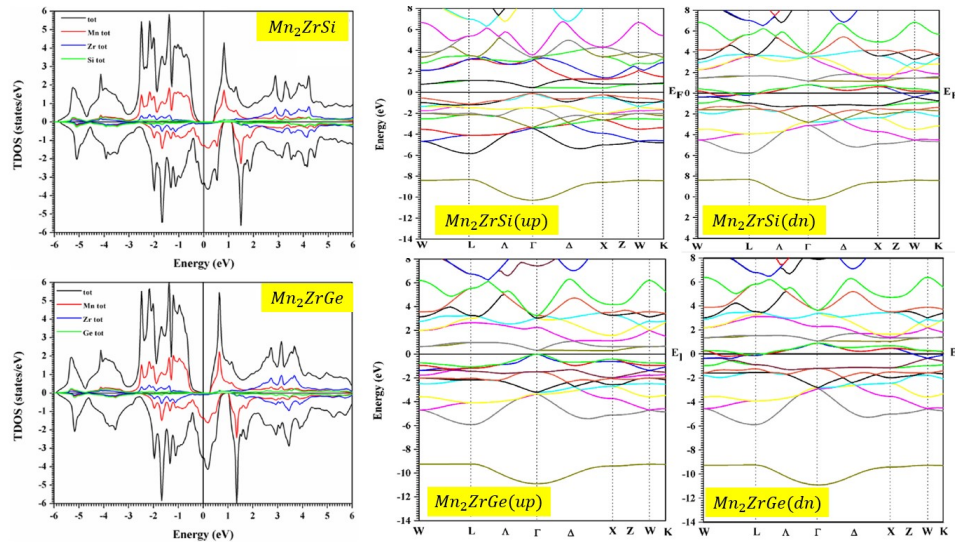


Figure 3.6. – Densité d'états totale et structure de bande d'alliage Heusler Mn_2ZrZ [11].

1.4 Spintronique

La spintronique, ou électronique de spin, utilise les propriétés fondamentales des particules, c'est-à-dire leur spin, pour le traitement de l'information. Elle a diverses applications dans les appareils électroniques et dispose d'un potentiel encore inexploité pour l'avenir.

a- Généralité

La spintronique est également appelée électronique de spin. Elle étudie le rôle du spin intrinsèque de l'électron, ainsi que sa charge électrique et son moment magnétique associés. Cela joue un rôle essentiel dans la physique du solide et dans la conception de dispositifs exploitant les propriétés de spin des particules. Par exemple, dans la technologie de stockage des électrons, le transport et la relaxation du spin dans les métaux et les semi-conducteurs sont étudiés pour mener des recherches fondamentales et développer de nouvelles technologies. Grâce à la spintronique, un prototype de dispositif peut être créé et utilisé comme tête de lecture. La cellule de stockage mémoire est une structure à magnétorésistance géante (GMR), composée de couches alternées non magnétiques et ferromagnétiques. La résistance de l'appareil varie en fonction de l'orientation relative de la magnétisation dans les couches magnétiques, passant d'une configuration parallèle (faible résistance) à une configuration antiparallèle (forte résistance). Cette variation de résistance, appelée magnétorésistance, est utilisée pour détecter les changements de champs magnétiques.

b- Théorie de la spintronique

Le spin d'un électron est son moment cinétique intrinsèque, distinct du moment cinétique de l'électron dans son mouvement orbital. L'amplitude de la projection du spin de l'électron le long de n'importe quel axe arbitraire est $\frac{1}{2}\hbar$. Cela implique que l'électron se comporte comme un fermion [12]. L'amplitude du moment magnétique associé au spin d'un électron s'exprime comme suit :

$$\mu = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{q\hbar}{m} \quad (3.12)$$

avec μ le moment magnétique, q la charge, m la masse d'électron, et $\hbar$ la constante de Planck.

Les dispositifs spintronique offrent plusieurs avantages : une vitesse plus élevée, une dissipation thermique ultra-faible et une non-volatilité, ce qui en fait des candidats idéaux pour l'électronique du futur. Certaines applications de la spintronique (voir Figure 3.8) sont présentées ci-dessous : *

- Les dispositifs spintronique sont utilisés dans le domaine du stockage de masse.

- La spintronique est également employée dans le domaine médical, notamment pour la détection du cancer.

- De manière générale, la technologie spintronique est prometteuse pour l'électronique numérique.

Le choix des matériaux pour la spintronique dépend de l'application spécifiquement et

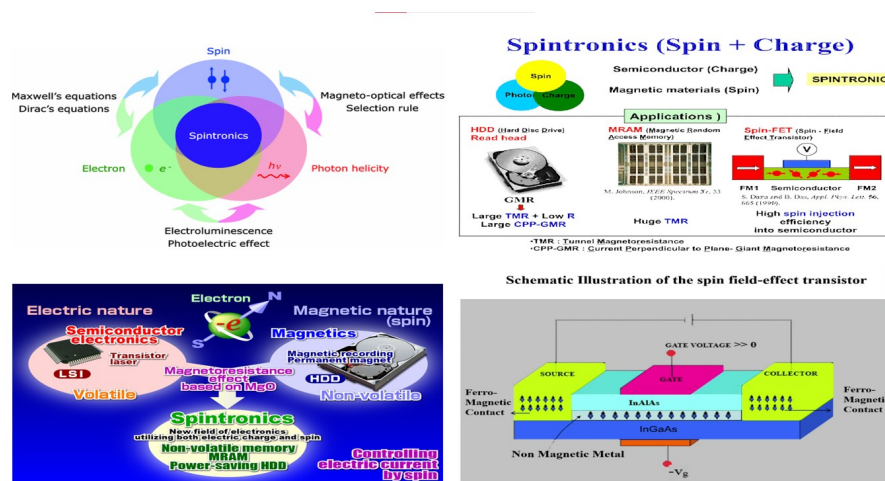


Figure 3.7. – Les applications de spintronique [13].

des propriétés souhaitées du dispositif. Les matériaux bidimensionnels (2D), tels que le graphène et les dichalcogénures de métaux de transition, ont également été étudiés pour leurs propriétés distinctives liées au spin. Il reste encore des défis à relever avant que les dispositifs spintronique 2D basés sur ces matériaux puissent être appliqués en pratique. Les jonctions tunnel magnétiques (MTJ) sont des dispositifs spintronique prototypiques. Elles sont constituées de trois couches : un métal ferromagnétique, un isolant et un autre métal ferromagnétique. L'isolant n'a qu'une épaisseur de quelques nanomètres, ce qui est suffisamment fin pour permettre le passage des électrons d'une électrode métallique à l'autre. Lorsque les magnétisations des couches ferromagnétiques sont alignées, le courant tunnel est important et la résistance du dispositif est faible. En revanche, lorsque les magnétisations des couches ferromagnétiques sont anti-alignées, le courant tunnel est faible et la résistance du dispositif est élevée. Cette variation de résistance permet leur

utilisation dans les têtes de lecture des disques durs magnétiques.

Les alliages Heusler sont des phases intermétalliques. Ces matériaux sont des demi-métaux : une seule bande de spin traverse le niveau de Fermi, ce qui rend le courant, en principe, polarisé à 100% en spin. Cela ouvre la possibilité de concevoir des dispositifs avec des rapports de magnétorésistance extrêmement élevés. L'alliage Heusler particulier qui a déjà été étudié est Co_2MnSi , intégré dans des MTJ avec une barrière tunnel en MgO. Les performances du dispositif à base de Co_2MnSi dépendent de la terminaison de l'interface avec le MgO. Seule la terminaison MnMn/O préserve une polarisation de spin à 100% dans le courant tunnel. Une interface CoCo/O conduit à un effet tunnel polarisé en spin à 50%, tandis que MnSi/O perd complètement la polarisation de spin du courant tunnel. À partir d'images STEM à contraste Z, nous avons présenté pour la première fois des dispositifs dotés d'une terminaison MnMn/O. Apprendre à contrôler cette interface via le traitement sera essentiel pour les futurs dispositifs (voir Figure 3.9(a, b)).

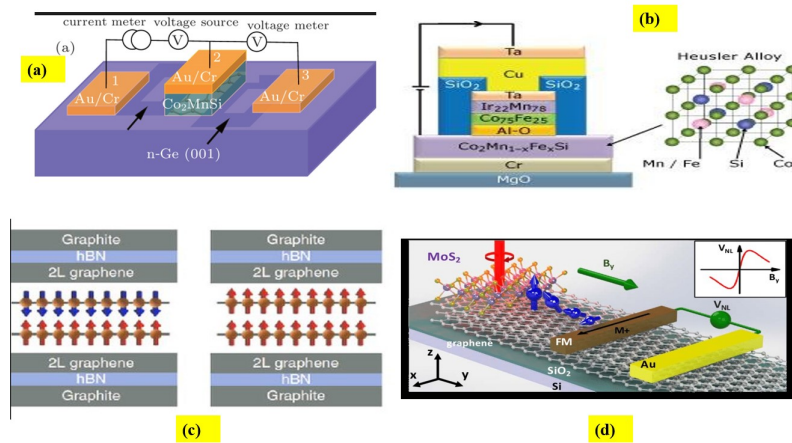


Figure 3.8. – Les applications des alliages Heusler et les matériaux 2D dans le domaine de la spintronique [13].

2 Propriétés optiques

L'optique est une branche de la physique qui étudie le comportement et les propriétés de la lumière, ainsi que ses interactions avec la matière et les instruments utilisés pour la détecter. De manière simple, elle permet de décrire le comportement de la lumière visible, de la lumière infrarouge et de l'ultraviolet. L'optique des rayons est également appelée optique géométrique. C'est une branche de la science qui décrit la propagation de la lumière en termes de rayons.

2.1.1 Optique physique

L'optique physique, ou optique ondulatoire, est la branche de l'optique qui étudie les interférences, la diffraction, la polarisation et d'autres phénomènes pour lesquels l'approximation des rayons de l'optique géométrique n'est pas valable.

* Interférences

En physique, l'interférence est un phénomène dans lequel deux ondes cohérentes se combinent en additionnant leurs amplitudes ou leurs déplacements, en tenant compte de leur différence de phase. L'onde résultante peut avoir une intensité plus grande (interférence constructive) ou une amplitude plus faible (interférence destructive), selon que les deux ondes sont respectivement en phase ou en opposition de phase. Voir figure 3.10. Les effets d'interférence peuvent être observés avec tous les types d'ondes, par exemple les ondes lumineuses, radio, acoustiques, les ondes de surface, les ondes de gravité ou les ondes de matière, ainsi que dans les haut-parleurs sous forme d'ondes électriques.

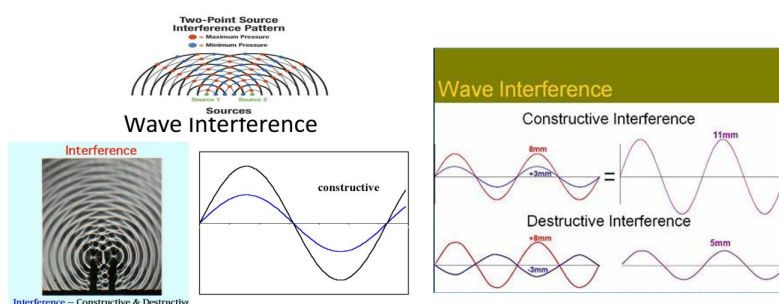


Figure 3.9. – L'interférence des ondes

* Diffraction

La diffraction est le comportement des ondes lorsqu'elles rencontrent un obstacle ou une ouverture. Ce phénomène se produit également lorsqu'une onde lumineuse traverse un milieu dont l'indice de réfraction varie, ou lorsqu'une onde sonore traverse un milieu dont l'impédance acoustique change. De plus, la mécanique quantique démontre que la matière possède des propriétés ondulatoires et subit donc une diffraction, phénomène mesurable à l'échelle subatomique et moléculaire.

⇒ Diffraction des rayons X : Théorie

La diffraction des rayons X est un terme générique désignant les phénomènes associés aux changements de direction des faisceaux de rayons X dus aux interactions avec les électrons entourant les atomes. Une compréhension intuitive de ce phénomène peut être obtenue

à partir du modèle de diffraction de Bragg. Dans ce modèle, une réflexion donnée est associée à un ensemble de feuillets uniformément espacés traversant le cristal et passant généralement par les centres des atomes du réseau cristallin. L'orientation d'un ensemble particulier de feuillets est identifiée par ses trois indices de Miller (h, k, l) , et leur espacement est noté d (voir figure 3.10). William Lawrence Bragg a proposé un modèle dans lequel les rayons X incidents sont diffusés de manière spéculaire, à la manière d'un miroir, depuis chaque plan. Selon cette hypothèse, les rayons X diffusés par des plans adjacents se combinent de manière constructive (interférence constructive) lorsque l'angle θ entre le plan et le rayon X entraîne une différence de trajet égale à un multiple entier n de la longueur d'onde λ des rayons X.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.13)$$

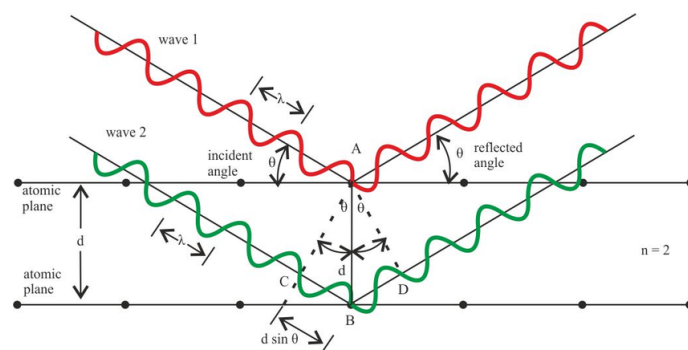


Figure 3.10. – Diffraction des rayons X

2.1.2 Optique quantique

L'optique quantique est une branche de la physique atomique qui étudie la manière dont les quanta individuels de lumière, appelés photons, interagissent avec les atomes et les molécules. Elle englobe l'étude des propriétés spécifiques des photons. Les photons ont été utilisés pour tester de nombreuses prédictions contre-intuitives de la mécanique quantique, telles que l'intrication et la téléportation. Ils constituent également une ressource précieuse pour le traitement de l'information quantique et jouent un rôle fondamental dans l'effet photoélectrique ainsi que dans le fonctionnement des panneaux solaires. C'est cette théorie qui a permis la fabrication des lasers. Selon la théorie quantique, la lumière peut être considérée non seulement comme une onde électromagnétique, mais aussi comme un flux de particules appelées photons, qui se déplacent à la vitesse de la lumière dans le vide.

Ces particules ne doivent pas être assimilées à des boules de billard classiques, mais sont décrites en mécanique quantique par une fonction d'onde étalée sur une région donnée. Chaque photon transporte un quantum d'énergie, égal à hf où h est la constante de Planck et f la fréquence de la lumière. L'énergie d'un photon correspond exactement à la transition entre des niveaux d'énergie discrets dans un atome (ou un autre système) qui l'a émis. L'explication d'Einstein sur l'émission spontanée a également prédit l'existence de l'émission stimulée, principe fondamental du laser. Toutefois, l'invention du maser (et du laser) plusieurs années plus tard a nécessité une méthode permettant de produire une inversion de population.

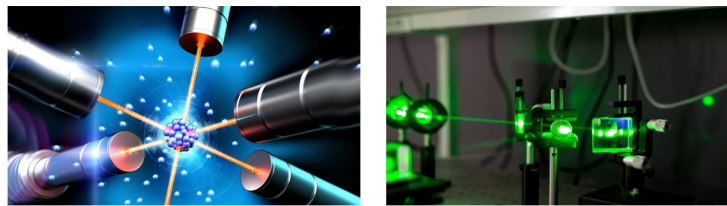


Figure 3.11. – Optique quantique

2.1.3 Transition optique

Trois types de transitions optiques (voir figure 3.12) peuvent se produire entre les bandes de valence et de conduction. En physique des semi-conducteurs, il est souvent pratique de décrire l'absence d'un électron dans la bande de valence comme une particule chargée positivement, appelée trou. Si un photon pénètre dans le matériau avec une énergie E_{ph} supérieure à celle de la bande interdite E_g un électron peut alors être excité de la bande de valence vers la bande de conduction après absorption du photon. Ce processus est appelé **absorption optique**. Après absorption, un électron excité est présent dans la bande de conduction, tandis qu'un trou excité apparaît dans la bande de valence. En d'autres termes, une paire électron-trou a été créée. **L'émission spontanée** se produit lorsqu'un électron présent dans la bande de conduction se recombine spontanément avec un trou situé dans la bande de valence, annihilant ainsi la paire électron-trou et générant un photon. **L'émission stimulée**, quant à elle, est le processus optique le plus complexe. Elle implique l'interaction d'un photon avec un électron dans la bande de conduction et un trou dans la bande de valence, entraînant leur recombinaison et la création d'un second photon d'énergie et de phase identiques à celles du photon incident, ce qui double le

nombre de photons identiques. Les transitions optiques ne se produisent pas efficacement dans certains matériaux semi-conducteurs. Lors de la conception de dispositifs optoélectroniques, tels que les lasers, il est généralement souhaitable d'utiliser un matériau optique où ces transitions sont favorisées [111].

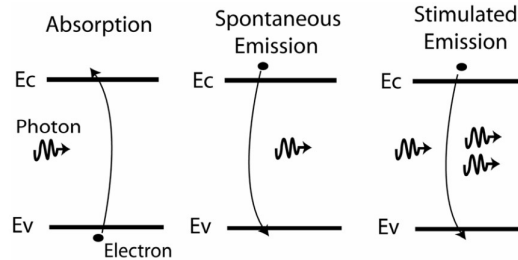


Figure 3.12. – Transition optique [111]

2.1.4 Paramètres optiques

La polarisation diélectrique se produit lorsque les charges positives se déplacent dans la direction du champ électrique, tandis que les charges négatives se déplacent en sens opposé. Ce phénomène génère un champ électrique interne au sein même du diélectrique, ce qui réduit le champ électrique global.

⇒ Fonction diélectrique :

La fonction diélectrique est à la base du calcul des propriétés optiques linéaires, qui étudient les interactions entre la lumière et la matière. Elle est une quantité complexe qui caractérise la réponse d'un matériau à un champ électromagnétique externe. Elle est souvent notée ε et s'exprime :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (3.14)$$

où ε_1 est la partie réelle de la fonction diélectrique et ε_2 est la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Sur la base de ε , on peut déduire des grandeurs optiques linéaires incluant.

* Partie réelle ε_1 :

La partie réelle de la fonction diélectrique représente le degré auquel un matériau peut être polarisé par un champ électrique externe. C'est-à-dire que lorsqu'une onde électromagnétique interagit avec un matériau, elle provoque un déplacement des charges qu'il

contient, entraînant une polarisation. Cette polarisation affecte la propagation de l'onde. Des valeurs élevées de ε_1 correspondent à de forts effets de polarisation.

*** Partie imaginaire ε_2 :**

La partie imaginaire de la fonction diélectrique, souvent notée ε_2 , représente l'absorption du rayonnement électromagnétique par le matériau. Elle est directement liée à la dissipation de l'énergie de l'onde électromagnétique sous forme de chaleur ou d'autres formes d'énergie lors de l'interaction avec le matériau. Lorsqu'une onde lumineuse pénètre dans un matériau, la partie réelle de la fonction diélectrique (ε_1) est associée à la capacité du matériau à stocker l'énergie, tandis que la partie imaginaire (ε_2) est liée à la dissipation de cette énergie, c'est-à-dire à l'absorption. Une valeur élevée de ε_2 signifie que le matériau est très absorbant, ce qui entraîne une réduction significative de l'intensité lumineuse qui traverse le matériau, un phénomène qui peut être crucial dans des applications comme les filtres optiques, les matériaux absorbants, ou dans le domaine des lasers. Cela joue aussi un rôle fondamental dans des domaines comme l'optique non linéaire, la photonique, et même dans la conception de matériaux pour la conversion d'énergie.

$\Rightarrow$ L'indice de réfraction :

L'indice de réfraction d'un milieu optique est un nombre sans dimension qui indique la capacité de courbure de la lumière dans ce milieu. Il détermine également la quantité de lumière réfléchiée lorsqu'elle atteint l'interface. L'indice de réfraction $\eta(\omega)$, qui dépend de la longueur d'onde ω , et de l'énergie de mesure, est défini par la relation suivante [10] :

$$\eta(\omega) = \sqrt{0,5 \times \left(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1^2 \right)} \quad (3.15)$$

$\Rightarrow$ L'indice d'extinction :

Le coefficient d'extinction $\chi(\omega)$, qui caractérise l'intensité de l'interaction dans un phénomène de diffusion, fournit des informations sur les mesures d'absorption de la lumière dans un milieu. Les spectres de $\chi(\omega)$ s'expriment comme suit [10] :

$$\chi(\omega) = \sqrt{0,5 \times \left(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1^2 \right)} \quad (3.16)$$

⇒ Coefficient d'absorption :

Il s'agit d'une propriété d'un matériau qui quantifie la quantité de lumière d'une longueur d'onde particulière absorbée par unité de distance lorsque la lumière traverse le matériau. Il est souvent désigné par la lettre $((\alpha))$, généralement exprimée en unités (cm^{-1}) , et peut varier en fonction de la longueur d'onde de la lumière ainsi que du matériau lui-même. Le coefficient d'absorption est une mesure de la capacité d'un matériau à absorber la lumière et est utilisé dans divers domaines, notamment l'optoélectronique. Dans un matériau à faible coefficient d'absorption, la lumière n'est que faiblement absorbée, rendant le matériau transparent à cette longueur d'onde. Le coefficient d'absorption dépend du matériau ainsi que de la longueur d'onde de la lumière absorbée. Les matériaux semi-conducteurs présentent un coefficient d'absorption très marqué, car pour les énergies inférieures à la bande interdite, il n'est pas possible d'exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, ce qui entraîne une absence d'absorption de la lumière à ces énergies. Il est défini par la relation suivante [112] :

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} \times \sqrt{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1} \quad (3.17)$$

⇒ La fonction de perte d'énergie :

La fonction de perte d'énergie (ELF) représente la probabilité qu'un électron incident perde de l'énergie et transfère une impulsion par unité de longueur de trajet parcouru dans un solide. L'ELF est directement liée à la fonction diélectrique, et de nombreuses propriétés diélectriques des matériaux peuvent donc être extraites de la détermination de l'ELF. Malheureusement, les données expérimentales concernant l'ELF ne sont pas toujours disponibles, car elles sont difficiles à obtenir expérimentalement. L'ELF fournit des informations précieuses sur la manière dont les électrons interagissent avec la matière, ce qui en fait un concept fondamental en physique du solide et en science des matériaux. Ainsi, la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$, qui est un paramètre important décrivant la perte d'énergie d'un électron rapide traversant un matériau, est donnée par la relation suivante [182] :

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \quad (3.18)$$

⇒ Réflectivité :

la réflectivité $R(\omega)$ définie comme le rapport de la puissance l'incidente sur la puissance réfléchie est également estimée à l'aide de cette formule [112] :

$$R(\omega) = \frac{(\eta - 1)^2 + \chi^2}{(\eta + 1)^2 + \chi^2} \quad (3.19)$$

⇒ Conductivité optique :

La conductivité optique $\sigma(\omega)$ décrit la capacité d'un matériau à conduire l'électricité lorsqu'il est exposé à la lumière. Elle est étroitement liée à la fonction diélectrique, qui généralise la constante diélectrique à des fréquences arbitraires. Elle fournit des informations sur les différentes transitions interbandes (de la bande de valence à la bande de conduction) pour tous les matériaux via l'absorption de l'énergie des photons incidents, définie par la relation suivante :

$$\sigma(\omega) = - \left(\frac{i\omega}{4\pi} \right) \varepsilon(\omega) \quad (3.20)$$

2.1 Propriétés optiques des matériaux bidimensionnels

Les matériaux bidimensionnels ont des propriétés optiques uniques, distinctes de leurs homologues en vrac (bulk). Ces propriétés permettent la manipulation de la lumière, offrant de nouvelles technologies pour les dispositifs optoélectroniques multifonctionnels hautement intégrés. Par exemple, de nombreuses propriétés optiques remarquables ont été révélées dans les matériaux bidimensionnels, notamment une absorption universelle, quelle que soit la longueur d'onde, une réflexion excitonique proche de l'unité, un rendement quantique de photoluminescence (PL) élevé, l'émission d'un photon unique, des plasmas de type Dirac, etc. Le graphène, en particulier, suscite beaucoup d'intérêt en raison de ses propriétés structurelles et électroniques exceptionnelles, ainsi que de ses applications prometteuses en nanotechnologie. Il se caractérise par une absorption de 2,3 % dans le spectre de la lumière blanche et une excellente transmission optique (97 %) dans la plage de la lumière visible. Voir la figure (3.13), qui présentent les propriétés optiques de certains matériaux 2D ayant des structures planes. En conclusion, la majorité des matériaux 2D sont transparents dans la région infrarouge, présentant une absorption maximale pouvant

atteindre $1,09 \times 10^5/cm$ pour le MoS2. Ainsi, les matériaux 2D semi-conducteurs sont les meilleurs candidats pour les applications optoélectroniques et photovoltaïques.

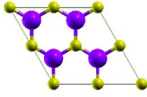
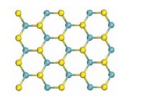
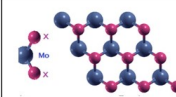
	XC(X=Sn,Si,Ge) [217]	WS2 [218]	MoX2(X=S,Se,Te) [219]
Structure/Semi Conducteur			
ϵ_{1max}(maximal Polarisation)	☐ SnC et SiC: Domaine visible ☐ GeC: IR	Domaine Visible	Domaine Visible
Absorption maximale	☐ Transparent dans IR ☐ Absorbe la lumière dans domaine visible ☐ $\alpha(\omega)_{max}$:UV	☐ Transparent dans IR ☐ Absorbe la lumière dans domaine visible ☐ $\alpha(\omega)_{max}$:UV	☐ Transparent dans IR ☐ Absorbe la lumière dans domaine visible ☐ $\alpha(\omega)_{max}$:UV
Réflectivité	$R(\omega)_{max}$: UV pour GeC Visible, SnC et SiC	$R(\omega)_{max}$: Visible	$R(\omega)_{max}$:UV
Application	☐ Optoélectronique ☐ Cellule solaire	☐ LEDs, cellule solaire ☐ Optoélectronique	☐ Optoélectronique ☐ Cellule solaire

Figure 3.13. – Les différentes paramètres optiques des matériaux bidimensionnels.

Exemple d'étude des propriétés optique de GeC et SiC

Il est évident que les composés SiC et GeC sont des semi-conducteurs et possèdent une réflectivité $R(\omega)$ qui ne s'approche pas de l'unité lorsque l'énergie tend vers zéro. Cependant, une valeur maximale de 57,3 % est observée dans la région visible proche de l'UV pour le SiC, tandis que 54,6 % est atteinte dans la région UV pour le GeC. Par conséquent, le SiC et le GeC peuvent être utilisés comme matériaux transparents dans l'industrie optoélectronique, respectivement dans la plage de 0 à 2 eV et au-delà de 10 eV, à l'instar du graphène [10]. Les valeurs maximales des paramètres optiques trouvées pour le SiC et le GeC sont présentées dans le tableau (3.2) ainsi que dans la figure (3.14), qui illustre la variation de ces paramètres en fonction de l'énergie. Ainsi, le SiC présente une valeur maximale de ϵ_2 supérieure à celle du GeC dans la région visible.

Table 3.2. – Tableau 3.2 : Les différentes paramètres optiques de GeC,SiC [10]

Paramètre optique	GeC	SiC
$\epsilon_1(0)$	3,56	2,06
$\epsilon_2(\omega)_{max}$	~ 10	$\sim 13,5$
$\eta(0)$	1,88	1,43
$\chi(\omega)_{max}$	$\sim 2,25$	$\sim 2,6$
ELF	$\sim 2,9$	$\sim 5,4$
$R(\omega)$	54,6%	57,3%

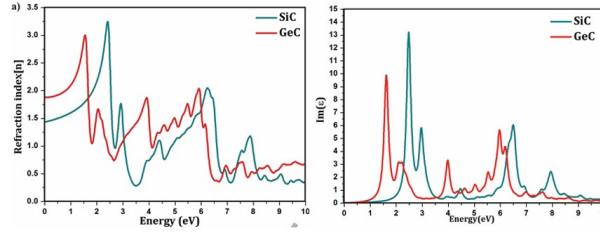


Figure 3.14. – La partie imaginaire de la fonction diélectrique, indice de réfraction des feuilles de GeC et SiC .

2.2 Propriétés optiques des alliages Heusler

Les alliages Heusler sont largement utilisés dans les dispositifs optoélectroniques, tels que les détecteurs photovoltaïques et les diodes électroluminescentes. Dans la recherche de nouveaux matériaux caractérisés par des propriétés optiques et électroniques améliorées, les alliages Heusler jouent un rôle clé en raison de leur large bande interdite. Parmi les composés semi-conducteurs Heusler, les matériaux à base de lithium (Li) ont attiré beaucoup d'attention en raison de leur utilisation potentielle dans les applications optiques et photoniques linéaires, grâce à l'absorption des photons par transition interbande. De plus, ces alliages Heusler à base de Li sont considérés comme des semi-conducteurs prometteurs pour les dispositifs électroniques de puissance à haut rendement. Les alliages Heusler à base de Ru_2 et Co_2 [113, 114] absorbent peu la lumière dans la région infrarouge (IR) et sont donc transparents. Par ailleurs, le calcul des paramètres optiques des alliages Co_2TiZ montre une meilleure réponse en termes de conductivité optique, de la région visible à la région proche ultraviolette. Ces alliages peuvent ainsi être utilisés dans les dispositifs de commutation de lumière ultrarapide [114]. Les alliages Heusler à base de Mn_2 se caractérisent par une bonne absorption dans la région UV et absorbent également la lumière dans la région visible, ce qui en fait l'un des meilleurs candidats pour la fabrication de cellules solaires. Ainsi, en raison de leur comportement distinctif dans diverses régions du spectre électromagnétique (notamment le visible et l'UV), les alliages Heusler présentent un grand potentiel pour être utilisés dans une large variété de dispositifs optiques (voir figure 3.16).

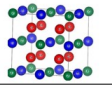
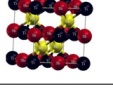
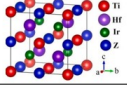
	Alliage Heusler complet X ₂ YZ	Alliage demi Heusler XYZ	Alliage Heusler quaternaire XX'YZ
Structure/Semi Conducteur			
ϵ_{1max} (maximal Polarisation)	☐ Dans domaine IR	Domaine IR/qlq AH dans visible	Domaine IR
Absorption maximale	☐ Transparent dans IR ☐ $\alpha(\omega)_{max}$:UV ☐ Absorbe la lumière dans domaine visible	☐ Transparent dans IR ☐ Absorbe la lumière dans domaine visible ☐ $\alpha(\omega)_{max}$:UV	☐ Transparent dans IR ☐ Absorbe la lumière dans domaine visible ☐ $\alpha(\omega)_{max}$:UV
Réflectivité	$R(\omega)_{max}$:UV Sauf qlq alliage : IR (Mn ₂ ZrSi[215])	$R(\omega)_{max}$: UV/IR	$R(\omega)_{max}$:UV/IR
Application	☐ Optoélectronique ☐ Cellule solaire	☐ Optoélectronique ☐ Cellule solaire	☐ Optoélectronique ☐ Cellule solaire

Figure 3.15. – Les paramètres optiques des alliages Heusler.

Exemple d'étude des propriétés optiques d'alliage Heusler complet Ru_2CrAl

Les résultats de l'étude des propriétés optoélectroniques et magnétiques de l'alliage Heusler complet Ru_2CrAl avec et sans couplage spin-orbite (SOC), ont révélé que Ru_2CrAl est un demi-métal ferromagnétique, sans avec couplage spin orbite. Il se caractérise par de bonnes propriétés optiques. La variation de la partie réelle de la fonction diélectrique, de l'absorption et de la réflectivité, avec et sans SOC, est présentée dans la figure 3.17. La valeur maximale de ϵ_1 , observée dans l'infrarouge (IR), correspond à une polarisation maximale de la lumière. Pour l'absorption $\alpha(\omega)$, la valeur maximale du composé dans le domaine UV indique qu'il est opaque dans cette région. La réflectivité maximale observée dans la région UV est d'environ 76 % sans SOC et 87 % avec SOC. On remarque ainsi que le SOC améliore les propriétés optiques de ce composé. En conclusion, Ru_2CrAl peut être utilisé dans la fabrication de dispositifs optiques [113].

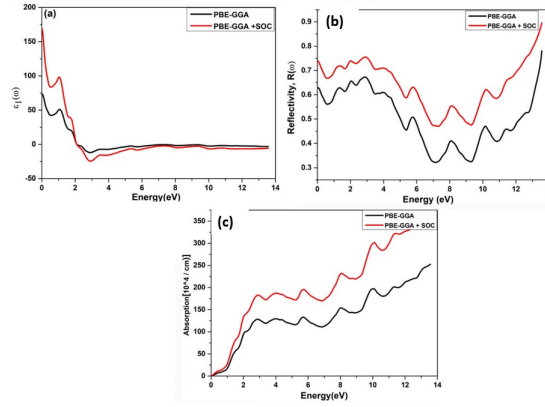


Figure 3.16. – Les paramètres optiques d’alliages Heusler complet Ru_2CrAl .

2.3 Dispositifs optiques

Il est théoriquement prévu que les alliages Heusler deviennent des demi-métaux à température ambiante (RT). L’utilisation de ces alliages présente plusieurs avantages, notamment une bonne adaptation du réseau avec les principaux substrats, une température de Curie élevée (supérieure à RT) et une contrôlabilité intermétallique de la densité de spin des états au niveau de l’énergie de Fermi. Les alliages Heusler sont classés en alliages demi-Heusler et alliages Heusler complets, en fonction de leurs structures cristallines, chacun étant étudié à la fois expérimentalement et théoriquement. Leurs propriétés fondamentales, en particulier celles des alliages Heusler ferromagnétiques, sont décrites. L’utilisation de ces alliages ferromagnétiques dans des dispositifs spintroniques, en particulier ceux qui sont demi-métalliques (half-metallic), permet d’obtenir une injection efficace de spin dans un matériau non magnétique ainsi qu’une grande magnétorésistance. Leur rôle dans la fabrication des monochromateurs est également discuté. L’ordre atomique dans les films d’alliages Heusler est indirectement mesuré par la dépendance en température de la résistivité électrique. De plus, les configurations antiferromagnétiques sont directement observées par dichroïsme linéaire magnétique des rayons X et par réflexion des neutrons polarisés (voir figure 3.14). L’une des perspectives les plus prometteuses des matériaux 2D est la possibilité de concevoir presque tous les composants nécessaires aux dispositifs sur une même puce, ouvrant ainsi la voie à des applications électroniques et photoniques intégrées, telles que les lasers, les modulateurs et les photodétecteurs. En effet, les matériaux 2D constituent un excellent outil pour l’électronique post-silicium en raison de leurs propriétés uniques, de leur mise à l’échelle flexible de la longueur des canaux, de la réduction des dimensions des dispositifs et de la possibilité de créer des circuits

presque au niveau atomique (voir figure 3.14).

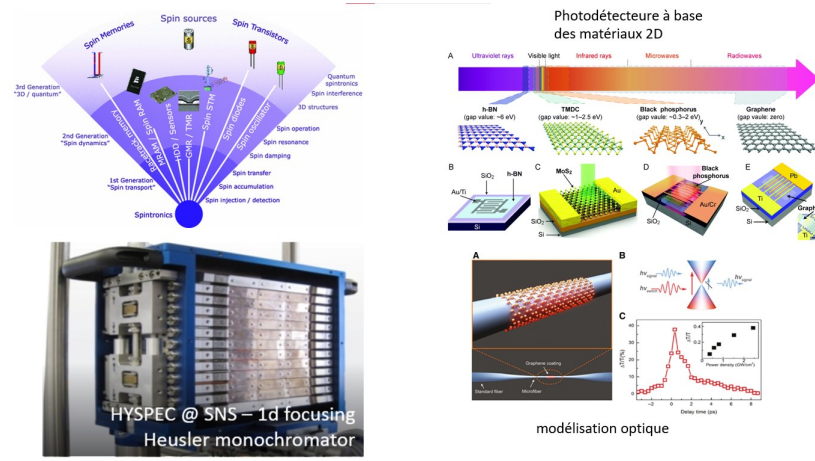


Figure 3.17. – Les différents types des applications des alliages Heusler et des matériaux bidimensionnels [10, 11].

3 Propriétés transport

3.1 Équations de transport de Boltzmann semi classique (BTE)

L'équation de transport de Boltzmann semi-classique (BTE) constitue la base des calculs théoriques des propriétés thermoélectriques, aussi bien pour les électrons que pour les phonons. Elle représente le formalisme théorique le plus couramment utilisé pour l'étude des matériaux thermoélectriques. La BTE est essentiellement une équation qui décrit l'évolution de la fonction de distribution des particules dans les espaces de position et de vitesse (ou impulsion). Ces particules obéissent aux lois du mouvement de Newton, et leurs positions ainsi que leurs vitesses sont généralement considérées en trois dimensions, sauf dans le cas des matériaux de faible dimensionnalité. Ainsi, la BTE devient un problème à six dimensions : trois dimensions pour les vitesses et trois pour les positions. Dans les études thermoélectriques classiques, la structure électronique d'un matériau est généralement déterminée à l'aide de calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). De manière imagée, le mouvement des particules peut être décrit dans un espace à six dimensions, où trois coordonnées représentent la position et les trois autres la vitesse des particules, comme l'illustre la figure 3.19. D'un point de vue collectif, on peut définir la fonction de distribution $f(x, v, t)$, qui décrit la répartition des particules

en fonction de leur position et de leur vitesse. Plus précisément, cette fonction indique combien d'électrons situés en un point x_i à l'instant t possèdent une vitesse v_i . Une fois cette fonction connue, le courant peut être calculé en multipliant la charge unitaire de chaque électron par sa vitesse, puis en effectuant la somme sur l'ensemble des particules.

$$J = \frac{1}{L} \sum_{v_x} (-q) v_x f(v_x) \quad (3.21)$$

La fonction de distribution évolue généralement au cours du temps sous l'effet d'une force motrice F , comme l'application d'une différence de potentiel ou d'une différence de température. Des processus dissipatifs et aléatoires (tels que la diffusion) sont également présents et tendent à ramener la distribution à l'équilibre, c'est-à-dire à l'état atteint après la suppression de la force motrice appliquée. L'évolution temporelle de la fonction de distribution résulte directement des attributs temporels précédents : la nouvelle position des particules est obtenue en ajoutant la distance parcourue à leur ancienne position, et leur nouvelle vitesse est déterminée en ajoutant le changement de vitesse à leur ancienne vitesse, selon la relation suivante :

$$f(x, v, t + \Delta t) = f(x - v\Delta t, v - \frac{F}{m}\Delta t, t) \quad (3.22)$$

F représente la force appliquée sur les particules (dans ce cas, nous considérerons les électrons, mais l'équation de Boltzmann des transports BTE s'applique en général aux particules massiques, aux phonons, etc.). m désigne la masse des particules, qui correspond à la masse effective dans le cas des électrons. Pour de petits pas de temps, en utilisant le développement en série de Taylor et la règle de la chaîne, nous pouvons exprimer la fonction de distribution sous la forme :

$$\begin{aligned} f(x, v, t + \Delta t) &= f(x, v, t) + \frac{\partial f}{\partial t} \Delta t \\ &= f(x, v, t) + \left(\frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial t} \right) \Delta t \\ &= f(x, v, t) + \left(\frac{\partial f}{\partial x} (-v) + \frac{\partial f}{\partial v} \left(-\frac{F}{m} \right) \right) \Delta t \end{aligned} \quad (3.23)$$

En plaçant tout sur le côté gauche, nous atteignons ce que l'on appelle le BTE sans collision :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \nabla_r f + \frac{F}{m} \nabla_v f = 0 \quad (3.24)$$

Les deuxième et troisième termes de l'équation ci-dessus font respectivement référence aux processus de diffusion et de dérive. Cependant, les porteurs interagissent avec l'environnement et se dispersent. Si une excitation est appliquée sur le système puis supprimée, le système reviendra à l'équilibre dans un certain temps, appelé temps de relaxation. Ainsi, le BTE doit être modifié pour inclure ce que l'on appelle « l'opérateur de diffusion », généralement désigné par S_{op} .

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \nabla_r f - q E_{field} \nabla_p f = \frac{\partial f}{\partial t} |_{collisions} = S_{op} \cdot f = -\frac{f - f_0}{\tau_s} \quad (3.25)$$

Remarquons que nous avons remplacé la dérivée par rapport à la vitesse par la dérivée par rapport à la quantité de mouvement, ce qui élimine la masse des particules de l'équation. De plus, nous avons remplacé la force exercée sur les particules par le champ électrique $-qE_{field}$, qui est la force pertinente pour les particules chargées. L'utilisation de la quantité de mouvement du porteur est une notation couramment employée dans la littérature. Toutefois, comme nous le verrons plus tard, après la dérivation de l'équation de Boltzmann des transports (BTE), nous reviendrons aux vitesses, une approche plus pratique pour calculer les propriétés de transport des matériaux thermoélectriques à structure de bande complexe. Le terme $\frac{\partial f}{\partial t} |_{collisions} = -\frac{f-f_0}{\tau_s}$ correspond à une approximation couramment utilisée pour l'opérateur de diffusion. Il indique que la vitesse à laquelle la fonction de distribution revient à son état d'équilibre dépend de son écart par rapport à l'équilibre et d'une constante de temps caractéristique, appelée temps de relaxation de la diffusion. Ce comportement est similaire à celui d'autres processus physiques tendant à revenir à l'équilibre sur un temps caractéristique, comme la génération-recombinaison (R-G) affectant la concentration des porteurs minoritaires : $dn/dt = -\Delta n/\tau$ ([115]). La solution de cette équation est $\Delta n(t) = \Delta n(0)e^{-\frac{t}{\tau}}$, où $\Delta n(0)$ est la concentration initiale au moment où l'excitation est supprimée. Cette valeur constitue la condition limite. Nous supposons que le temps de relaxation τ_s est identique à celui utilisé dans l'expression la plus simple de l'opérateur de collision, ce qui correspond à l'approximation du temps de relaxation. Les détails de la définition de τ_s seront présentés ci-dessous. En supposant un état stationnaire $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$, et un système long et uniforme, de sorte qu'il n'existe pas de variations locales de la concentration de porteurs ($\nabla_r n = 0$), nous négligeons tout processus de diffusion. Dans ces conditions, le BTE se simplifie en :

$$f \simeq f_0 + q\tau_s E_{field} \nabla_p f \quad (3.26)$$

Le résultat de l'équation (3.35) est important : il indique essentiellement que la nouvelle distribution décrivant le système après l'application d'un champ électrique est identique à l'ancienne distribution f_0 , à laquelle s'ajoute un terme supplémentaire dépendant de la dérivée de la distribution par rapport à la quantité de mouvement. Dans le cas où ce terme est petit situation également appelée réponse linéaire, et où le formalisme est connu sous le nom de transport de Boltzmann linéarisé, nous pouvons utiliser un développement en série de Taylor vers l'arrière, donnant la relation :

$$f(p_x) = f_0(p_x + q\tau_s E_{field}) \quad (3.27)$$

Cela indique encore une fois, comme précédemment, que la nouvelle fonction de distribu-

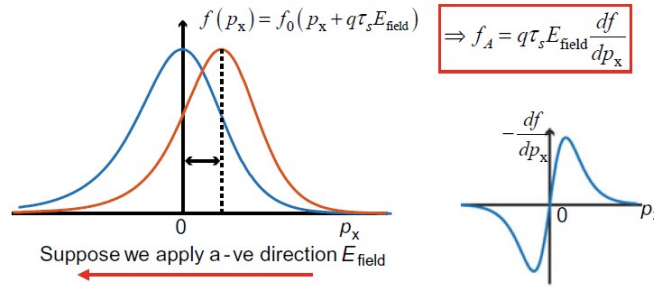


Figure 3.18. – a-La fonction de distribution d'équilibre (ligne bleue) et la fonction de distribution « déplacée » après l'application d'un champ électrique (ligne orange). b- La dérivée de la fonction de distribution par rapport à la quantité de mouvement, indiquant un excédent de porteur avec de quantité de mouvement positive et un déficit de porteur avec une quantité de mouvement négative [116].

tion (du moment dans le système) est l'ancienne, décalée d'un (petit) terme de moment qui dépend du champ électrique et du temps de relaxation. Cela est décrit de manière imagée sur la figure 3.19. Une fonction de distribution typique a la forme d'une distribution maxwellienne. Dans des conditions d'équilibre, elle contient un nombre égal de porteurs avec un moment positif et négatif, ce qui est indiqué par la symétrie autour de zéro de la ligne bleue sur la figure A-3.19. Lorsque l'argument de la fonction est décalé, la distribution maxwellienne déplacée est indiquée par la ligne rouge, montrant une différence dans le nombre de porteurs ayant un moment positif ou négatif. Ce phénomène se produit lors de l'application d'un champ électrique de sens négatif, entraînant ainsi la circulation d'un courant de déséquilibre. Mathématiquement, puisque la distribution symétrique ne

fournit aucun courant, un simple réarrangement de l'équation (3.35) donne :

$$\begin{aligned} f - f_0 &= f_A \simeq q\tau_s E_{field} \nabla_p f \\ \Rightarrow f_A &= q\tau_s E_{field} \frac{\partial f}{\partial p_x} \end{aligned} \quad (3.28)$$

Cela désigne la partie dite antisymétrique de la fonction de distribution, c'est-à-dire l'écart par rapport aux conditions symétriques. Sa forme est illustrée à la figure 3.19b, qui montre un appauvrissement des porteurs avec des moments (ou des vitesses) négatifs et un excès de porteurs avec des moments (ou des vitesses) positifs. Cela peut être clairement observé si l'on trace la fonction de distribution. Mathématiquement, le flux net $\mathfrak{S}$ est défini comme la somme des distributions symétrique f_S et antisymétrique f_A . Ainsi, le flux est donné par :

$$\begin{aligned} \mathfrak{S} &= \frac{1}{L} \sum_k v_x f = \frac{1}{L} \sum_k v_x f_S + \frac{1}{L} \sum_k v_x f_A \\ &= 0 + \frac{1}{L} \sum_k v_x f_A \\ \Rightarrow \mathfrak{S} &= \frac{1}{L} \sum_k v_x f_A \\ \Rightarrow \mathfrak{S} &= \frac{1}{L} \sum_k v_x q\tau_s E_{field} \frac{\partial f}{\partial p_x} \\ \hookrightarrow \mathfrak{S} &= \frac{1}{L} \sum_k v_x q\tau_s E_{field} \frac{\partial f}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial p_x} \end{aligned} \quad (3.29)$$

D'après expression d'énergie cinétique des particules on peut déduire l'expression de $\frac{\partial E}{\partial p_x}$, l'expression de flux s'écrit comme suit :

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} m v_x^2 \\ \Rightarrow \frac{\partial E}{\partial p_x} &= \frac{\partial \frac{1}{2} m v_x^2}{\partial m v_x} = v_x \\ \Longleftrightarrow \mathfrak{S} &= \frac{1}{L} q\tau_s v_x^2 E_{field} \frac{\partial f}{\partial E} \end{aligned} \quad (3.30)$$

Pour obtenir la densité de courant il suffit de multiplier le flux par la charge électronique $-q$, tel que :

$$J = (-q)\mathfrak{S} = q^2 E_{field} \frac{1}{L} \sum_k \tau_s v_x^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) \quad (3.31)$$

À partir de là, nous remarquons que la sommation de tous les états de l'espace k est équivalente à une intégrale sur la densité d'états (g) en énergie, comme :

$$J = q^2 E_{field} \int_E \tau_s v_x^2 g(-\frac{\partial f}{\partial E}) dE \quad (3.32)$$

D'après la loi d'Ohm $J = \sigma E_{field}$, la conductivité électrique est définie par la relation suivantes :

$$\sigma = q^2 \int_E \tau_s v_x^2 g(-\frac{\partial f}{\partial E}) dE \quad (3.33)$$

Cela désigne la partie dite antisymétrique de la fonction de distribution, c'est-à-dire l'écart par rapport aux conditions symétriques. Sa forme est illustrée à la figure 3.19b, qui montre un appauvrissement des porteurs avec des moments (ou des vitesses) négatifs et un excès de porteurs avec des moments (ou des vitesses) positifs. Cela peut être clairement observé si l'on trace la fonction de distribution. Mathématiquement, le flux net $\mathfrak{S}$ est défini comme la somme des distributions symétrique f_S et antisymétrique f_A . Ainsi, le flux est donné par :

$$\Xi(E) = \tau_s(E) v_x^2(E) g(E) \quad (3.34)$$

Cette quantité est très importante pour comprendre le transport électronique et thermoélectrique dans les matériaux avancés. Notez surtout que toutes les grandeurs qui la définissent, à savoir les temps de relaxation de diffusion (quantité de mouvement), les vitesses issues de la structure de bande et la densité d'états, dépendent toutes de l'énergie. En principe, ces grandeurs dépendent de l'énergie, de la quantité de mouvement et de la bande pour les matériaux à structure de bande complexe. Il est intéressant de commencer par examiner la dépendance énergétique de la fonction de distribution de transport, qui fait partie intégrante des coefficients thermoélectriques. Pour cela, nous faisons quelques hypothèses simples sur la dépendance énergétique des temps de diffusion. En supposant une diffusion isotrope des phonons acoustiques, nous obtenons un taux de diffusion proportionnel à la densité d'états. Ainsi, le temps de relaxation est inversement proportionnel à cette densité. Dans ce cas, la dépendance énergétique du temps de diffusion et celle de la densité d'états s'annulent, de sorte que la fonction de distribution de transport devient proportionnelle au carré de la vitesse issue de la structure de bande. Comme cette vitesse est proportionnelle à $E^{1/2}$, le TDF finit par être linéaire en fonction de l'énergie, avec une pente inversement proportionnelle à la masse effective (conductivité) de la bande considérée : $\Xi(E) \propto \frac{E}{m_C^*}$. Notez que l'hypothèse d'un temps de relaxation constant entraîne une

dépendance énergétique différente du TDF, notamment en 3D, où $TDF \sim E^{3/2}$, ce qui a des conséquences sur la détermination des coefficients thermoélectriques des matériaux complexes [118].

3.2 Coefficients thermoélectriques et facteur de mérite ZT

Ce que nous avons dérivé jusqu'à présent, c'est la conductivité électronique du matériau basée sur la BTE, lorsqu'un champ électrique (issu d'une différence de tension) est appliqué à ses bornes. Pour extraire la puissance thermique (ou le coefficient de Seebeck), il faut déterminer la conductivité dans le cas où un gradient de température est appliqué à travers le matériau, constituant ainsi la force motrice du courant. Dans le cas précédent, l'application d'une différence de potentiel ΔV aux bornes du matériau entraîne une séparation des potentiels électrochimiques des contacts. Du point de vue du transport, cette répartition se traduit par la dérivée de la distribution de Fermi par rapport à l'énergie dans la BTE, df/dE , qui constitue la force motrice du courant et définit la fenêtre énergétique dans laquelle ce dernier est actif. De la même manière, lorsque la force motrice est la différence de température entre les distributions de Fermi des deux contacts, la conductivité correspondante suit une correspondance biunivoque avec l'équation (3.40).

$$\sigma_s = q^2 \int_E \tau_s v_x^2 g \left(-\frac{\partial f}{\partial T} \right) dE \quad (3.35)$$

On peut montrer de manière simple que :

$$\left(-\frac{\partial f}{\partial T} \right) = \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) \left(\frac{E - E_F}{qT} \right) \quad (3.36)$$

Où la charge électronique q est insérée pour convertir les énergies des électrons-volts (eV) en Joules. Lorsque (3.45) est inséré dans (3.44), après quelques simplifications on arrive à :

$$\begin{aligned} \sigma_s &= \frac{q}{T} \int_E \tau_s v_x^2 g (E - E_F) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE \\ \Rightarrow \sigma_s &= \frac{q}{T} \int_E \Xi(E) (E - E_F) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE \end{aligned} \quad (3.37)$$

où $\Xi(E)$ est donné, comme précédemment, par l'équation (3.43). Ainsi, la conductivité, que les forces motrices du courant soient une tension appliquée ou une différence de

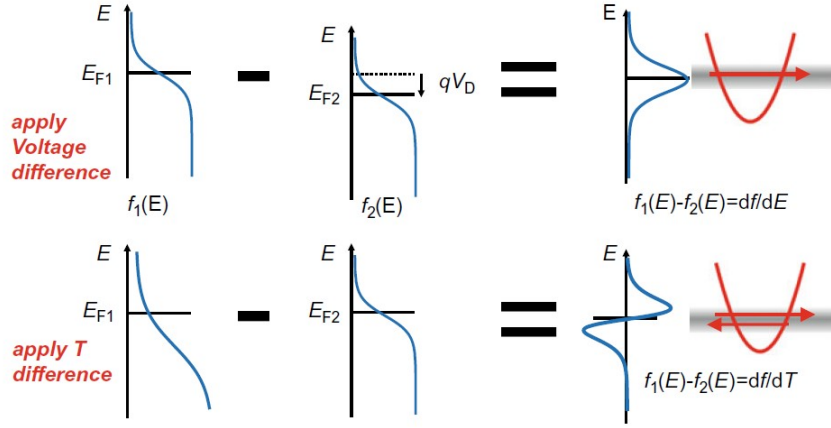


Figure 3.19. – Le changement dans les distributions de Fermi entre les contacts gauche et droit d'un matériau, qui entraîne le courant. Première rangée : le cas d'une différence de tension appliquée. Deuxième rangée : le cas d'une différence de température appliquée [116].

température à travers le matériau, dépend dans les deux cas des dérivées énergétiques de la fonction de distribution (distribution de Fermi) et de la fonction de distribution de transport. Toutefois, dans ce dernier cas, le produit de ces quantités est pondéré par l'énergie. Pour déterminer l'efficacité du matériau thermoélectrique et le facteur de mérite ZT , nous nous tournons vers l'analyse des circuits. Du point de vue du circuit, la densité de courant totale sous l'effet de toutes les forces motrices est la superposition des différentes composantes du courant, comme :

$$I = G\Delta V + G_S\Delta T \quad (3.38)$$

Où la majuscule G fait ici référence à la conductance totale due à l'application d'une différence de potentiel, et G_S à la conductance totale due à l'application d'une différence de température. Celles-ci ne doivent pas être confondues avec la fonction de distribution de transport, qui, dans certains cas de la littérature, est également notée $G(E)$. Dans les configurations expérimentales, la conductivité due à l'application d'un gradient thermique est extraite en mesurant la tension en circuit ouvert V_{OC} . Dans ce cas, le courant en circuit ouvert est par définition nul, et on atteint donc :

$$G_S = -\frac{GV_{OC}}{\Delta T} \Rightarrow -\frac{G_S}{G} = \frac{V_{OC}}{\Delta T} = S \quad (3.39)$$

$$S = -\frac{G_S}{G} = -\frac{I(\Delta T \neq 0)\Delta V}{I(\Delta V \neq 0)\Delta T} \quad (3.40)$$

Où V_{OC} est appelé tension Seebeck et S le coefficient Seebeck, qui correspond simplement au rapport des deux conductances. Concernant la puissance maximale pouvant être extraite du générateur thermoélectrique, celle-ci peut être déterminée par une analyse de circuit simple. Pour maximiser l'extraction de puissance, il est nécessaire que la résistance de charge soit égale à la résistance du matériau thermoélectrique, soit $R_L = R_{TE} = 1/G$. Dans ce cas, la puissance délivrée à la charge (en supposant que la tension se répartit également entre les résistances internes et la résistance de charge) est :

$$\begin{aligned} P_{max-Load} &= \frac{(\frac{V_{OC}}{2})^2}{R_L} = \frac{(\frac{S\Delta T}{2})^2}{\frac{1}{G}} \\ &= \frac{(S\Delta T)^2}{4} G = S^2 G \frac{(T_1 - T_2)^2}{4} \end{aligned} \quad (3.41)$$

Pour déterminer l'efficacité du moteur thermoélectrique, nous devons également prendre en compte la puissance fournie par l'application d'un gradient de température, sous la forme du courant de chaleur J_Q . De la même manière, on suppose une conductance thermique G_K pour le matériau, telle que :

$$I_Q = G_K \Delta T \quad (3.42)$$

Enfin, l'efficacité du matériau thermoélectrique, qui est la quantité d'intérêt, correspond au rapport entre la puissance maximale pouvant être extraite du matériau (sous forme d'énergie électrique) et la puissance fournie au matériau (sous forme de chaleur transportée par le gradient de température) :

$$\begin{aligned} \frac{P_{max}}{P_{supplied}} &= \frac{\frac{S^2 \sigma (T_1 - T_2)^2}{4}}{\kappa (T_1 - T_2)} \\ &= \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \frac{(T_1 - T_2)}{4T} \\ &= ZT \frac{(T_1 - T_2)}{4T} \end{aligned} \quad (3.43)$$

Au-dessus de $T = \frac{T_1 + T_2}{2}$. Remarquez que j'ai utilisé les conductivités plutôt que les conductances, car la différence entre les deux n'est qu'un facteur géométrique qui s'annule à la fois au numérateur et au dénominateur. La quantité sans dimension ZT est le facteur de mérite dit thermoélectrique, que nous cherchons à maximiser. Il est défini comme :

$$ZT = \frac{S^2 G T}{G_K} = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (3.44)$$

Il n'y a pas de limite supérieure pour $ZT \sim 1$ correspond grossièrement à 10% du rendement Carnot, $\eta_C = (T_H - T_C)/T_H$. Le dénominateur de ZT est la conductivité thermique du matériau, additionnant, conductivité thermique du réseau, κ_l), ainsi que la chaleur portée par les électrons (la partie électronique de la conductivité thermique, κ_e), de telle sorte que ZT s'écrit :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_e + \kappa_l} \quad (3.45)$$

Il existe une forte activité dans la littérature concernant le calcul de la conductivité thermique du réseau, κ_l , de divers matériaux thermoélectriques, en utilisant des méthodes *ab initio* pour le spectre des phonons et l'équation de transport de Boltzmann des phonons, ou encore des méthodes de dynamique moléculaire et de Monte Carlo pour les nanostructures. Les méthodes employées correspondent essentiellement à celles utilisées pour calculer la conductivité électronique. D'autre part, κ_e peut être calculée à l'aide de l'équation de transport de Boltzmann électronique, comme indiqué ci-dessous.

a- Effet Seebeck

Le premier effet thermoélectrique, découvert par le physicien allemand Thomas Johann Seebeck, est l'effet Seebeck. Celui-ci stipule que lorsqu'un gradient de température ΔT est présent entre les jonctions, un courant peut être induit dans une boucle fermée composée de deux métaux différents, comme exprimé par [6] :

$$S_{ab} = S_a - S_b = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (3.46)$$

où S_{ab} est le coefficient Seebeck relatif des matériaux a et b, V est la force thermoélectrique (tension électrique).

b- Effet Peltier

Lorsqu'un courant électrique traverse le circuit d'un thermocouple, de la chaleur est générée à une jonction et absorbée à l'autre. C'est ce qu'on appelle l'effet Peltier : la présence d'un chauffage ou d'un refroidissement à une jonction électrochimique entre deux conducteurs différents. Cet effet porte le nom du physicien français Jean Charles Athanase Peltier, qui l'a découvert en 1834 [6] :

$$\dot{Q} = (\Pi_A - \Pi_B)I \quad (3.47)$$

Π_A , Π_B sont les coefficients Peltier des conducteurs A et B, et I est le courant électrique (de A à B). L'effet Peltier peut être considéré comme la contrepartie de l'effet Seebeck, la relation entre les effets Peltier et Seebeck peut être observée dans le lien direct entre leurs coefficients :

$$\Pi_{ab} = TS_{ab} \quad (3.48)$$

Une pompe à chaleur Peltier typique implique plusieurs jonctions en série, à travers lesquelles un courant est transmis. Certaines jonctions perdent de la chaleur en raison de l'effet Peltier, tandis que d'autres en gagnent. Ces dispositifs sont utilisés dans les systèmes de refroidissement thermoélectriques, notamment dans les réfrigérateurs.

c- Effet Thomson

Dans différents matériaux, le coefficient Seebeck n'est pas constant en fonction de la température. Ainsi, un gradient spatial de température peut induire un gradient du coefficient Seebeck. Si un courant traverse ce gradient, une version continue de l'effet Peltier se produit : c'est l'effet Thomson. Observé en 1851 par Lord Kelvin (William Thomson), il décrit le chauffage ou le refroidissement d'un conducteur parcouru par un courant en présence d'un gradient de température. Si une densité de courant J traverse un conducteur homogène, l'effet Thomson prédit un taux de production de chaleur par unité de volume [6].

$$\dot{q} = -\tau J \cdot \nabla T \quad (3.49)$$

Avec τ est le coefficient de Thomson et ∇T gradient de la température. L'effet Thomson est une manifestation de la direction d'écoulement des porteurs électriques par rapport à un gradient de température à l'intérieur d'un conducteur. Le coefficient de Thomson est lié au coefficient de Seebeck par l'équation suivante :

$$\tau_a - \tau_b = T \frac{dS_{ab}}{dT} \quad (3.50)$$

Cette équation néglige pendant le chauffage Joule et la conductivité thermique ordinaire.

3.3 Propriétés thermoélectriques matériaux 2D et des alliages Heusler

La qualité d'un matériau thermoélectrique est déterminée par son facteur de mérite ZT , qui est lié au coefficient Seebeck, à la conductivité thermique et à la conductivité électrique. L'objectif de la recherche scientifique est d'augmenter autant que possible la valeur de ZT afin de fabriquer des dispositifs thermoélectriques de haute performance. Pour cela, on a besoin d'un matériau qui se caractérise par une bonne conductivité électrique, une faible conductivité thermique et une grande valeur du coefficient Seebeck. Parmi ces structures, les alliages Heusler et les matériaux bidimensionnels font partie des familles de matériaux thermoélectriques présentant une bonne conductivité électrique, atteignant jusqu'à $9 \times 10^{20} \Omega.m.s$ pour l'alliage Heusler Ru_2CrAl [119] et $0.5 \times 10^{18} \Omega.m.s$ pour le matériau bidimensionnel MoS2 à 300K [120]. Jusqu'à aujourd'hui, les chercheurs, que ce soit par des études théoriques, expérimentales ou une combinaison des deux, ont obtenu de bons résultats pour le facteur de mérite. Ils ont atteint une valeur de 3,5 pour la structure "fauteuil" (armchair) du nanoruban de MoS2, caractérisée par un comportement semi-conducteur non magnétique [121] à $T = 300K$. Ils ont également obtenu de meilleurs résultats à haute température, atteignant jusqu'à 1200 K, avec une bonne valeur de 1,8 pour l'alliage demi-Heusler $Nb_{0.88}Hf_{0.12}FeSb$ et de 0,85 pour $RhZrBi$ [122]. Veuillez consulter le tableau 3.3, qui présente différentes valeurs trouvées pour les alliages Heusler et les matériaux 2D. La variation de ZT pour certains matériaux 2D et alliages Heusler est illustrée dans la figure 3.21."

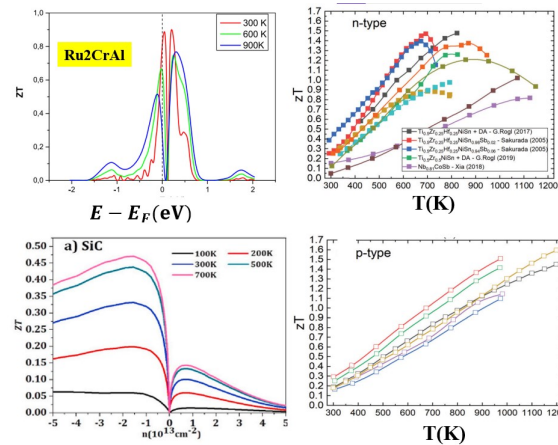


Figure 3.20. – Variation de facteur de mérite ZT des alliages heusler, et des matériaux 2D [119, 122, 123].

Table 3.3. – Tableau 3.3 :Les valeurs de ZT des alliages Heusler et des matériaux 2D [119, 120], [121, 122]

Facteur mérite(ZT)	Alliage Heusler	Matériaux bidimensionnels
300K	FeCrTiSb : $ZT=0.65$	SnC : $ZT=0.6$
300K	Ru2CrAl : $ZT=0.9$	SiC : $ZT=0.32$
300K	PdZrTiAl : $ZT=0.98$	Nanoruban MoS2 : $ZT=2.5$
700k à 800K	XCoSb (X=Zr,Ti,Hf) : $ZT=1$ à 0.7 800K	SnC : $ZT=2.08$
700k à 973K	$Ta_xFeSb(x = V(0, 16))$: $ZT=1.52$	SiC : $ZT=0.46$ à $700K$
1200K	$Nb_{0.88}Hf_{0.12}FeSb$: $ZT= 1.8$	–
1200K	RhZrBi : $ZT=0.85$	–

3.4 Applications

La thermoélectricité est la production d'électricité à partir de chaleur. Elle est basée sur l'effet thermoélectrique, qui est un phénomène physique présent dans certains matériaux qui relie les flux de chaleur qui les traversent au matériaux aux courants électriques. Les applications les plus courantes de la thermoélectricité sont la thermométrie, la réfrigération et la production d'électricité [124].

a-Générateurs thermoélectriques

Le générateur thermoélectrique (TEG) est également connu sous le nom de générateur Seebeck. Il convertit l'énergie thermique (différence de température) en puissance électrique directement, sans aucun mécanisme rotatif. Des chercheurs ont rapporté les applications du TEG pour les centrales électriques, la récupération de la chaleur résiduelle, ainsi que pour les véhicules automobiles afin d'augmenter le rendement énergétique, etc. Zheng et al. ont rapporté de nombreuses applications du TEG dans les domaines de l'automobile, de l'aérospatiale, de l'industrie, du ménage, des couches minces, ainsi que des appareils médicaux et portables (par exemple, les capteurs d'énergie sur bracelet). On conclut que la thermoélectricité (TE) est un excellent choix. Toutefois, bien que la production d'électricité par la technologie solaire soit plus élevée que celle du TEG, son faible rendement constitue un inconvénient.

b-Réfrigérateur thermoélectrique

Grâce au module Peltier, un espace particulier peut être refroidi ou maintenu à une certaine température. Les chercheurs ont examiné l'utilisation de l'effet Peltier à des fins

de réfrigération. Ils ont proposé un réfrigérateur thermoélectrique économique dans leurs recherches et ont rapporté que le refroidissement thermoélectrique est une technique efficace pour les espaces de taille compacte. D'autres chercheurs ont étudié la faisabilité d'un système de réfrigération solaire portable à technologie thermoélectrique pour une utilisation en extérieur. Le réfrigérateur/congélateur thermoélectrique est utilisé à des fins médicales, telles que la conservation et le transport des vaccins, du sérum sanguin, des produits biologiques, etc., ainsi que pour de nombreuses interventions chirurgicales.

On conclut que les matériaux 2D à structure en nid d'abeille et les alliages Heusler sont caractérisés par d'excellentes propriétés magnétiques, optiques et thermoélectriques, ce qui conduit à leur utilisation dans la fabrication de dispositifs optiques et thermoélectriques (générateurs thermoélectriques), ainsi que dans le domaine de la spintronique.

Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous exposons des investigations sur les différentes propriétés structurales, électroniques, thermoélectriques, optiques et magnétiques, ainsi que leurs interprétations, qui s'inscrivent dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant la méthode PBE-GGA implémentée dans les codes de calcul WIEN2k et QUANTUM ESPRESSO, que nous avons décrits dans le chapitre 1. Dans cette approche, les résultats obtenus montrent que ces alliages Heusler complets Mn_2CoZ ($Z = Tl, Bi$) les feuilles de GeC fluoré et les monocouches de Sn demi-fonctionnalisés par (H, I, Cl, Br) sont d'excellents candidats pour des applications spintronique, thermoélectriques et optoélectroniques dans le futur.

1 Propriétés transport des feuilles de GeC fonctionnalisés(F)

Sur la base des simulations de la théorie fonctionnelle de la densité, de l'approximation $GW + BSE$ et de la théorie semi-classique du transport de Boltzmann, on étudie la réponse électronique, optique et thermoélectrique des carbures de germanium fluorés bidimensionnels. Trois configurations sont considérées, à savoir $F - CGe$, $CGe - F$ et $F - CGe - F$, afin d'explorer l'effet de la distribution et de la couverture de la fluoration. On montre que la bande de conduction (valence) est décalée vers le haut (vers le bas) lorsque F se lie aux atomes de C (respectivement aux atomes de Ge), ce qui ajuste l'énergie de la bande interdite. De plus, la fluoration complète confère à la feuille CGe une meilleure structure diélectrique. La réflectivité et l'absorption maximales révèlent que la structure $F - CGe - F$ présente une meilleure réponse optique, contrairement à ses deux homologues, qui absorbent l'énergie des photons incidents uniquement dans la région UV. Les valeurs maximales de polarisation se trouvent dans le domaine visible pour la structure

semi-fluorée $F - CGe$ et dans la région UV pour $F - CGe - F$ et $CGe - F$. La fluoration améliore également les propriétés de transport du CGe . Les trois composés présentent une conductivité de réseau ultrafaible, ce qui conduit à un facteur de mérite ZT allant jusqu'à 0.65, 0.77 et 0.81 à 900K dans $CGe - F$, $F - CGe$ et $F - CGe - F$, respectivement. Nos résultats évaluent le potentiel des feuilles CGe fluorées en tant que matériaux thermoélectriques appropriés à température ambiante.

1.1 Méthode

Les calculs numériques des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des feuilles de GeC fluorées sont réalisés à l'aide du code Quantum Espresso (QE) [125], où les équations de Kohn-Sham sont résolues de manière auto-cohérente [126]. Basée sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) de la fonction de corrélation d'échange Perdew–Zunger (PZ) [127], la GGA sous la forme de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) est utilisée. Les calculs GW sont également réalisés afin d'obtenir une bande interdite électronique plus précise. Pour les calculs d'énergie totale et la détermination des dispersions de phonons, nous avons utilisé une grille dense de la zone de Brillouin de $20 \times 20 \times 1$ k-points. Un maillage de $12 \times 12 \times 1$ k-points est utilisé pour les calculs d'énergie, tandis qu'un maillage de $24 \times 24 \times 1$ k-points est employé pour étudier les propriétés optiques dans le cadre de l'approximation de phase aléatoire (RPA) et de l'équation de Bethe-Salpeter (BSE) [128]. La fonction diélectrique est définie par la relation suivante :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \quad (4.1)$$

où ε_1 et ε_2 font référence à leur partie réelle et imaginaire.

* Indice de réfraction $\eta(\omega)$, qui dépend de la longueur d'onde ω , de l'énergie de mesure et également des caractéristiques de l'environnement (pression et température), est définie par la relation suivante [129] :

$$\eta(\omega) = \sqrt{0,5 \times (\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1^2)} \quad (4.2)$$

* Indice d'extinction $\chi(\omega)$ défini par la relation suivante [129] :

$$\chi(\omega) = \sqrt{0,5 \times (\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1^2)} \quad (4.3)$$

* Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ décrit la nature électronique du matériau. Elle est lié à la bande interdite optique du composé et renseigne sur les différentes transitions optiques lors de l'absorption du rayonnement incident.

* La fonction de perte d'énergie $L(\omega)$, qui est un autre paramètre important décrivant la perte d'énergie d'un électron rapide traversant un matériau, est donnée par [129] :

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \quad (4.4)$$

En utilisant la théorie du potentiel de déformation, on détermine la mobilité des porteurs μ et le temps de relaxation τ des monocouches 2D. Ces grandeurs sont déterminées à partir des relations suivantes. La mobilité et le temps de relaxation peuvent s'exprimer comme suit :

$$\mu = \frac{2\hbar^3 C_{2D}}{m^{*2} k_B T E_l^2} \quad (4.5)$$

et

$$\tau = \frac{m^* \mu}{e} \quad (4.6)$$

où C_{2D} est la constante élastique, T représente la température, m^* est la masse effective dans la direction de transport et E_l^2 est la constante de potentiel de déformation donnée par

$$E_l = \frac{\partial E_{CBM}}{\partial \delta} \quad (4.7)$$

avec E_{CBM} il s'agit de l'énergie des minima de la bande de conduction (CBM) et δ est la déformation uniaxiale. D'autre part, les propriétés de transport d'électrons sont calculées en utilisant la théorie semi-classique du transport de Boltzmann avec l'approximation du temps de relaxation et l'approximation de la bande rigide telles qu'implémentées dans le code BOLTZTRAP [130]. Pour évaluer les performances thermoélectriques, nous déterminons le facteur de mérite ZT, qui montre les caractéristiques de transport des électrons, en utilisant l'équation :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_{total}} \quad (4.8)$$

où S , σ et κ_{total} font référence au coefficient Seebeck, à la conductivité électrique et à la conductivité thermique totale, respectivement, définis en détail dans [131]. La conductivité thermique totale est la somme de la conductivité thermique électronique κ_e et de la conductivité thermique du réseau κ_l . Afin de calculer la conductivité thermique, nous avons utilisé un ensemble de constantes de force interatomiques (IFC), obtenu à partir

de calculs ab initio [132], afin de résoudre l'équation de transport de Boltzmann pour le phonon, telle qu'elle est implémentée dans le code ShengBTE [133].

1.2 Propriétés structurales et électroniques

Ici, nous étudions d'abord l'effet de la fluoration sur les paramètres optiques des feuilles de GeC à l'aide de la méthode BSE et de l'approximation RPA, afin de savoir laquelle donne les résultats les plus précis. Ensuite, nous discutons et comparons nos résultats sur la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, les indices de réfraction et d'extinction, ainsi que sur l'absorption, la réflectivité et la perte d'énergie. Les propriétés thermoélectriques sont également explorées pour le GeC fluoré en utilisant des calculs de premiers principes en combinaison avec la théorie du transport de Boltzmann. Nous commençons par rappeler que la fluoration complète et la demi-fluoration de GeC donnent trois configurations possibles, que nous appelons : (i) $F-GeC-F$, où les atomes de Ge et de C sont décorés de manière alternative (haut et bas), (ii) $GeC-F$, (iii) $F-GeC$, où les atomes de C (Ge) sont fluorés tandis que l'autre atome est laissé libre (voir Fig. 4.1). Contrairement à la feuille de GeC vierge (pure), qui présente un réseau hexagonal plan avec une distance interatomique de 1,89 Å [134], la fluoration transforme trois structures plissées avec des hauteurs de flambage (buckling) de 0,60 Å, 0,68 Å et 0,38 Å. Les atomes sont hybridés sp^3 , comme le montre la figure 4.1, et cela est en bon accord avec [129,135].

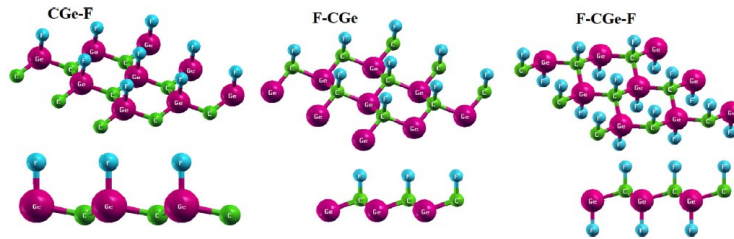


Figure 4.1. – Vue de dessus et de côté des configurations GeC fluorées [27].

La figure 4.2 montre les dispersions des modes des phonons, qui constituent un test fiable pour l'examen de la stabilité dynamique de l'hybride SiC halogéné. L'analyse du spectre des phonons tracée sur la figure 4.2 pour les trois composés montre que toutes les branches de phonon n'ont pas de fréquences imaginaires le long de chaque haute symétrie, assurant ainsi la stabilité de $F-GeC-F$, $F-GeC$ et $GeC-F$. Comme le montre la figure 4.2, il existe trois branches acoustiques et six branches optiques pour $CGe-F$ et $F-CGe$, alors qu'il existe trois branches acoustiques et neuf branches optiques pour $F-GeC-F$.

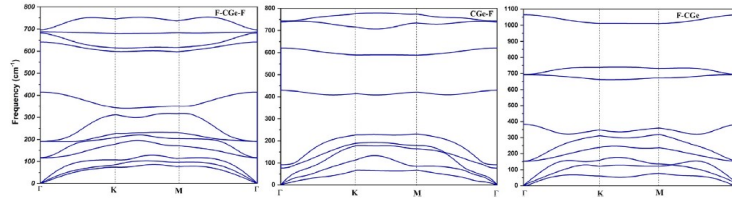


Figure 4.2. – Fréquences des modes phonons des structures GeC semi-fluorées et entièrement fluorées en utilisant les approximations GW. [27].

Les modes optiques supplémentaires dans tous ces composés correspondent à la vibration des atomes de F par rapport à leurs voisins les plus proches. D'un autre côté, près du point Γ , les branches acoustiques longitudinales (LA) et transversales (TA) montrent une dépendance linéaire par rapport au vecteur d'onde. Pour approfondir la stabilité des structures, nous étudions la stabilité des trois composés en utilisant la dynamique moléculaire ab initio (AIMD). La figure 4.3 montre la courbe de fluctuation de la température et de l'énergie par rapport au temps de simulation. Les valeurs moyennes de l'énergie totale et de la température restent presque constantes pendant la simulation AIMD à 300 K. Cela indique que les trois structures $F - GeC - F$, $F - GeC$ et $GeC - F$ sont dynamiquement stables, comme le monocouche GeC. La figure 4.4 représente la structure de bande des trois configurations en utilisant différentes approximations pour évaluer l'énergie de l'écart. Il est montré que la fluoration réduit l'écart de GeC pur ($E_g = 2.05\text{eV}$) pour $F - GeC - F$ et $GeC - F$ à 1.81 eV et 1.77 eV respectivement alors qu'il l'augmente à 3.31 eV pour $F - GeC$ en utilisant le formalisme GGA-DFT, qui décrit avec succès les propriétés de l'état fondamental mais ignore les propriétés de l'état excité. Le même ordre de valeurs d'écart, à savoir 5.55, 4.05 et 3.77 eV, est trouvé pour $F - GeC - F$, $F - GeC$ et $GeC - F$, respectivement, en utilisant l'approximation GW, qui donne des valeurs d'écart proches des mesures expérimentales [135]. GeC pur présente un écart de 2.85 eV en utilisant la fonctionnalité hybride Heyd–Scuseria–Ernzerhof (HSE), qui utilise un potentiel Coulombienne filtré par une fonction d'erreur pour la partie d'échange, afin d'améliorer l'efficacité du calcul des semi-conducteurs et des isolants. Lors de la fluoration, l'énergie de gap par HSE est modifiée à 4.04 eV pour $F - GeC$, 2.22 eV pour $GeC - F$ et 2.73 eV pour la structure entièrement fluorée de GeC, en bon accord avec nos travaux précédents [135]. Plus précisément, on constate que la fluoration induit une phase ferromagnétique dans la structure $CGe - F$, alors que $F - CGe$ est antiferromagnétique. Le $F - GeC - F$ complètement fluoré préfère l'état non magnétique.

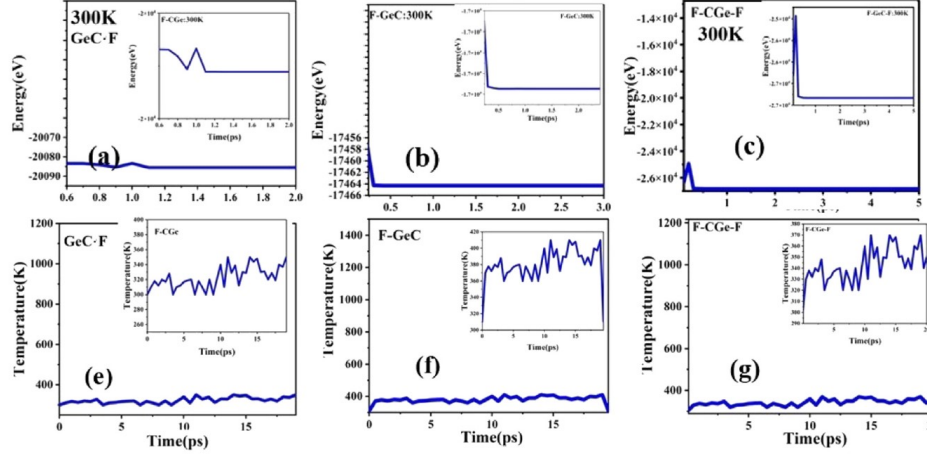


Figure 4.3. – Simulations AIMD des profils d'énergie et de température totales des structures GeC demi-fluorées et entièrement fluorées à 300K. [27].

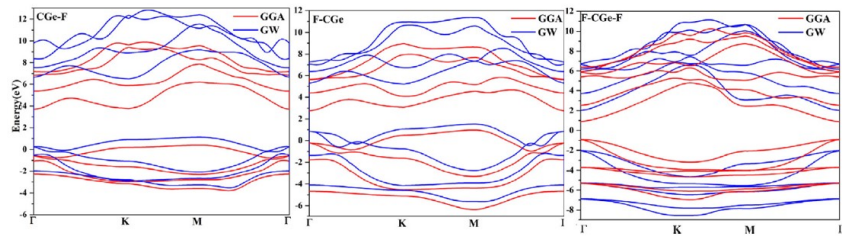


Figure 4.4. – Structure de bandes des structures GeC semi-fluorées et entièrement fluorées . [27].

1.3 Propriétés optiques

L'étude de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, présentée dans la figure 4.5, concerne les trois structures *GeC* fluorées. Plus précisément, pour la lumière incidente polarisée dans la direction x , qui coïncide avec la direction zigzag, la valeur statique de la partie réelle de ε est non nulle à $E = 0\text{eV}$ dans les deux méthodes BSE et RPA. Rappelons que, dans le cadre du modèle de Penn, la valeur statique à $E = 0\text{eV}$ est inversement proportionnelle à l'énergie de la bande interdite directe et n'est pas liée aux interactions $e - e$ et $e - h$, qui sont intégrées respectivement dans les méthodes BSE et RPA. Le spectre de ε_1 présente généralement les mêmes variations et plus ou moins les mêmes caractéristiques de pic, à l'exception des calculs BSE, où l'on peut observer des valeurs négatives de ε_1 dans certaines plages d'énergie spécifiques. Cela résulte du caractère métallique du *GeC* dans ces intervalles du spectre électromagnétique, ce qui est en bon accord avec [129], qui rapporte la réponse optique des monocouches pures de *GeC* et *SiC*. De plus, la transition électronique interbandes entre les différents niveaux d'énergie, en bande de valence (VB) et en bande de conduction (CB), fait apparaître les premiers pics à 4.17, 3.5 et 2.8 eV pour $F - CGe - F$, $F - CGe$ et $CGe - F$ respectivement dans la méthode BSE. Notez que l'intensité de ce premier pic coïncide avec celle qui est la plus élevée pour $F - CGe$. Ce n'est pas le cas pour les deux autres structures *GeC* fluorées, puisque la valeur la plus élevée de ε_1 dans BSE, représentant la valeur maximale de polarisation de la lumière incidente dans ces matériaux, est observée à 5 eV pour $CGe - F$, qui présente la plus grande bande interdite, et à 4.3 eV pour $F - CGe - F$. Il s'ensuit que le système $GeC - F$ reflète davantage la lumière incidente par rapport à ses deux homologues *GeC* décorés en *F*. Ceci est en bon accord avec les travaux sur le graphène fluoré [137]. D'autre part, l'interaction électron-trou décale vers le rouge la partie imaginaire de ε dans BSE par rapport à ε_2 dans RPA et donne des pics très intenses, avec des intensités plus élevées pour les structures demi-fluorées : $F - GeC$ avec *Ge* décoré de *F*, suivi de $F - CGe$. Ces pics correspondent aux transitions $p - p$ des états des structures, puis ils diminuent rapidement avec l'augmentation de l'énergie des photons. Après certaines valeurs d'énergie spécifiques, 8.2, 8 et 7 eV, correspondant respectivement à $F - CGe$, $F - GeC$ et $F - GeC - F$, le spectre devient de type oscillateur. Les premiers pics de ε_2 représentent le premier pic d'absorption de la lumière incidente, et l'absorption maximale est observée pour $F - GeC$, suivi de $F - CGe - F$. Une grande énergie de liaison excitonique de 1.33 eV et 1.39 eV est déduite respectivement pour ces deux structures, tandis qu'elle est de 0.35 eV pour $F - CGe$, qui possède la plus petite énergie de gap électronique. Il s'ensuit que la

structure $F-CGe-F$ est le meilleur matériau optoélectronique, car elle présente la perte diélectrique la plus faible par rapport aux deux feuilles de GeC semi-fluorées. Le spectre de l'indice de réfraction, affiché dans la figure 4.6 pour les trois structures, révèle que sa valeur statique, en utilisant RPA, est légèrement supérieure à celle trouvée par la méthode BSE, ce qui concorde bien avec notre discussion précédente sur la fonction diélectrique. De plus, la fluoration complète et la demi-fluoration rendent les matériaux GeC presque transparents. En effet, l'indice de réfraction obtenu par BSE pour la structure $F-CGe$, qui est le plus élevé, est égal à celui du verre éclairé par la lumière blanche [138], tandis que ceux de $F-GeC$ et $F-GeC-F$ correspondent à l'indice de réfraction de l'éthanol [139]. L'indice d'extinction, également affiché dans la figure 4.6, présente des pics intenses à certaines énergies spécifiques, principalement dus aux transitions interbandes verticales de la première bande de valence vers la première bande de conduction au point Γ . On peut observer que l'intensité des pics obtenus par RPA est beaucoup plus faible que celle obtenue par la méthode BSE, qui prend en compte l'interaction électron-trou. De plus, contrairement aux spectres d'indice d'extinction obtenus par BSE, ceux obtenus par RPA ne s'annulent pas à haute énergie pour les trois structures fluorées. Le premier pic dans BSE est situé à 3.5, 4.2 et 2.8 eV avec des intensités respectives de 1, 0.23 et 0.3 pour les structures $F-CGe$, $CGe-F$ et $F-CGe-F$. Cependant, les pics les plus intenses du spectre de l'indice d'extinction, avec une intensité ≥ 1.5 , sont observés aux énergies 5.2 et 6.2 eV pour la structure $CGe-F$ et à 3.8 et 5.78 eV pour la structure $F-CGe$. Pour une configuration entièrement fluorée, les deux pics de plus forte intensité, inférieure à 1.4, se produisent respectivement à 4.2 et 5.03 eV. À ces valeurs d'énergie, qui correspondent au domaine ultraviolet, les photons incidents seront absorbés très rapidement par les dérivés fluorés, similaires au GeC pur [135]. Notez que les très petits pics à une énergie photonique plus élevée dans le spectre BSE font référence à une faible contribution de bande indirecte due à la diffusion électron-phonon. Cependant, ces pics sont plus prononcés dans les courbes obtenues par RPA, car les effets excitoniques sont négligés dans cette approximation. La fonction de perte d'énergie optique, qui correspond à la probabilité qu'un électron perde une énergie transférée lors d'un choc inélastique, est représentée dans la figure 4.7. Les courbes de perte d'énergie montrent des pics plus nets dans les calculs BSE par rapport à ceux obtenus par RPA, en raison des effets excitoniques et des excitations électroniques à plusieurs énergies de photons. De plus, dans la région UV, le premier pic d'énergie le plus élevé, produit par la méthode BSE, est attribué à l'exciton de Frenkel, qui est lié au plasma [27]. Le deuxième pic suivant est fortement lié au plasma électronique $\pi + \sigma$ [27]. Cependant, aucun pic significatif n'est observé dans l'UV en utilisant

la méthode RPA. Semblables au graphène fluoré [137] et au feuillet CGe pur [134], les pics présents le long des courbes ELF, indiquant des résonances fortes ou faibles, résultent du changement de signe de la fonction diélectrique réelle. De plus, on peut observer que le spectre de perte d'énergie des électrons faiblement liés dans la structure $CGe - F$ est exceptionnellement non nul précisément à basse énergie. Selon le modèle de Drude étendu, ces électrons sont considérés comme des oscillateurs harmoniques soumis à un amortissement. Enfin, les spectres d'absorption et de réflectivité sont affichés dans la figure 4.7. Nous nous concentrons davantage sur les résultats de BSE, car ils sont plus précis que les calculs utilisant la méthode RPA. La valeur maximale de l'absorption dans BSE est de $41 \times 10^{-8}/cm$ pour $CGe-F$; $6.5 \times 10^{-8}/cm$ pour $F-CGe$ et $34.2 \times 10^{-8}/cm$ pour $F-CGe-F$. Dans RPA, ces valeurs diminuent tout en respectant le même ordre. De plus, les spectres $\alpha(\omega)$ révèlent que les structures $F - CGe$ et $CGe - F$ sont transparentes dans la région infrarouge et visible. En parallèle, le spectre de réflectivité $R(\omega)$, affiché dans la figure 4.7 (c, f), montre des valeurs importantes dans la région UV moyenne et lointaine. D'après la méthode BSE, $R(\omega)$ atteint sa valeur maximale de 55 % à 5.9 eV pour $F - CGe$, 37 % à 8.01 eV pour $CGe - F$ et 45 % à 5.2 eV pour $F - CGe - F$. La réflectivité de la monocouche $F - CGe$ dépasse les 45 % rapportés pour le graphène fluoré [137], ce qui correspond bien aux valeurs obtenues pour $CGe - F$. Cependant, la réflectivité maximale est inférieure de 30 %, 16 % et 12 % en utilisant la RPA. Il s'ensuit que les résultats de BSE révèlent que les trois structures ne présentent pratiquement aucune absorption ni réflectivité dans les régions de faible énergie et visibles du spectre électromagnétique. Cependant, une absorption élevée et une réflectivité considérable sont conservées dans la région ultraviolette (UV), ce qui suggère l'utilisation potentielle de ces matériaux transparents dans l'industrie optoélectronique et les technologies de protection contre les UV [27]. Comme résumé dans le tableau 4.1, les paramètres des trois structures de feuilles de CGe fluorées révèlent que lorsque le fluor se lie aux atomes de germanium ($F - GeC$), les propriétés électroniques et optiques diminuent par rapport au matériau hybride GeC vierge, et ce système est transparent dans les régions infrarouge et visible. Cependant, lorsque F décore les atomes de C , la valeur d'absorption augmente, tandis que les autres paramètres optiques diminuent. De plus, le système $GeC - F$ devient moins absorbant pour la lumière photonique incidente dans la région visible. Par conséquent, les résultats optoélectroniques décrivant le GeC entièrement fluoré se situent entre ceux de ses deux homologues semi-décorés. On peut en déduire que les feuilles fluorées de CGe sont de bons absorbeurs dans le domaine visible et UV. Ainsi, elles peuvent être des candidats potentiels pour la fabrication de cellules solaires, tout comme les feuilles de graphène

fluoré [137] et le GeS hexagonal à quelques couches [140].

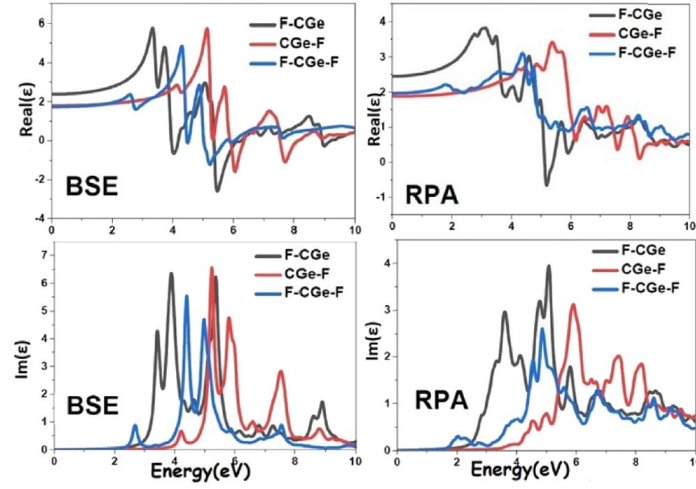


Figure 4.5. – Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique par les méthode RPA et BSE des structures GeC demi-fluorées et entièrement fluorées . [27].

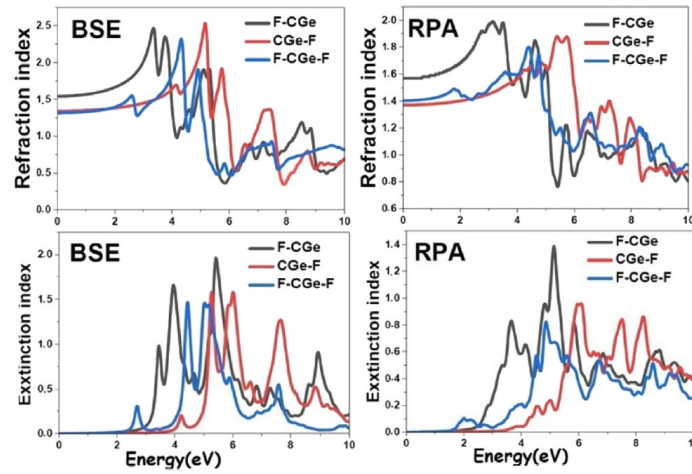


Figure 4.6. – Indices de réfraction et d'extinction par les méthode RPA et BSE des structures GeC demi-fluorées et entièrement fluorées . [27].

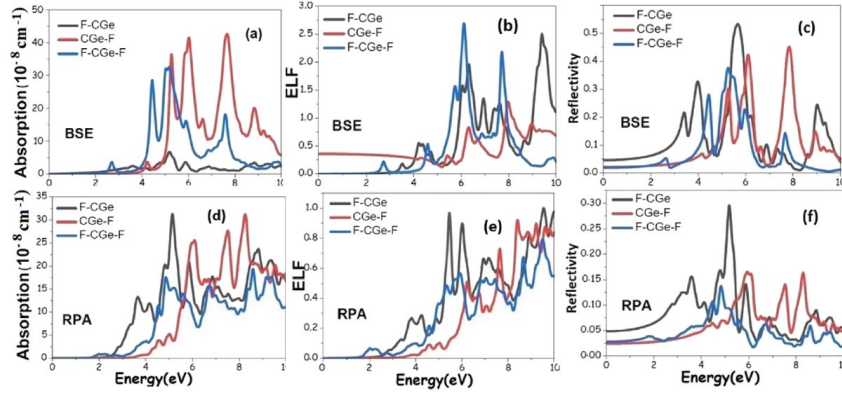


Figure 4.7. – Fonction de perte d'énergie, coefficient absorption, réflectivité par les méthode RPA et BSE des structures GeC demi-fluorées et entièrement fluorées . [27].

Table 4.1. – Tableau 4.1 :Énergie de gap (E_g) et énergie de liaison E_b en (eV), valeurs statique de la partie réelle de la fonction diélectrique et d'indice de réfraction et valeurs maximales de statique des coefficients d'extinction et d'absorption, fonction de perte d'énergie et de réflectivité associées aux structures GeC fluorées [27]

Paramètre physique	CGe-F	F-CGe	F-CGe-F	CGe [134]
E_g (eV)	3.31	1.77	1.81	2.05
E_b (eV)	1.33	0.35	1.39	1.85
$\varepsilon_1(0)$	1.8	2.38	1.73	3.56
$\varepsilon_2(\omega)_{max}$	6.5	6.8	5.6	10
$\eta(0)$	1.52	1.3601	1.36	1.88
$\chi(\omega)_{max}$	2	1,7	1,5	2,3
$R(\omega)_{max}$	55%	37%	45%	42%
$L(\omega)_{max}$	1.9	0.6	2.7	2.8
$\alpha(\omega)_{max}(10^{-8}/cm)$	6.5	41	34.2	..

1.4 Propriétés thermoélectriques

Dans cette section, nous avons présenté les propriétés de transport, c'est-à-dire la conductivité thermique, la conductivité électrique et le coefficient Seebeck, qui sont déterminés et discutés afin de calculer le facteur de mérite, un paramètre essentiel pour évaluer la qualité des performances thermoélectriques des matériaux. La figure 4.8 présente la variation du coefficient Seebeck (S) à trois températures : 300 K, 500 K et 900 K, pour les trois structures de feuilles de GeC fluoré. La courbe de S diminue avec l'augmentation de la température. À température ambiante, le maximum de S atteint respectivement $2982\mu V/K$, $1982\mu V/K$ et $2520\mu V/K$ pour les structures $CGe - F$, $F - CGe$ et $F - CGe - F$. Comme le montre la figure 4.8, ces maxima se produisent principalement au voisinage du niveau de Fermi (en dessous ou au-dessus) pour les trois structures, ce

qui indique qu'une valeur assez élevée de S peut être atteinte par un petit dopage de type n ou p. Notez que les valeurs de S sont bien supérieures aux $0.35mV/K$ rapportés pour $F - BP$ [141]. Lorsque la température augmente à 900 K, S est égal à $1579.1\mu V/K$, $950\mu V/K$, et $1000\mu V/K$, pour $CGe - F$, $F - CGe$ et $F - CGe - F$, respectivement, ce qui est encore supérieur aux valeurs trouvées pour le borophène fluoré B_2F à 900 K, ainsi qu'à celles de CGe pur ($S = 2750\mu V/K$) [142]. Cela laisse entendre que la fluoration améliore le coefficient Seebeck. De plus, dans les intervalles d'énergie où S est positif, les matériaux possèdent des porteurs de type p, car les trous sont les principaux porteurs responsables de la génération de tension. On observe un large plateau avec une pente nulle dans $F - CGe$, qui diminue dans $F - CGe - F$ et finit par disparaître dans $CGe - F$. Cela peut être dû à l'effet bipolaire de ces matériaux, qui réduit la bande interdite où les électrons sont présents et où les trous peuvent être excités à haute température. Il s'ensuit que le coefficient Seebeck, associé à ces deux types de porteurs, s'annule, donnant lieu à un plateau. D'un autre côté, la conductivité électrique (σ), qui est un paramètre clé pour le transport électrique, est presque insensible au changement de température, comme le montre la figure 4.9-(a, b, c). À température ambiante, σ atteint sa valeur maximale de $5.5 \times 10^{21}(\Omega.m.s)^{-1}$ trouvée pour $F - CGe$, suivi de $1.29 \times 10^{21}(\Omega.m.s)^{-1}$ pour $F - CGe - F$, puis $CGe - F$ ayant une valeur de $0.87 \times 10^{21}(\Omega.m.s)^{-1}$. Notez que ces valeurs maximales de σ se produisent dans les régions de dopage de type n à une énergie de 0.25 eV et 0.2 eV pour $F - CGe$ et $F - CGe - F$, respectivement, alors qu'elles sont observées dans le dopage de type p pour $CGe - F$ à -0.27 eV, ce dernier présentant la plus petite valeur de conductivité électrique par rapport à ses homologues. Cela devrait influencer la forme de l'énergie de dispersion de ces matériaux ainsi que leur bande interdite [136]. Comme prévu, la conductivité thermique, affichée dans la figure 4.9-(e, f, g), montre une tendance croissante pour le dopage de type p et n lorsque la température varie de 300 K à 900 K. À notre connaissance, $\kappa = 1.6 \times 10^{15}W/m.K.s$ est la meilleure valeur rapportée pour les dispositifs thermoélectriques basés sur le B_2F bidimensionnel à température ambiante. Par comparaison, une valeur plus élevée de $3.26 \times 10^{15}W/m.K.s$ est calculée pour $F - CGe$, suivie de $2.25 \times 10^{15}W/m.K.s$ pour $F - CGe - F$, puis de $1.55 \times 10^{15}W/m.K.s$ pour $CGe - F$. Selon [142], le GeC vierge a une conductivité thermique de $\kappa = 3.17 \times 10^{15}W/m.K.s$, ce qui révèle que la fluoration améliore la conductivité thermique du GeC pur, en particulier lorsque les atomes F se lient au carbone. Afin de calculer le facteur de mérite ZT , nous avons évalué la conductivité thermique du réseau. La figure 4.10 montre l'effet de la température T sur la variation de la conductivité thermique du réseau pour les trois composés. On observe que κ_l diminue avec l'augmen-

tation de la température. $F - GeC$ présente la valeur la plus élevée de κ_l , tandis que le *GeC* entièrement fluoré a la plus petite valeur de conductivité thermique du réseau. Par rapport au *GeC* vierge [142], on peut en déduire que les valeurs de κ_l pour tous les *GeC* décorés restent inférieures. Nos résultats sont en accord avec la fonctionnalisation du feuillet *GeC* par les atomes *H* et *F* [132]. En raison de leur faible conductivité thermique, le facteur de mérite ZT des feuilles de *GeC* décorées devrait être élevé, en particulier à des températures élevées. Sur la base des paramètres de transport précédents, les facteurs de mérite des trois structures *CGe* fluorées sont tracés dans la figure 4.11 à différentes températures : 300 K, 500 K et 900 K. Nos calculs ont démontré que les valeurs de ZT du dopage de type n des monocouches $GeC - F$ et $F - GeC - F$ sont supérieures à celles du dopage de type p, tandis que, dans le cas de $F - GeC$, les valeurs de ZT du dopage p sont supérieures à celles du dopage n. À température ambiante, les trois systèmes présentent une valeur de ZT supérieure à celle observée dans le *GeC* vierge, ce qui indique que la décoration avec du fluor améliore les propriétés thermoélectriques de la feuille de *GeC*. On peut également remarquer que la demi-fluoruration améliore significativement les propriétés thermoélectriques du *GeC* vierge à température ambiante, comme résumé dans le tableau 4.2. Lorsque T augmente à 900 K, ZT diminue respectivement à 0.65, 0.77 et 0.81 pour $CGe - F$, $F - CGe$ et $F - CGe - F$, garantissant les hautes performances de ces dérivés de *GeC* à haute température. Enfin, les résultats obtenus à température ambiante révèlent de nouveaux candidats potentiels pour l'injection de spin et les applications thermoélectriques.

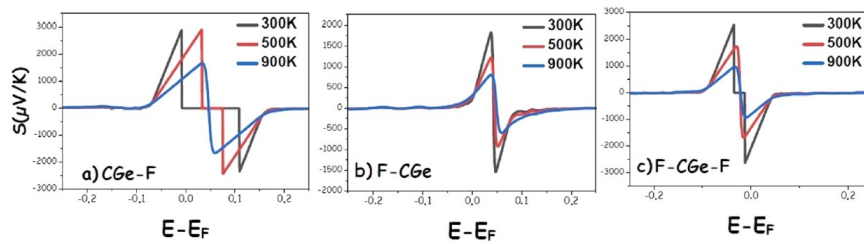


Figure 4.8. – Coefficient de Seebeck (S) des structures *GeC* demi-fluorées et entièrement fluorées . [27].

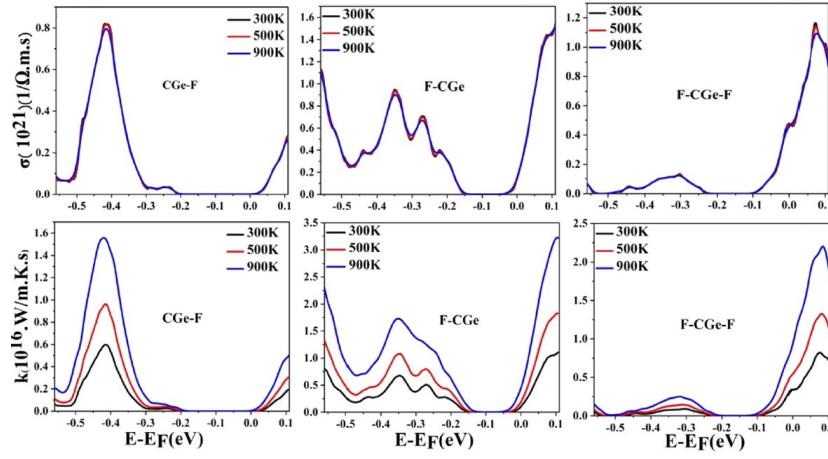


Figure 4.9. – Conductivité électrique et conductivité thermique des structures GeC demi-fluorées et entièrement fluorées . [27].

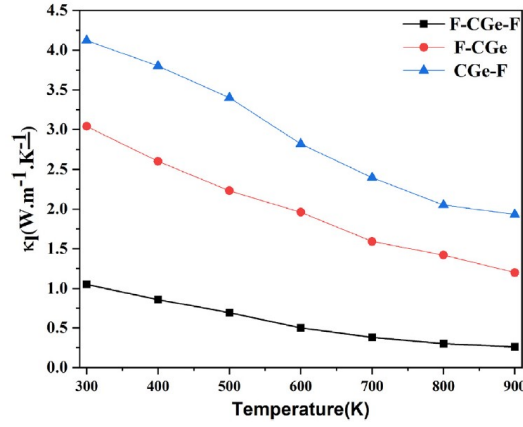


Figure 4.10. – Conductivité thermique de réseau des structures GeC demi-fluorées et entièrement fluorées . [27].

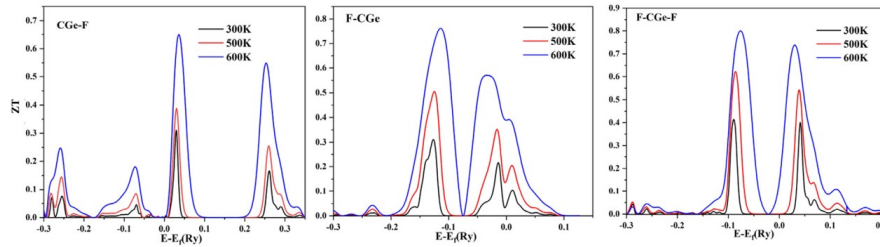


Figure 4.11. – Facteur de mérite des structures GeC demi-fluorées et entièrement fluorées . [27].

Table 4.2. – Tableau 4.2 :Les valeurs maximales des coefficients Seebeck S_{max} , de conductivité électrique σ_{max} , de conductivité thermique κ_{max} et du facteur de mérite ZT à 300K et 800K. [27]

Paramètre thermoélectrique	F-CGe	CGe-F	F-CGe-F	CGe [142]
$S_{max}(\mu V/K)$	1982	2980	2520	2720
$\sigma_{max}(10^{21}/\Omega.m.s)$	1.55	0.81	1.29	0.11
$\kappa_{max}(W/m.K.s)$	3.26×10^{16}	1.556×10^{16}	2.26×10^{16}	0.75×10^{15}
$ZT(300K)$	0.42	0.3	0.46	0.15
$ZT(900K)$	0.77	0.65	0.81	0.8(T=700K)

En résumé, les propriétés optiques et thermoélectriques des composés fluorés de GeC ont été étudiées. On constate que la structure entièrement fluorée $F - GeC - F$ est un semi-conducteur à gap direct de 1.81 eV, et qu'il s'agit du meilleur matériau diélectrique par rapport aux deux structures semi-fluorées $F - GeC$ et $GeC - F$, qui possèdent un gap indirect de 3.31 eV et 1.71 eV, respectivement, et qui sont moins absorbantes dans les régions IR et visible. Les valeurs maximales de réflectivité de 55 %, 37 % et 45 % sont observées dans la région ultraviolette pour $F - GeC$ et $GeC - F$, et $F - GeC - F$, respectivement. De plus, les trois structures présentent une faible conductivité thermique du réseau et une conductivité électrique élevée par rapport au GeC pur. Par conséquent, la valeur de ZT la plus élevée est observée pour le composé $F - CGe - F$, suivi respectivement de $F - CGe$, puis de $CGe - F$. Ces résultats indiquent que la fluoration améliore, modifie et contrôle efficacement la capacité de transport des électrons à température ambiante et à haute température pour la feuille de GeC , ce qui en fait un candidat potentiel pour la fabrication de cellules solaires et de dispositifs thermoélectriques.

2 Propriétés de transport du stanène semi fonctionnalisé

Nous rapportons, pour la première fois, une approche théorique combinant la théorie de la fonctionnelle de la densité et les calculs de Boltzmann semi-classiques pour le stanène bidimensionnel semi-décoré avec $X = H, F, Cl, Br, I$. La stabilité thermodynamique est examinée à travers la comparaison de l'énergie de formation ainsi que l'analyse du spectre de dispersion des phonons, indiquant une possible fabrication expérimentale de ces dérivés du stanène. Fait intéressant, en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA), les résultats obtenus montrent que l'iodation et l'hydrogénation partielles confèrent un

caractère ferromagnétique demi-métallique, et que le moment magnétique sur les atomes de Sn insaturés est de $0.41\mu_B$ et $0.38\mu_B$ pour $H-Sn_1Sn_2$ et $I-Sn_1Sn_2$, respectivement. En revanche, la semi-décoration avec des adsorbats de fluor, de chlore et de brome, qui sont caractérisés par une électronégativité élevée, donne naissance à des systèmes métalliques antiferromagnétiques. À l'exception de $I-Sn_1Sn_2$, les températures critiques des dérivés du stanène sont supérieures à la température ambiante. Ces résultats suggèrent que le magnétisme du stanène peut être ajusté en fonction des atomes de décoration. Les propriétés de transport, qui déterminent le facteur de mérite thermoélectrique (ZT), sont très sensibles au type de dopage mais sont peu affectées par la variation de température. La valeur maximale de ZT , égale à 0.99, est enregistrée pour $H-Sn_1Sn_2$, tandis qu'elle diminue avec l'augmentation de l'électronégativité. Pour les quatre composés, le facteur de mérite maximal et les coefficients Seebeck se situent au niveau du dopage de type n, ce qui suggère que ces matériaux sont de bons candidats parmi les matériaux de type n pour les applications thermoélectriques dans les régions à haute température. Nos résultats démontrent que la semi-décoration avec des atomes X est une méthode réalisable pour ajuster les propriétés du stanène en vue d'applications dans l'injection de spin et l'industrie du refroidissement thermoélectrique.

2.1 Méthode

Les calculs de premiers principes pour les propriétés structurales, électroniques et magnétiques sont effectués en utilisant la DFT dans l'approximation du gradient généralisé, telle qu'elle est implémentée dans le code Quantum Espresso [125]. La GGA-PBE est utilisée comme fonction d'échange-corrélation [127]. Le nombre de points k dans toute la zone de Brillouin est fixé à $14 \times 14 \times 1$ pour assurer la convergence des résultats. Les positions atomiques et les paramètres des cellules sont complètement détendus jusqu'à ce que la force exercée sur chaque atome soit inférieure à 1 meV. La limite d'énergie cinétique de la base d'onde plane est fixée à 60 Ry. Afin d'éviter toute interaction indésirable entre les images périodiques, une région de vide de $5 \text{ \AA}$ est considérée le long de la direction z . Le code d'analyse de charge Bader est utilisé pour calculer les charges des ions. Le calcul des phonons est effectué en utilisant $20 \times 20 \times 1$ points k . Les propriétés thermoélectriques sont calculées en appliquant la théorie du transport de Boltzmann et le code BoltzTraP [130]. Le maillage de Monkhorst-Pack de $40 \times 40 \times 1$ est utilisé pour échantillonner la zone de Brillouin (BZ) pour les intégrations dans l'espace réciproque. Le facteur de mérite, mesurant les performances du matériau thermoélectrique, est défini par :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (4.9)$$

où S est le coefficient Seebeck, σ est la conductivité électrique, κ est la conductivité thermique et T est la température absolue. La conductivité thermique des solides provient principalement des électrons κ_e et des vibrations du réseau κ_l . Il est donnée par

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_l \quad (4.10)$$

où la conductivité thermique électronique κ_e , est définie par la loi de Wiedemann Franz : $\kappa_e = LT\sigma$, où L est le nombre de Lorenz et T la température absolue.

2.2 Propriétés structurales et stabilité et transfert de charge

Propriétés structurales et stabilités

Rappelez-vous que le stanène vierge a une structure hexagonale déformée. Comme le montre la figure 4.12, la maille unitaire est composée de deux atomes, appelés $Sn1$ et $Sn2$. La distance interatomique estimée à partir de la structure géométrique optimisée est $d_{Sn-Sn} = 2.83 \text{ \AA}$. La hauteur de flambement (buckling), définie comme la différence entre les coordonnées z des sous-réseaux $Sn1$ et $Sn2$ dans la maille unitaire, s'avère être de $0.85 \text{ \AA}$, et l'angle de liaison est de 111.5° ce qui indique que le stanène vierge présente une géométrie presque tétraédrique. De manière significative, la taille relativement plus grande des atomes de Sn dans une feuille de stanène entraîne des forces de répulsion plus importantes au niveau du noyau interne, contrairement au comportement observé dans les atomes de carbone plus légers dans les nanostructures de graphène. Par conséquent, le stanène présente une structure ondulatoire dans laquelle les atomes adjacents préfèrent une orientation hors du plan avec un mélange d'états d'hybridation orbitale sp^2 et sp^3 . Les paramètres cristallins résultants sont en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales précédentes [143]. La demi-hydrogénation ($H - Sn1Sn2$) ainsi que la fonctionnalisation partielle ($X - Sn1Sn2$) des monocouches de Sn, avec des atomes X ($X = F, Cl, Br, I$), correspondent à la fixation de l'atome $Sn1$ aux atomes X sur un côté de la feuille de stanène, tandis que l'atome $Sn2$ n'est pas décoré, comme l'illustre la figure 4.13. En raison de la symétrie du réseau, nous appelons la cellule unitaire de

nos structures fonctionnalisées $X - Sn1Sn2$. Les nouveaux résultats, en termes de longueur de liaison, de paramètres de flambage et d'angles, sont résumés dans le tableau 3. La plus courte longueur de liaison entre l'étain adsorbé et l'adsorbat est de $1.73 \text{ \AA}$ dans le système adsorbé par H. Cette valeur est en bon accord avec celle mentionnée précédemment dans la littérature [144], garantissant l'exactitude de nos calculs. Dans le cas d'une demi-halogénation, les distances interatomiques d_{Sn-X} et les paramètres de flambage augmentent de façon monotone avec le numéro atomique des halogènes. Cela est en bon accord avec les distances d_{C-X} et d_{Ge-X} observées pour le graphène halogéné, le silicène et le germanène. Cependant, la plus courte longueur de liaison est observée pour les systèmes adsorbés par F. En ce qui concerne les longueurs de liaison entre les atomes de Sn, elles présentent une variation non monotone, comme cela a été rapporté pour le silicène. L'analyse de l'énergie de formation dans [144] indique que le stanène bidimensionnel à moitié hydrogéné ($H - Sn1Sn2$) est stable. Pour les systèmes demi-halogénés ($X - Sn1Sn2$), il sera intéressant d'examiner d'abord leur stabilité structurale en évaluant l'énergie de formation donnée comme suit :

$$E_f = \frac{1}{N}[E_{tot} - E_{Sn} - nE_X] \quad (4.11)$$

où N est le nombre total d'atomes par maille unitaire et n est le nombre d'atomes adsorbés. Tandis que E_{tot} , E_{Sn} et E_X représentent respectivement l'énergie totale des structures à moitié décorées, l'énergie du stanène vierge et l'énergie d'un atome adsorbé isolé. Comme indiqué dans le tableau 4.3, toutes les configurations à moitié fonctionnalisées présentent une valeur négative de l'énergie de formation E_f qui suit une tendance claire le long de leur numéro de colonne dans le tableau périodique, ce qui suggère que la stabilité structurale diminue. De plus, la plus grande valeur absolue de l'énergie de formation E_f pour $H - Sn1Sn2$ révèle sa plus grande stabilité et une possible fabrication expérimentale. La stabilité structurale est également étudiée à travers l'analyse du spectre de dispersion des phonons. La figure 4.14 montre la dispersion des phonons des structures décorées d'atomes de fluor (F), caractérisées par l'électronégativité la plus élevée, comparées à l'hydrogène, qui a la valeur d'électronégativité la plus faible. L'analyse du spectre des phonons de ces deux composés révèle l'absence de fréquence imaginaire le long de toutes les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin dans toutes les branches de phonons. Il s'agit d'une signature forte de la stabilité thermodynamique des dérivés du stanène. La figure illustre clairement six branches optiques pour $H - Sn1Sn2$ et $F - Sn1Sn2$, respectivement), ainsi que trois branches acoustiques correspondant à des fréquences vibratoires

plus basses (allant de 0 à 125 cm^{-1} dans les deux structures). En revanche, les modes optiques supplémentaires dans les structures décorées correspondent à la vibration des atomes X -ad ($X = F, H$) par rapport à leurs plus proches voisins. De plus, au voisinage du point Γ , la plupart des modes propres optiques sont dégénérés, tandis que les branches acoustiques présentent une dispersion linéaire.

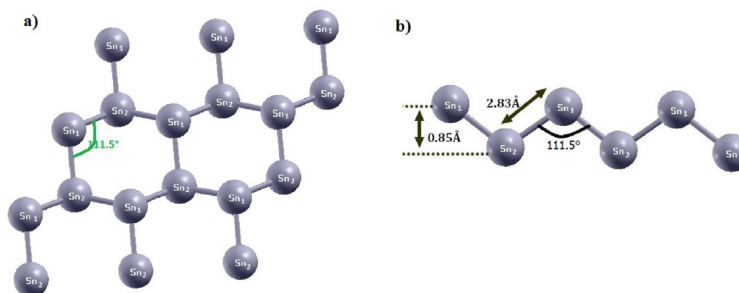


Figure 4.12. – (a) Vue de dessus et (b) vue latérale de la structure optimisée de la monocouche de stanène vierge. [28].

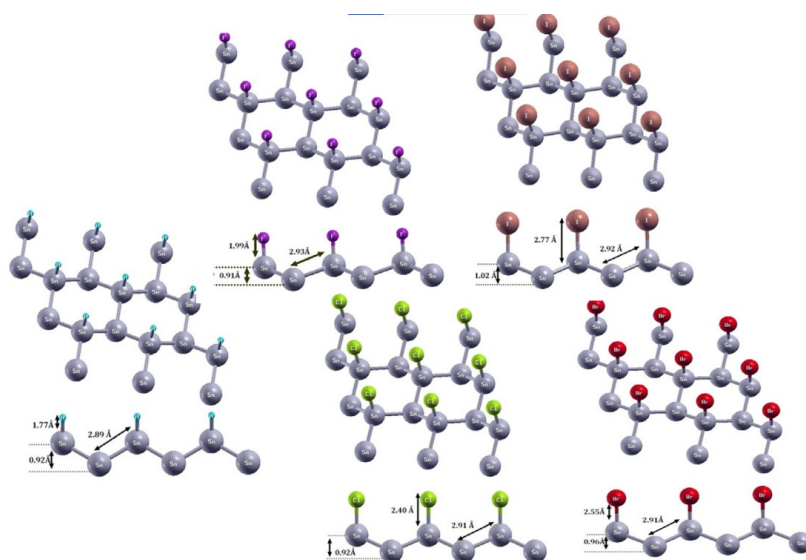


Figure 4.13. – Structures optimisées de structures stanènes demi-décorées [28].

Transfert de charge

Pour mieux comprendre l'interaction entre les atomes, la charge et la distribution de densité, l'analyse de charge de Bader (Bader charge analysis) est utilisée. Les résultats de cette analyse sont donnés dans le tableau 3. Pour le stanène vierge, des liaisons covalentes se forment entre les atomes de Sn, ce qui explique la nature de la liaison dans cette

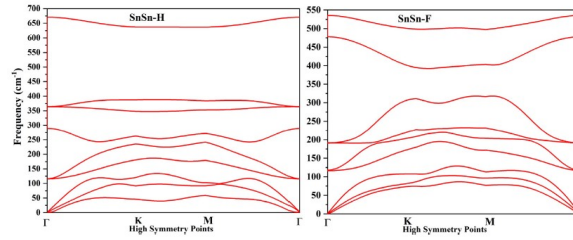


Figure 4.14. – Fréquences des modes acoustiques et optiques des feuilles de Stanène à moitié hydrogénées et à moitié fluorées. [28].

structure. Dans le matériau $H - Sn1Sn2$, les atomes de Sn non décorés gagnent une charge électronique, tandis que $H - Sn1Sn2$ cèdent des charges électroniques à leurs atomes d'hydrogène. Les adsorbants H , caractérisés par une électronégativité plus grande (2.2 pour H contre 1.96 pour Sn), acceptent une charge de $0.28e$. Dans le cas d'une demi-halogénéation, les résultats révèlent un transfert d'électrons des atomes Sn vers les atomes X décorés. Il s'ensuit que les adsorbats, ayant une densité de charge plus élevée dans leur environnement, sont les accepteurs d'électrons des atomes de Sn saturés, en raison de la forte électronégativité des ad-atomes. Pendant ce temps, les électrons sont repoussés des atomes $Sn1$. Ce résultat est cohérent avec les observations précédemment rapportées pour le germanène fluoré, le SiC halogéné et le GeC fluoré [136]. Il en résulte que, pour les atomes XXX , le transfert de charge augmente avec l'électronégativité de ces atomes adsorbés. On peut en déduire que les atomes de Sn décorés établissent une liaison chimique ionique avec les adsorbats de fluor, de chlore et de brome, tandis qu'ils se lient de manière covalente aux atomes d'iode et d'hydrogène

Table 4.3. – Tableau 4.3 : Paramètres structuraux, énergie de formation et transfert de charge caractérisant le stanène demi-décoré, décoré. Les distances interatomiques d et le paramètre de flambage h sont donnés en ($\text{\AA}$). Les angles sont exprimés en ($^\circ$) et l'énergie de formation est exprimée en (eV). Le transfert de charge est donné par (e). Le signe (+) indique une perte d'électrons à l'opposé du signe (-). L'adsorbant $X = H, F, Cl, Br, I$. [28]

Paramètre physique	$H - Sn1Sn2$	$F - Sn1Sn2$	$Cl - Sn1Sn2$	$Br - Sn1Sn2$	$I - Sn1Sn2$
d_{Sn-Sn}	2.90	2.93	2.91	2.91	2.92
d_{Sn-X}	1.83	1.99	2.40	2.55	2.77
h	0.92	0.91	0.92	0.96	1.02
$\hat{SnSnSn}$		110.20°	109.94°	109.59°	108.28°
$\hat{XSnSn}$	104.3°	106.48°	107.57°	107.87°	109.9°
E_{form}	-0.55	-1.35	-0.98	-0.76	-0.76
ρ_{Sn}	-0.07	-0.06	-0.06	-0.07	-0.07
ρ_{SnX}	+0.21	+0.6	+0.42	+0.38	+0.23
ρ_X	-0.28	-0.66	-0.49	-0.45	-0.3

2.3 Propriétés électroniques

Semblables au graphène, au silicène et au germanène, les structures de bande le long des trajets $\Gamma - K - M - \Gamma$, présentées sur la figure 4.15, révèlent que le stanène pur est également un semi-conducteur non magnétique, avec un maximum de bande de valence (VBM) et un minimum de bande de conduction (CBM) se touchant en K . Sa structure de cône de Dirac est principalement dominée par les orbitales $Sn - 3p_z$. La fonctionnalisation chimique avec l'hydrogène détruit le réseau de liaisons π , ouvre l'espace dans le canal de spin majoritaire et ajuste l'ordre magnétique, comme le montrent les figures 4.15 et 4.17. Le cône de Dirac disparaît complètement, donnant naissance à des bandes plates. Des calculs polarisés en spin sont effectués pour déterminer la configuration magnétique préférée pour cette structure, à savoir l'ordre non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM). La comparaison de l'énergie totale correspondante indique que l'état fondamental FM est préféré par le stanène semi-hydrogéné. Le même comportement est observé dans les matériaux à moitié décorés $X - Sn_1Sn_2$ avec $X = I$, où l'atome X établit des liaisons σ avec l'atome hôte SnX , brisant les liaisons pi entre les orbitales p_z des atomes de Sn. Pour une description fiable de la structure électronique, la figure 4.16 montre la densité totale d'états électroniques (DOS), qui révèle que les DOS à spin minoritaire sont clairement métalliques, alors qu'un écart semi-conducteur de 1.52 eV et 0.72 eV existe autour du niveau de Fermi pour les bandes de spin majoritaires de $I - Sn_1Sn_2$ et $H - Sn_1Sn_2$, respectivement. Cependant, le DOS de $F - Sn_1Sn_2$, $Cl - Sn_1Sn_2$ et $Br - Sn_1Sn_2$ montre des courbes symétriques de spin ascendant et descendant. Le spin se divise près du niveau de Fermi, indiquant l'ordre magnétique et le caractère métallique de ces trois systèmes. L'état fondamental de $I - Sn_1Sn_2$ correspond à l'ordre ferromagnétique avec les différences suivantes entre les énergies par cellule unitaire : $E_{FM} - E_{AFM} = 0.021 meV$ et $E_{FM} - E_{NM} = 0.043 meV$. Cependant, $F - Sn_1Sn_2$, $Cl - Sn_1Sn_2$ et $Br - Sn_1Sn_2$ présentent un couplage AFM, car l'état AFM a l'énergie la plus faible par rapport aux états FM et NM. Par conséquent, la décoration avec des adsorbats de fluor, de chlore et de brome, caractérisés par une électronégativité élevée, donne naissance à un caractère métallique antiferromagnétique dans $F - Sn_1Sn_2$, $Cl - Sn_1Sn_2$ et $Br - Sn_1Sn_2$. En revanche $I - Sn_1Sn_2$ et $H - Sn_1Sn_2$ sont des demi-métaux ferromagnétiques, suggérant un moyen réalisable de construire des dispositifs de spin basés sur du stanène à moitié décoré. La figure 4.16 montre que les orbitales p des atomes de Sn insaturés sont le principal facteur induisant l'ordre magnétique dans les feuillets de Sn fonctionnalisés. En effet, les moments magnétiques induits sont principalement

localisés sur les atomes de Sn insaturés, tandis que les atomes adsorbés portent beaucoup moins de moments magnétiques, comme le montre la distribution des spins donnée sur la figure 4.18. Plus précisément, les moments magnétiques locaux, situés sur les atomes de Sn insaturés, sont : $0.41 \mu_B$, $0.38 \mu_B$, $0.34 \mu_B$, $0.36 \mu_B$ et $0.38 \mu_B$ pour les ad atomes H, F, Cl, Br, I , respectivement. Notez que le moment magnétique des ad atomes est étroitement associé au transfert de charge qu'ils obtiennent de leurs atomes SnX décorés correspondants. Sur la base d'une approximation du champ moyen, la température de Curie pour les matériaux ferromagnétiques est définie comme suit : $T_C = \frac{2(E_{AFM} - E_{FM})}{\gamma \times K_B}$ où γ est la dimension structurelle et K_B est la constante de Boltzmann. Pour $H - Sn_1Sn_2$ et $I - Sn_1Sn_2$, la valeur de T_C est d'environ 500 K et 116 K, respectivement. Pour les structures antiferromagnétiques, la température de Néel est estimée à : 464, 383 et 337 K pour $F - Sn_1Sn_2$, $Cl - Sn_1Sn_2$, $Br - Sn_1Sn_2$ respectivement . À l'exception de $I - Sn_1Sn_2$, les températures critiques de $H - Sn_1Sn_2$, $F - Sn_1Sn_2$, $Cl - Sn_1Sn_2$ et $Br - Sn_1Sn_2$ sont supérieures à la température ambiante et à celles du Silicène à moitié hydrogéné et du germanène fonctionnalisé sur un côté [145], ce qui rend ces dérivés du stanène favorables à une application pratique en spintronique

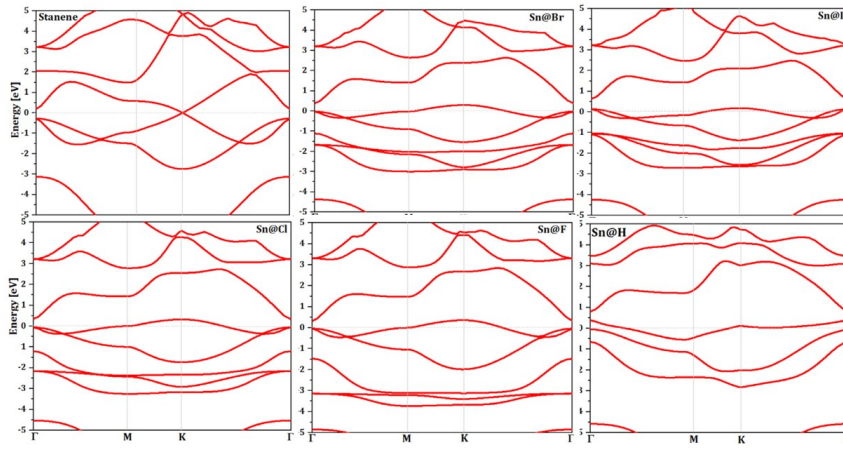


Figure 4.15. – Structure de bande des feuilles de Sn demi fonctionnalisées [28].

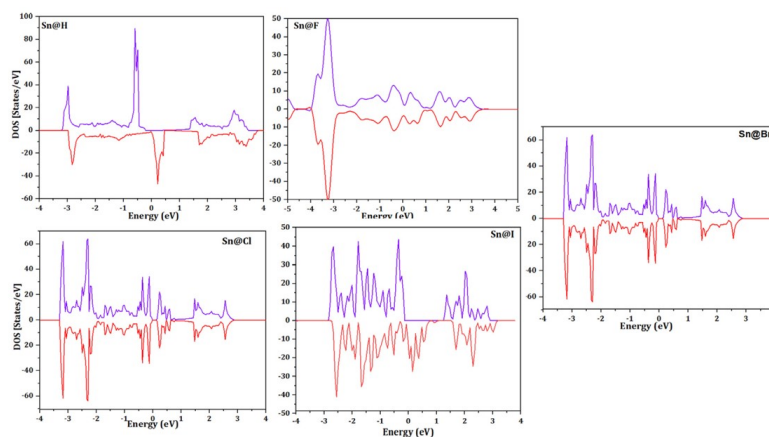


Figure 4.16. – DOS , densité d'états totales des feuilles de Sn a moitié décorées . [28].

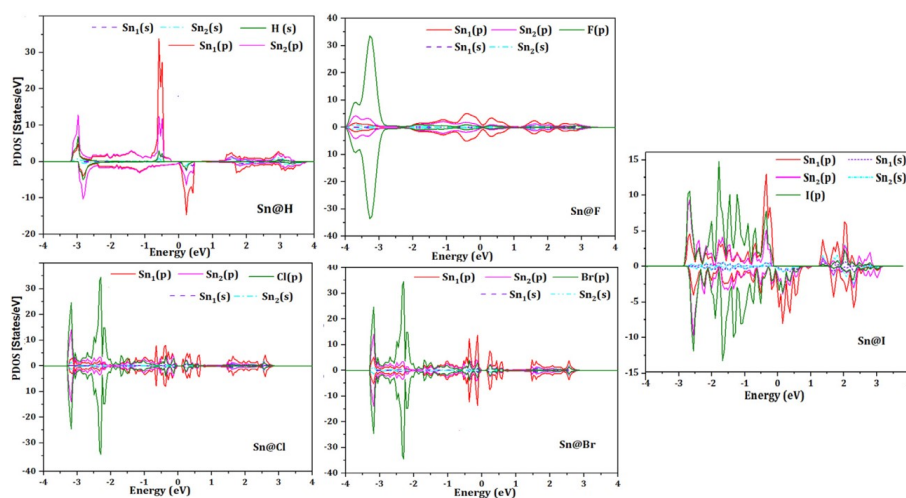


Figure 4.17. – PDOS, partielle densité d'états totales des feuilles de Sn a moitié décorées. [28].

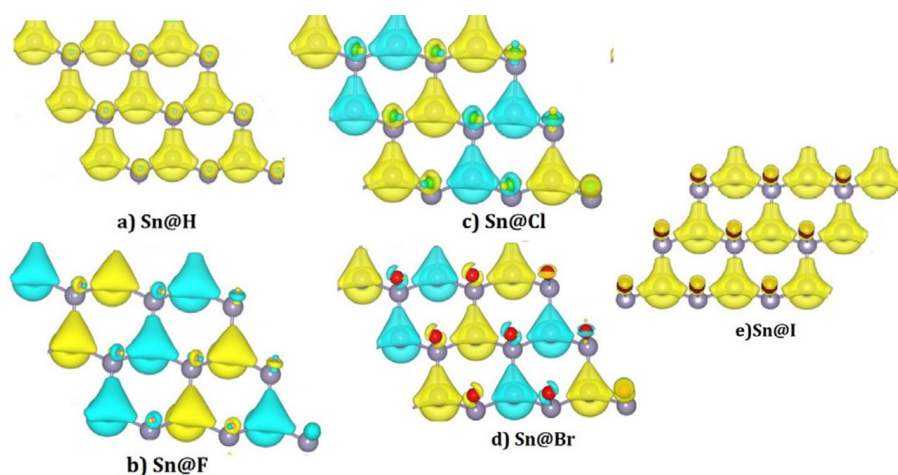


Figure 4.18. – Distribution spatiale de la densité de spin du stanène à moitié décoré. Les courbes jaune et aqua indiquent les valeurs positives et négatives du spin, respectivement. [28].

2.4 Propriétés thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques ont une grande importance, car ils peuvent convertir l'énergie thermique perdue en énergie électrique utile par l'effet Seebeck. Afin d'examiner l'effet de la demi-décoration sur l'efficacité thermoélectrique du stanène, les propriétés de transport basées sur l'effet électronique ont été étudiées. Les propriétés de transport basées sur la structure électronique du stanène sont analysées en calculant les paramètres clés suivants : le coefficient Seebeck (S), la conductivité électrique (σ/τ), la conductivité thermique électronique (κ/τ) et, enfin, le facteur de mérite (ZT). On remarque que les matériaux ayant une faible κ , une conductivité électrique σ élevée et un coefficient Seebeck S important sont considérés comme des matériaux thermo-efficaces. La figure 4.19 présente le coefficient Seebeck (S) en fonction du potentiel chimique $E - E_F$ à différentes températures. Les valeurs positives et négatives de (S) indiquent que les dopants sont respectivement des électrons (type n) et des trous (type p). Le coefficient Seebeck (S) de tous les systèmes diminue fortement avec l'augmentation de la température, ce qui indique une relation inverse avec la concentration des porteurs de charge [146]. En outre, le coefficient Seebeck est plus prononcé pour la région de type p, ce qui s'explique par la forte densité d'états dans cette région, comme le montre explicitement la figure 4.17. Près du niveau de Fermi ($E - E_F = 0\text{eV}$), seuls $H - \text{Sn1Sn2}$ et $I - \text{Sn1Sn2}$ ont des valeurs significatives de coefficient Seebeck par rapport aux trois autres systèmes, ce qui est dû à leur caractère ferromagnétique et demi-métallique. Plus précisément, leur comportement semi-conducteur dans un canal de spin près de E_F fournit une densité d'états électronique

élevée, tandis que les bandes dispersives facilitent le transport des porteurs en raison de leur faible masse effective. Cette constatation concorde bien avec [147], où il est démontré que le coefficient Seebeck est beaucoup plus important dans les semi-conducteurs que dans les métaux. Les courbes représentant la conductivité électrique par temps de relaxation (σ/τ) sont affichées en fonction de $E - E_F = 0$ à différentes températures dans la figure 4.20. On peut en déduire que ces courbes sont peu sensibles aux variations de température, ce qui peut s'expliquer par la structure électronique de ces matériaux. Les intensités les plus élevées sont observées pour le type n par rapport au type p dans tous les dérivés du stanène. Dans la gamme de températures de 300 à 900 K, σ/τ atteint sa valeur la plus élevée, soit $20.39 \times 10^{20} \Omega^{-1}.m^{-1}.s^{-1}$ à 300 K pour la feuille de stanène partiellement fluorée, suivie de $17.10 \times 10^{20} \Omega^{-1}.m^{-1}.s^{-1}$ pour le stanène à moitié décoré avec des atomes de Br. Cependant, la courbe du composé $SnSn - H$ présente la conductivité électrique la plus faible. Il convient de noter que la conductivité électrique est principalement due aux orbitales p des atomes de stanène non décorés, comme on peut le déduire de la figure 4.17. En outre, la mobilité élevée des électrons, résultant du caractère métallique de nos composés, est le principal facteur responsable de la haute conductivité électrique, conformément à la relation $\sigma = ne\mu$ où e est la charge électronique et n est la densité des porteurs de charge [148]. La conductivité thermique (κ), qui affecte inversement la performance thermoélectrique d'un matériau, est donnée dans la figure 4.21. Ce paramètre ne dépend que de la partie électronique (κ_e), car la contribution de la vibration du réseau (κ_l) est très faible dans le stanène et peut donc être ignorée ($\kappa_e \gg \kappa_l$). De plus, les adsorbants halogènes réduisent significativement la conductivité thermique du réseau. L'examen de la figure 4.21 révèle que la conductivité thermique électronique augmente avec la température, car elle est directement liée à cette dernière par la loi de Wiedemann-Franz : $\kappa_e = L\sigma$ où L est le nombre de Lorenz et T la température absolue. En comparant les dérivés du stanène, la semi-fluoruration donne la conductivité thermique la plus élevée en dopage p, tandis que la demi-iodation conduit à la valeur la plus élevée pour le dopage n. Cependant, $SnSn - H$ présente la plus petite valeur de κ_e . Sur la base de nos résultats sur les propriétés de transport discutées ci-dessus, le facteur de mérite électronique (ZT_e), qui est la limite supérieure du facteur de mérite thermoélectrique (ZT), est présenté sur la figure 4.22 en fonction du potentiel chimique pour différentes températures. L'examen des courbes révèle que le facteur de mérite thermoélectrique est très sensible au type de dopage, mais moins affecté par la température, car son augmentation diminue légèrement la valeur de ZT . En outre, comme prévu, le ZT le plus faible est enregistré pour le composé $SnSn - F$ en raison de sa grande conductivité thermique et de son faible

coefficient Seebeck. Toutefois, à température ambiante, $\text{SnSn} - \text{H}$ présente le plus grand $ZT_e = 0.99$ près du niveau de Fermi, suivi de 0.72 pour $\text{SnSn} - \text{ISnSn} - \text{ISnSn} - \text{I}$. Cela rend ces matériaux très appropriés pour une application dans l'industrie du refroidissement thermoélectrique sans aucun dopage. Avec le dopage n, toutes les feuilles de stanène décorées d'un côté ont des valeurs ZT_e proches de 1. En outre, à la température la plus élevée (900 K), le facteur de mérite rend ces composés utiles dans les générateurs d'énergie. Par rapport à d'autres matériaux 2D, comme le graphène avec $ZT_e = 0.08$ et certains composés à base de graphène, tels que 0.38 pour la monocouche de CP [149], ainsi que 0.33, 0.25 et 0.70 pour les feuilles de SiC , GeC et SnC [123], respectivement, on peut en déduire que ces composés sont adaptés aux applications thermoélectriques, notamment dans l'industrie du refroidissement thermoélectrique.

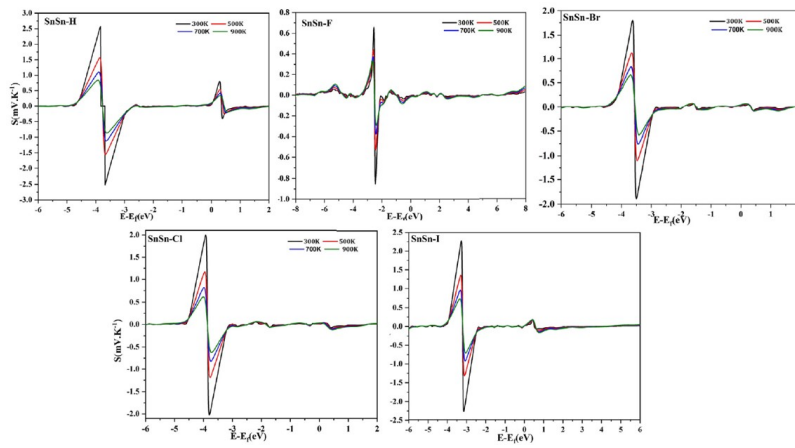


Figure 4.19. – Dépendance thermique de l'effet Seebeck pour les dopages n et p [28].

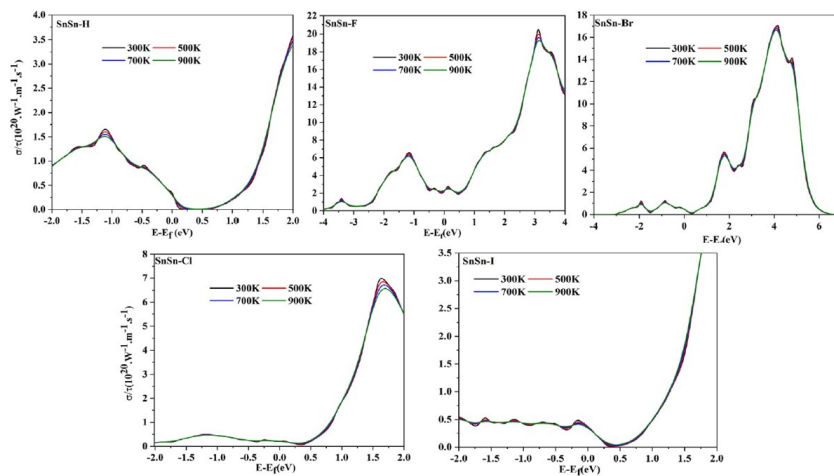


Figure 4.20. – Conductivité électrique en termes de température T(K). [28].

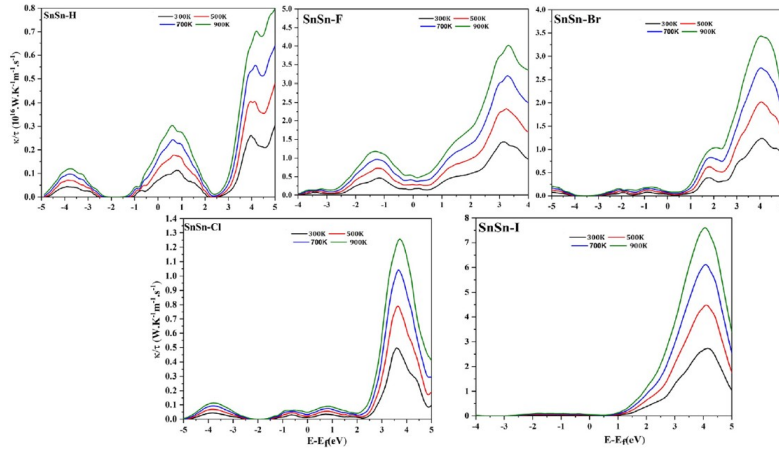


Figure 4.21. – Conductivité thermique électronique en fonction de la température T(K) pour les dopages n et p. [28].

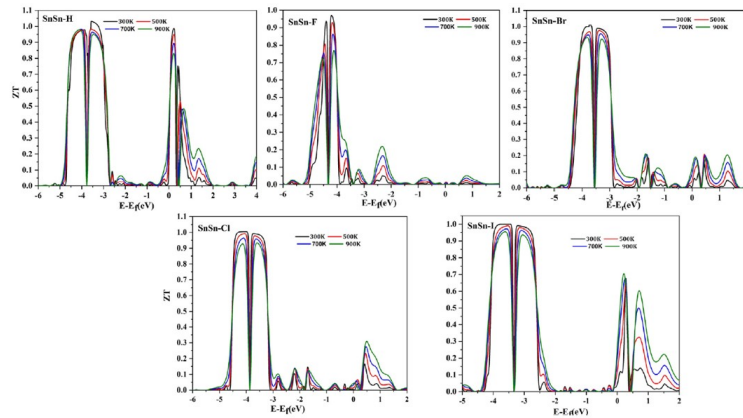


Figure 4.22. – Facteur de mérite thermoélectrique (ZT) pour les matériaux demi-décorsés $X - Sn_1Sn_{2..}$. [28].

Ce travail rapporte l'effet de la demi-hydrogénation et de la demi-halogénéation sur la stabilité, les propriétés électroniques, magnétiques et thermoélectriques de la monocouche de stanène dans le cadre des calculs *ab initio*. Le transfert de charge des atomes de Sn vers leurs atomes X entraîne une modification de la distribution de densité de charge des liaisons, induisant directement une modulation drastique des propriétés magnétiques et électroniques. On constate que $I-Sn_1Sn_2$ et $H-Sn_1Sn_2$ présentent un caractère demi-métallique ferromagnétique avec $E_g \uparrow = 1.52 \text{ et } 0.72 \text{ eV}$, respectivement. Cependant Sn_1Sn_2 , $Cl-Sn_1Sn_2$, $Br-Sn_1Sn_2$ présentent un comportement métallique avec un ordre antiferromagnétique. Les propriétés thermoélectriques de tous les systèmes révèlent que le coefficient Seebeck (S) diminue à mesure que la température augmente, ce qui est une caractéristique des systèmes métalliques. L'étude détaillée des coefficients Seebeck, de la conductivité électrique ainsi que de la conductivité thermique électronique met en évidence des valeurs élevées de ZT de 0.99 et 0.72 obtenues pour $I-Sn_1Sn_2$ et $H-Sn_1Sn_2$ respectivement, à température ambiante. Ces performances peuvent être attribuées à la faible conductivité thermique et au fort coefficient Seebeck de ces systèmes. En résumé, ces modifications des propriétés électroniques, magnétiques et thermoélectriques du stanène, dues à la demi-fonctionnalisation, constituent une découverte importante qui rend ces matériaux prometteurs pour l'injection de spin et les applications thermoélectriques.

3 Propriétés transport des nouveaux composés Full-Heusler Mn_2CoZ ($Z = Tl, Bi$)

Dans cette étude, nous analysons en profondeur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, thermoélectriques et optiques des nouveaux alliages Heusler complets Mn_2CoTl et Mn_2CoBi , en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en conjonction avec la théorie semi-classique du transport de Boltzmann. Grâce à l'analyse de la structure de bande et de la densité d'états (DOS), nous mettons en évidence l'effet ferromagnétique et la nature demi-métallique de ces deux alliages Heusler, soulignant leur potentiel pour des applications en spintronique. De plus, nos calculs révèlent des moments magnétiques de spin cohérents avec le comportement de Slater-Pauling. Par ailleurs, les alliages Heusler étudiés présentent de bonnes caractéristiques diélectriques. L'examen des spectres de réflectivité et d'absorption démontre que la structure Mn_2CoBi présente une réponse optique améliorée dans le domaine visible par rapport à Mn_2CoTl , qui favorise la région UV. En ce qui concerne les propriétés de transport, les alliages Heusler

complets présentent une conductivité du réseau remarquablement faible, conduisant à des performances thermoélectriques exceptionnelles avec des valeurs de ZT record atteignant : 0.58 et 0.75 à 800 K, 0.702 et 0.68 à 500 K, 0.52 et 0.43 à 300 K, respectivement pour Mn_2CoTl et Mn_2CoBi , ces résultats mettent en évidence le potentiel considérable des alliages Heusler complets en tant que matériaux thermoélectriques adaptés aussi bien aux basses qu'aux hautes températures.

3.1 Détails du calcul

Les calculs numériques des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des deux alliages Heusler complets Mn_2CoTl et Mn_2CoBi sont réalisés à l'aide du code Wien2k, basé sur la méthode FLAPW [150], avec la fonction d'échange-corrélation PBE-GGA en spin polarisé [151]. Le rayon atomique est pris égal à 2,34 pour Mn , 2,34 pour Co , 2,46 pour Tl et 2,46 pour Bi . Un maillage $(22 \times 22 \times 22)$ est utilisé pour l'intégration dans le système cubique, ce qui génère 10 648 k-points dans la zone de Brillouin irréductible. La constante de réseau (a), le module de compressibilité (B_0), sa dérivée (B'_0) et l'énergie minimale à pression nulle (E_0) en fonction du volume ont été ajustés Mn_2CoTl et Mn_2CoBi , en utilisant l'équation d'état de Birch-Murnaghan, donnée par [152] :

$$E(V) = E_0 + \frac{VB_0}{B'_0} \left\{ \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0}}{B'_0 - 1} \right] + 1 \right\} - \frac{B_0V_0}{B'_0 - 1} \quad (4.12)$$

avec V et V_0 représentant respectivement le volume déformé et le volume d'équilibre à pression nulle, et la pression étant définie par $P = -\frac{dE}{dV}$ tandis que la dérivée première de la pression par rapport au volume, correspondant au module de compressibilité B_0 , est définie comme $B_0 = -V \frac{dP}{dV}$. Cette grandeur mesure la contrainte produite dans les matériaux. Pour améliorer les propriétés électroniques et magnétiques des alliages Heusler complets, le potentiel d'échange-corrélation modifié de Becke-Johnson (mBJ) est utilisé [16]. Les corrélations électroniques de Coulomb sont également prises en compte via la méthode GGA+U [42, 43], où le terme de Hubbard pour les ions Mn^{2+} est fixé à 3,5 eV. Cette correction est cruciale pour une meilleure description des systèmes électroniques fortement corrélés. De plus, comme la fonctionnelle hybride prédit des bandes interdites plus précises que les fonctionnelles conventionnelles et fournit des résultats plus fiables, la fonctionnelle hybride HSE [41] est également utilisée à des fins de comparaison. En

outre, en appliquant la règle de Slater-Pauling, définie par la relation suivante :

$$M_{tot} = Z_{tot} - 24 \quad (4.13)$$

nous en déduisons le moment magnétique total de la structure (M_{tot}) en fonction du nombre total d'électrons de valence par cellule unitaire (Z_{tot}).

La fonction diélectrique définie comme $\varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, la somme de sa partie réelle et imaginaire ε_1 et ε_2 respectivement est cruciale pour dériver des grandeurs optiques linéaires comprenant la réflectivité, l'absorption, l'extinction, l'EELS et autres. Plus précisément, l'indice de réfraction ($\eta(\omega)$), qui dépend de la longueur d'onde (λ), s'exprime par [27] :

$$\eta(\omega) = \sqrt{0.5 \times (\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1^2)} \quad (4.14)$$

Le coefficient d'extinction ($\chi(\omega)$), qui caractérise l'intensité de l'interaction dans un phénomène de diffusion, est donné par [41] :

$$\chi(\omega) = \sqrt{0.5 \times (\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1^2)} \quad (4.15)$$

De plus, le coefficient d'absorption ($\alpha(\omega)$) décrit la nature électronique du matériau et est lié à la bande interdite optique du composé. Ce paramètre renseigne sur les différentes transitions optiques lors de l'absorption du rayonnement incident. Un autre paramètre important est $L(\omega)$; décrivant la perte d'énergie d'un jeune électron traversant un matériau, et défini comme [113] :

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \quad (4.16)$$

Enfin, la réflectivité $R(\omega)$, le rapport entre la puissance incidente et la puissance réfléchie, peut être estimée à l'aide de cette formule :

$$R(\omega) = \frac{(1 - \eta)^2 + \chi^2}{(1 + \eta)^2 + \chi^2} \quad (4.17)$$

En utilisant la théorie semi-classique du transport de Boltzmann avec l'approximation du temps de relaxation [129], nous calculons les propriétés de transport des électrons et évaluons les performances thermoélectriques en déterminant le facteur mérite ZT , à l'aide de l'équation suivante :

$$ZT = \frac{(S)^2 \times \sigma \times T}{\kappa_e + \kappa_l} \quad (4.18)$$

Où S est coefficient Seebeck, σ conductivité électrique, κ_e conductivité thermique électronique, κ_l conductivité thermique de réseau.

3.2 Propriétés structurales et électromagnétiques

3.2.1 Structure géométrique et stabilité

Les composés Full-Heusler, de formule chimique générale X_2YZ , sont constitués de quatre réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés et cristallisent dans le groupe spatial Fm-3m ou Fm-43m. Ces alliages sont divisés en deux familles distinctes, à savoir les types XA (inverse) et L21 (régulière), en raison de leurs configurations atomiques non équivalentes. Le premier type, noté L21, présente la structure Cu_2MnAl , où les atomes X_2 forment un sous-réseau cubique primitif, tandis que les cubes adjacents de ce sous-réseau sont alternativement occupés par des atomes Y ou Z [11, 119]. Le deuxième type, appelé structure XA, possède le prototype Hg_2CuTi [11, 119]. Dans les composés X_2YZ , les sites préférés des atomes X et Y sont principalement déterminés par leur nombre d'électrons de valence. Lorsque le nombre d'électrons de valence de l'atome Y est supérieur à celui de l'atome X, on observe une structure Heusler de type XA [119].

La figure 4.23 représente la structure cristalline des deux alliages Heusler complets, Mn_2CoTl et Mn_2CoBi . Ces composés ont été étudiés pour la première fois. Les deux structures peuvent exister dans les phases Hg_2CuTi et Cu_2MnAl . Afin de prédire leur constante de réseau d'équilibre ainsi que leur stabilité structurale, c'est-à-dire déterminer si la configuration XA ou L21 est la plus stable, nous effectuons une optimisation de leur structure géométrique. Les courbes énergie-volume des deux phases, tracées sur la figure 4.23, montrent que l'énergie des structures de type XA est inférieure à celle des structures de type L21 pour les deux alliages Heusler. Il s'ensuit que Mn_2CoTl et Mn_2CoBi sont plus stables dans la configuration de type XA. Par conséquent, comme leurs analogues Heusler complets, Mn_2CoTl et Mn_2CoBi cristallisent dans une structure cubique appartenant au groupe spatial Fm-43m (S.G. No. 216) avec les positions atomiques suivantes : Mn_1 : (0,0,0), Mn_2 : (0.25, 0.25, 0.25), Co : (0.5, 0.5, 0.5), Z (Tl ou Bi) : (0.75, 0.75, 0.75), respectivement, similaires à celles de l'alliage Ru_2CrAl [119]. Le tableau 4.4, présente les paramètres optimisés pour le type XA stable, calculés à l'aide de l'équation de Birch Murnaghan. On peut en déduire que la constante de réseau est proche des valeurs expérimentales mesurées pour Mn_2NiGa et Mn_2CoSb [153]. De plus, le volume est en bon accord avec les résultats antérieurs rapportés dans la littérature [153]. Par ailleurs,

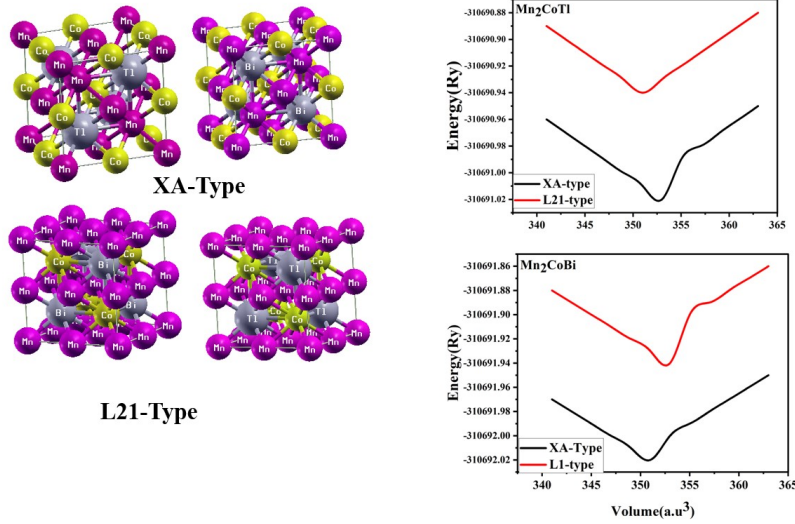


Figure 4.23. – Structure cristallographique pour les alliages Heusler complets Mn_2CoZ ($Z = Tl, Bi$) et courbe énergie-volume optimisée pour les composés Heusler Mn_2CoZ ($Z = Tl, Bi$) sous fonction de corrélation d'échange PBE-GGA. [29].

$B'_0 < 4$ dans les deux composés Heusler révélant que la compression est forte. Il convient

Table 4.4. – Tableau 4.4 : Constante de réseau optimisée a_0 (en Å), modules de volume B_0 (en GPa) et sa dérivée B'_0 (en GPa), l'énergie totale E_0 à leur équilibre et l'énergie de formation E_{form} en (Ry) des deux alliages Heusler complet Mn_2CoZ . [29]

X_2YZ	a_0	V_0	B_0	B'_0	$E_0(Ry)$	$E_{form}(Ry)$
Mn_2CoTl	6,50	353	245	2,8	-310691	-1,273
Mn_2CoBi	5,90	351	242	2,6	-310692	-1,262

de rappeler qu'à ce jour, aucune étude expérimentale ou théorique n'a été menée sur ces composés. Afin de vérifier s'ils peuvent être synthétisés, nous analysons leur stabilité thermodynamique en déterminant leur énergie de formation correspondante (E_{form}). Ce paramètre, E_{form} décrit la quantité d'énergie absorbée ou libérée lors d'une réaction chimique et se définit comme suit [70] :

$$E_{form} = E_{tot} - (2 \times E_{Mn} + E_{Co} + E_Z) \quad (4.19)$$

où E_{tot} est l'énergie totale à l'équilibre, et où E_{Mn} , E_{Co} et E_Z correspondent à l'énergie totale par atome pour les atomes de Mn , Co , Z ($Z = Tl, Bi$), respectivement, dans des conditions ambiantes. Ainsi, une valeur négative de E_{form} indique que les deux composés sont plus stables, ce qui signifie que les deux alliages de Heusler sont énergétiquement stables et pourraient être synthétisés expérimentalement dans des conditions ambiantes. Des résultats similaires ont été rapportés pour le Mn_2CoSb [154], qui a été fabriqué avec

succès.

3.2.1 Propriétés électroniques et magnétiques

Les propriétés électroniques polarisées en spin des alliages Heusler complets Mn_2CoTl et Mn_2CoBi sont étudiées en termes de structure de bande dans la zone de Brillouin et de densité d'états tracée pour les états spin majoritaires et spin minoritaires. D'après la figure 4.24, les principaux états électroniques sont disponibles dans le canal spin up(majoritaire) tandis que le canal spin down affiche moins d'états électroniques autour du niveau de Fermi fixé à 0 eV. Il s'ensuit qu'en utilisant GGA, les deux systèmes représentent un comportement demi-métallique comme leurs analogues Mn_2CoZ ($Z = Al, Ge, Si, Ga$) [119]. Les états de spin down(minoritaire) montrent des bandes interdites étroites égales à 1 eV et 0, 875 eV pour Mn_2CoTl et Mn_2CoBi respectivement. Cette énergie de gap est supérieure à celle trouvée pour des alliages Heusler similaires, notamment Mn_2CoSn (0,13 eV) Mn_2CoAl (0,46 eV), Mn_2CoSi (0,53 eV), Mn_2CoGa (0,24 eV) [119]. Donc les deux composés Mn_2CoTl et Mn_2CoBi ont la possibilité d'être utilisé dans des dispositifs spintroniques. De plus, le profil PDOS de la figure 4.25 suggère que les Co et Mn (états d) s'étendent sur presque toute la région énergétique du DOS. Plus précisément, la partie supérieure de la bande de valence est principalement composée des orbitales de liaison Mn-(d) et Co-(d), tandis que l'hybridation des états d est plus bas dans le canal spin-down dans la bande de conduction. Il s'ensuit que l'écart dans le sens de rotation vers le bas provient principalement de l'hybridation covalente entre les états d d'énergie inférieure de l'atome de métal de transition à haute valence Co et les états d d'énergie supérieure. Ainsi, les interactions d-d proches du niveau de Fermi sont les principales responsables du comportement demi-métallique de nos systèmes. De plus, l'hybridation p-d doit également être prise en compte puisque les électrons p des atomes (Tl, Bi) s'hybrident également avec les états d des éléments Mn et Co . Dans le canal spin-down, on peut remarquer qu'une hybridation plus élevée est créée entre les orbitales Co et Mn-3d et les états Tl-p par rapport à celles des états Co- et Mn-3d avec Bi-p. L'état p de Tl a une énergie plus profonde que l'état p de Bi, ce qui entraîne une diminution de l'énergie des états Co et Mn-3d en raison de l'effet de l'hybridation p-d. Cette conclusion est confirmée par la structure de bande représentée sur les figures 4.26. Les courbes des structures de bande électronique polarisées en spin sont tracées sur les figures 4.24 et 4.25 en utilisant quatre approximations différentes, à savoir GGA, GGA+mBJ, GGA+U. et HSE en absence de couplage spin-orbite (SOC). Ils montrent tous une tendance similaire à celle des DOS ci-dessus.

En effet, le caractère demi-métallique est assuré au niveau de Fermi par le canal de spin minoritaire présentant une propriété semi-conductrice, par opposition au canal de spin majoritaire, qui est métallique avec des intersections de bandes. La largeur de la bande interdite est non nulle en raison de la diminution globale des états Co et Mn-3d en dessous et au-dessus de E_F , comme indiqué précédemment. Les bandes interdites correspondant aux ralentissements de Mn_2CoTl et Mn_2CoBi sont respectivement de 1 eV et 0,889 eV par GGA. Ces valeurs sont augmentées légèrement par mBJ et HSE, GGA + U en l'absence de couplage spin-orbite, comme résumé dans le tableau 4.5. Un comportement similaire a également été rapporté pour Ru_2CrAl [113] et Mn_2CoZ ($Z = Al, Ga, Ge, Si$) [155]. Les propriétés électroniques polarisées en spin des alliages de Heusler complets Mn_2CoTl et Mn_2CoBi sont étudiées en termes de structure de bande dans la zone de Brillouin et de densité d'états, tracée pour les états de spin majoritaire et minoritaire. D'après la figure 4.24, les principaux états électroniques sont disponibles dans le canal de spin up (majoritaire), tandis que le canal de spin down affiche moins d'états électroniques autour du niveau de Fermi, fixé à 0 eV. Il s'ensuit qu'en utilisant la GGA, les deux systèmes présentent un comportement demi-métallique, même comportement observé dans leurs analogues Mn_2CoZ ($Z = Al, Ge, Si, Ga$) [119]. Les états de spin down (minoritaires) montrent des bandes interdites étroites de 1 eV et 0,875 eV pour Mn_2CoTl et Mn_2CoBi respectivement. Cette énergie de gap est supérieure à celle trouvée pour des alliages de Heusler similaires, notamment Mn_2CoSn (0,13 eV) Mn_2CoAl (0,46 eV), Mn_2CoSi (0,53 eV), Mn_2CoGa (0,24 eV) [119]. Ainsi, les deux composés Mn_2CoTl et Mn_2CoBi pourraient être utilisés dans des dispositifs spintroniques. Par ailleurs, le profil PDOS de la figure 4.25 suggère que les états d des atomes de Co et Mn s'étendent sur presque toute la région énergétique du DOS. Plus précisément, la partie supérieure de la bande de valence est principalement composée des orbitales de liaison $Mn-d$ et $Co-d$, tandis que l'hybridation des états d est plus marquée dans le canal spin down, au sein de la bande de conduction. Il s'ensuit que l'écart dans le canal spin down provient principalement de l'hybridation covalente entre les états d d'énergie inférieure de l'atome de métal de transition à haute valence (Co) et les états d d'énergie supérieure. Ainsi, les interactions $d-d$ proches du niveau de Fermi sont les principales responsables du comportement demi-métallique de ces systèmes. De plus, l'hybridation $p-d$ doit également être prise en compte, car les électrons p des atomes $Z(Tl, Bi)$ s'hybrident également avec les états d des éléments Co et Mn. Dans le canal spin down, on observe une hybridation plus marquée entre les orbitales $Co-d$, $Mn-d$ et $Tl-p$, par rapport à celle impliquant $Co-d$, $Mn-d$ et $Bi-p$. L'état p de Tl étant plus profond que celui de Bi , il en résulte une diminution de l'énergie

des états Co et Mn due à l'effet de l'hybridation $p - d$. Cette conclusion est confirmée par la structure de bande représentée sur la figure 4.26. Les courbes des structures de bande électronique polarisées en spin, tracées sur les figures 4.24 et 4.25, sont obtenues en utilisant quatre approximations différentes : GGA, GGA+mBJ, GGA+U et HSE, en l'absence de couplage spin-orbite (SOC). Elles montrent toutes une tendance similaire à celle du DOS. En effet, le caractère demi-métallique est préservé au niveau de Fermi, où le canal de spin minoritaire présente une propriété semi-conductrice, tandis que le canal de spin majoritaire est métallique avec des intersections de bandes. La largeur de la bande interdite est non nulle en raison de la diminution globale des états $Co-d$ et $Mn - d$ en dessous et au-dessus de E_F , comme mentionné précédemment. Les bandes interdites des alliages Mn_2CoTl et Mn_2CoBi sont respectivement de 1 eV et 0,889 eV selon la GGA. Ces valeurs augmentent légèrement avec les approximations mBJ, HSE et GGA+U en l'absence de couplage spin-orbite, comme résumé dans le tableau 4.5. Un comportement similaire a également été rapporté pour Ru_2CrAl [113] et Mn_2CoZ ($Z = Al, Ga, Ge, Si$) [155]. Les graphiques de densité de charge électronique, tracés sur la figure 4.27,

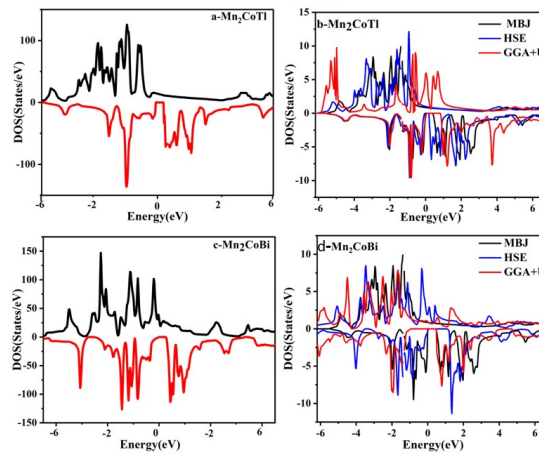


Figure 4.24. – Densité d'états totale pour deux alliages Heusler complets, Mn_2CoTl et Mn_2CoBi , en utilisant les méthodes GGA-mBJ, HSE, GGA et GGA+U. Le niveau de Fermi est fixé à 0,0 eV. [29].

révèlent que la forme et la couleur du nuage de densité de charge du bismuth (Bi) sont différentes de celles du thallium Tl . Cela peut être dû à sa forte électronégativité. En effet, les valeurs d'électronégativité pour Mn , Co , Tl et Bi sont respectivement de 1,55, 1,88, 1,62 et 2,02. À partir de ces tracés, il est également évident que la symétrie sphérique de la densité de charge de Co et la symétrie non sphérique de celle de Mn indiquent que ces deux éléments interagissent de manière métallique. De plus, les lignes sphériques autour des éléments Co et Z ($Z = Tl, Bi$), ainsi que la densité de charge calculée, révèlent

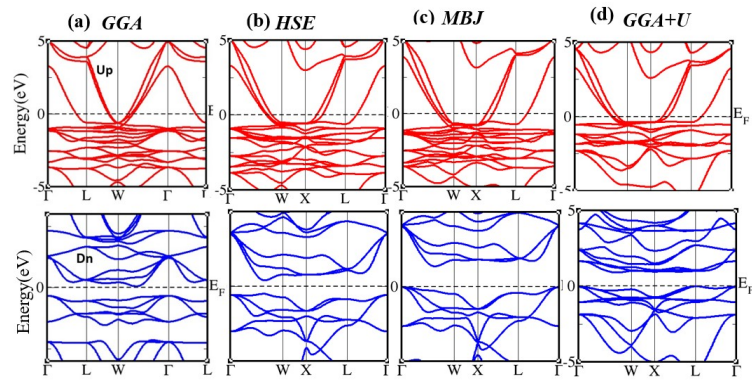


Figure 4.25. – Structure de bande des deux alliages Heusler complets, Mn_2CoTl et Mn_2CoBi . [29].

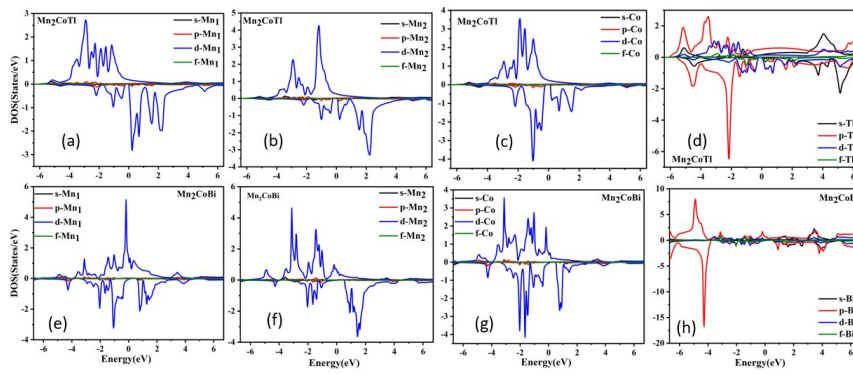


Figure 4.26. – Densité d'états partielle pour deux alliages Heusler complets, Mn_2CoTl et Mn_2CoBi . [29].

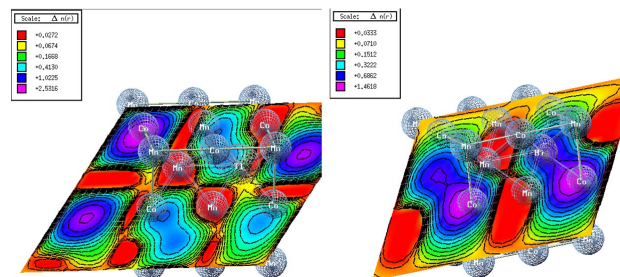


Figure 4.27. – Tracés de contour de densité de charge correspondant de deux alliages Heusler Mn_2CoTl et Mn_2CoBi . [29].

une dominante de caractère ionique dans la liaison chimique entre ces atomes. Comme ces deux composés contiennent des atomes lourds avec de grands rayons atomiques, le couplage spin-orbite (SOC) devrait être pris en compte afin d'inclure la contribution du moment magnétique orbital des atomes au moment magnétique total [113]. Ainsi, lorsque le SOC est considéré, les bandes interdites sont élargies, en particulier pour Mn_2CoBi , Bi étant plus lourd que Tl . Un résultat similaire a été rapporté pour l'alliage demi-Heusler $TiCoBi$. La comparaison des valeurs des bandes interdites calculées avec les données de la littérature montre que nos composés possèdent une énergie de bande interdite relativement élevée, comparable ou supérieure à celle des alliages Heusler quaternaires $FeRuTiSi$ et $FeRuTiGe$ [156], ainsi qu'aux alliages de Heusler complets Mn_2HfX ($X = Si, Ge$). Par ailleurs, les structures de bandes de spin up et spin down de chaque composé ne sont pas superposées, ce qui indique la présence d'un ordre magnétique dans ces systèmes. En l'absence de SOC, les moments magnétiques antiparallèles des atomes équivalents de Mn (Mn_1, Mn_2) totalisent un nombre entier correspondant au moment magnétique total. Les valeurs du moment magnétique de chaque atome sont répertoriées dans le tableau 4.6. Le moment magnétique total, calculé en utilisant la GGA, est de $1,99\mu_B$ pour Mn_2CoTl et de $3,99\mu_B$ pour Mn_2CoBi , ce qui est cohérent avec les valeurs de $2\mu_B$ et $4\mu_B$ prévues par la règle de Slater-Pauling. Nos résultats sont très proches de ceux trouvés pour Mn_2CoGa [155] et Mn_2CoSb , obtenus en utilisant la GGA et la règle de Slater-Pauling. Comme prévu, une légère augmentation du moment magnétique est observée lors de l'utilisation des approximations HSE, mBJ et GGA+U, comme indiqué dans le tableau 5. L'inclusion du SOC induit une augmentation significative du moment magnétique total (M_t), comme cela a été observé pour Ru_2CrAl [113]. Cette augmentation du moment magnétique peut être attribuée à divers facteurs, notamment la disposition des atomes, la symétrie cristalline et la structure électronique. En effet, lorsque le spin est couplé au moment orbital des électrons, il peut étendre la distribution du moment magnétique sur différents sites atomiques au sein de l'alliage, ce qui entraîne une structure électronique plus complexe. La stabilité magnétique de Mn_2CoZ est analysée dans la figure 4.28 pour les phases énergétiquement favorables, à savoir :

- (i) L'ordre ferromagnétique (FM), où les moments magnétiques des éléments des deux alliages sont tous alignés dans le même sens.
- (ii) L'ordre ferrimagnétique (FI), où les moments magnétiques sont antiparallèles mais d'amplitudes différentes, avec une somme vectorielle non nulle.
- (iii) La phase antiferromagnétique (AFM), où les spins sont alignés de manière antiparallèle et s'annulent mutuellement.

Les courbes obtenues montrent que la phase FM présente l'énergie la plus faible par rapport aux états antiferromagnétiques et ferrimagnétiques. Ainsi, ces alliages de Heusler sont ferromagnétiques, comme la majorité des alliages de Heusler à base de Mn_2 , qui adoptent un ordre ferromagnétique [11,155]. On peut en déduire que Mn_2CoTl et Mn_2CoBi sont des demi-métaux ferromagnétiques caractérisés par une polarisation de spin de 100%, ce qui en fait des candidats prometteurs pour les applications en spintronique et la fabrication de dispositifs de mémoire.

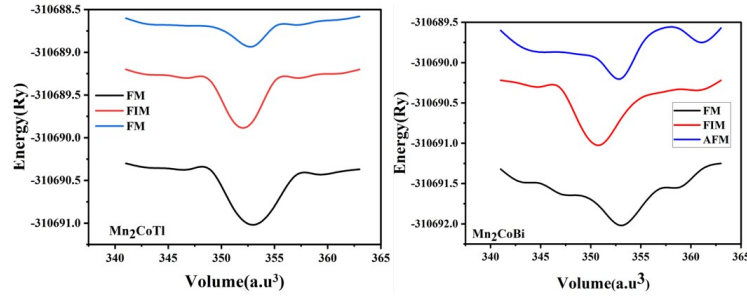


Figure 4.28. – La stabilité magnétique calculée pour les alliages Heusler complets Mn_2CoTl et Mn_2CoBi . [29].

Table 4.5. – Tableau 4.5 : Énergie de bande interdite (eV) et moment magnétique total en (μ_B) obtenus en utilisant GGA, GGA+U, mBJ, HSE pour les deux alliages Heusler Mn_2CoTl et Mn_2CoBi . [29]

Heusler alloys	Mn_2CoTl	Mn_2CoBi	Mn_2CoTl	Mn_2CoBi	Other work
Methode	without SOC	without SOC	with SOC	with SOC	Other work
E_g (GGA)	1 eV	0.88 eV	1.05 eV	0.97 eV	0.34
E_g (GGA-MBJ)	1.237 eV	1.32 eV	1.249 eV	1.52 eV	1.59
E_g (GGA-HSE)	1.248 eV	1.289 eV	1.28 eV	1.487 eV	1.702
E_g (GGA+U)	1.3 eV	1.58 eV	1.789 eV	1.857 eV	1.53 [?]
M_t (GGA)	1.99 μ_B	3.998 μ_B	2.5 μ_B	4.02 μ_B	3.997
M_t (GGA-MBJ)	2.02 μ_B	4.099	3.45 μ_B	4.6 μ_B	4.16
M_t (GGA-HSE)	2.07 μ_B	4.04 μ_B	3.7 μ_B	4.72 μ_B	•
M_t (GGA+U)	2.2 μ_B	4.17 μ_B	4	4.998 μ_B	•

Table 4.6. – Tableau 4.6 : Moment magnétique total et partiel en (μ_B) obtenu à l'aide de GGA pour les deux alliages Heusler Mn_2CoBi et Mn_2CoTl . [29]

X_2YZ	$M_{tot}\mu_B$	$M_{Mn_1}\mu_B$	$M_{Mn_2}\mu_B$	$M_{Co}\mu_B$	$M_{Bi}\mu_B$	$M_{Tl}\mu_B$
Mn_2CoTl	1,99	3,16	-2,12	1	—	0,05
Mn_2CoBi	3,99	3,95	-1,79	0,95	0,88	—

3.3 Propriétés optiques

Différents paramètres optiques des deux alliages de Heusler complets sont estimés dans la plage d'énergie des photons incidents comprise entre 0 et 14 eV, à l'aide de la GGA. Seule la direction xxx est prise en compte, car une réponse similaire est obtenue dans d'autres directions en raison de la phase cubique et de la nature isotrope des structures. Le spectre de la partie réelle de la fonction diélectrique ε_1 est représenté sur la figure 4.29(a). Les courbes montrent des valeurs statiques non nulles de 40 et 70, correspondant respectivement à Mn_2CoTl et Mn_2CoBi . Cette différence est attribuée à l'énergie de gap plus faible de Mn_2CoBi par rapport à Mn_2CoTl . Nos valeurs statiques sont supérieures aux 24 et 21 rapportées pour Mn_2ZrGe et Mn_2ZrSi [11], et équivalentes aux 67, 64 et 55 trouvées pour Co_2TiGa , Co_2TiB et Co_2TiAl , respectivement [114]. Cependant, elles sont inférieures à celles rapportées pour Fe_2MnSi , Fe_2MnSn et Fe_2MnGe , qui sont proches de 100 [89]. Par ailleurs, lorsque l'énergie des photons incidents augmente, les deux spectres de ε_1 diminuent et présentent différents pics dans la plage d'énergie de 0,0 à 6,0 eV, puis se stabilisent pour des valeurs d'énergie supérieures à 9,16 eV pour Mn_2CoBi et 8,09 eV pour Mn_2CoTl . Plus précisément, les courbes de ε_1 atteignent leur valeur maximale dans la région infrarouge (IR). Les valeurs négatives de ε_1 indiquent la réfraction de la lumière incidente dans la structure Mn_2CoTl dans l'intervalle [6,3 – 13] eV, tandis que la réfraction de la lumière incidente pour Mn_2CoBi se produit à 2,2 eV et pour des énergies supérieures à 8 eV. Ces valeurs d'énergie confirment le caractère métallique du canal de spin up des deux composés de Heusler Mn_2CoZ ($Z = Tl, Bi$), ce qui est cohérent avec leur DOS et leur profil de structure de bande discuté précédemment. Il en résulte que Mn_2CoBi réfracte davantage la lumière incidente que Mn_2CoTl . Les spectres de ε_2 , présentés sur la figure 4.29(b), fournissent des informations sur les différentes transitions possibles entre les niveaux d'énergie de la bande de valence et de la bande de conduction au niveau de Fermi. Le passage d'électrons le plus probable se situe dans la gamme infrarouge, ce qui met en évidence la nature métallique des composés. Autrement dit, à faible énergie du photon incident, les électrons effectuent des transitions intrabandes. Toutefois, la décroissance rapide des courbes de ε_2 pour des énergies $E \geq 9\text{eV}$ révèle l'oscillation du plasma de surface, correspondant aux faibles valeurs de la partie imaginaire. De plus, les spectres de ε_2 montrent des valeurs non nulles, liées à la nature métallique du spin up des deux composés. Les pics les plus intenses sont observés dans les régions infrarouge (IR) et visible, respectivement pour les structures Mn_2CoTl et Mn_2CoBi . Ces pics correspondent à différentes transitions $d - d$ entre les états $Mn/Co - 3d$ de la

bande de valence et ceux de la bande de conduction, ce qui est cohérent avec le DOS et la structure de bande. Des résultats similaires ont été rapportés pour Ru_2CrAl [113] et Mn_2ZrGa [11], qui sont de bons candidats pour les dispositifs optiques utilisés dans la partie visible du spectre électromagnétique. Dans ce qui suit, nous nous concentrons sur l'indice de réfraction, qui détermine dans quelle mesure le trajet de la lumière est courbé ou réfracté lorsqu'elle pénètre dans un matériau. Les courbes de l'indice de réfraction $\eta(\omega)$ sont affichées sur la figure 4.30(a). La valeur statique $\eta(0)$ est égale à 6,5 et 8,2 pour Mn_2CoTl et Mn_2CoBi , respectivement. Ces valeurs sont comparables à celles trouvées pour Co_2TiZ ($Z = Ga, B, Al$) [114], mais inférieures à celles rapportées pour Mn_2ZrZ ($Z = Si, Ge$) [11] et Fe_2MnSi [89]. Les valeurs les plus élevées de $\eta(\omega)$ sont observées dans la région du rayonnement infrarouge pour Mn_2CoTl et Mn_2CoBi . Ces valeurs reflètent le ralentissement de l'impulsion des photons dans les structures en raison d'obstacles sur leur trajectoire ou d'interactions avec les électrons, phénomène attribué à une densité plus élevée du matériau [113]. Selon [113], la densité d'un matériau dépend de la nature des liaisons entre ses atomes. Dans notre cas, les deux composés présentent une liaison métallique dominante. Les courbes du coefficient d'extinction $\chi(\omega)$, tracées sur la figure 4.30(b), fournissent des informations sur l'absorption de la lumière dans une certaine gamme de longueurs d'onde. Les deux spectres de $\chi(\omega)$ suivent la même tendance que la partie imaginaire de ε_2 . De nombreux pics apparaissent dans la plage d'énergie de 0,0 à 8,3 eV. L'absorption maximale est observée à 1,45 eV (région infrarouge) pour Mn_2CoTl et à 2,25 eV (région visible) pour Mn_2CoBi . Cela souligne le potentiel de ces composés pour la fabrication de dispositifs optiques. La réflectivité, définie comme le rapport entre la puissance incidente et la puissance détectée, est présentée sur la figure 4.31(a). Pour Mn_2CoTl , les valeurs maximales de $R(\omega)$, respectivement 56% et 65%, sont observées à 0,74 eV et 13,65 eV, dans l'infrarouge et l'ultraviolet (UV). Des résultats similaires sont observés pour Mn_2CoBi , avec des valeurs plus élevées de 66% et 74% à 2,4 eV et 13 eV, respectivement. Ce comportement est commun à la majorité des alliages de Heusler [113, 114]. Par rapport à des composés analogues, ces taux de réflectivité sont inférieurs aux 96% rapportés pour Mn_2ZrZ dans la région IR [11], mais proches des 72% observés pour Fe_2MnSi dans la région UV [89] et des 62% mesurés pour Co_2TiAl dans le domaine visible [114]. figure 10(b) représente les spectres d'absorption $\alpha(\omega)$. Fondamentalement, ceux-ci sont liés à la bande interdite optique du composé et renseignent sur les différentes transitions optiques (interbande ou intrabande) entre les niveaux d'énergie lors de l'absorption du rayonnement incident sur le matériau. Ici, divers pics sont observés dans les spectres de $\alpha(\omega)$, en accord avec les spectres de la fonction diélectrique discu-

tés précédemment. Plus précisément, la valeur minimale d'absorption, correspondant à Mn_2CoBi et Mn_2CoTl , est située dans la région infrarouge du rayonnement incident (en dessous de 1,6 eV). Cependant, un pic d'absorption net apparaît dans la partie visible du spectre électromagnétique (1,6 – 3,6 eV), et les pics les plus intenses, d'intensités respectives $1,74 \times 10^4 cm^{-1}$ et $2,33 \times 10^4 cm^{-1}$, sont répertoriés dans le tableau 7. Il en résulte que Mn_2CoBi présente une meilleure absorption dans les régions UV et visible par rapport à Mn_2CoTl , tandis que les deux composés sont transparents dans la région IR. De plus, les alliages Mn_2CoZ ($Z = Tl, Bi$) sont opaques dans le domaine UV, en bon accord avec les alliages Ru_2CrAl [113], Co_2TiAl [114] et Mn_2ZrZ de type Heusler [11]. La conductivité optique $\sigma(\omega)$ est présentée sur la figure 4.32(a). Elle commence à augmenter à partir de 0,0 eV, et de nombreux pics sont observés dans les spectres. Les valeurs maximales de conductivité optique, apparaissant dans la région UV et répertoriées dans le tableau 7, sont comparables à celles trouvées pour Co_2TiGa [114], mais inférieures à celles associées à Mn_2ZrZ [11] et Fe_2MnSi [89]. Nous avons remarqué que Mn_2CoBi présente un pic maximal d'intensité $10,3 \times 10^3 \Omega.cm$ dans le domaine visible, tandis que le pic de $6,54 \times 10^3 \Omega.cm$ pour Mn_2CoTl émerge dans la gamme UV. Il convient de noter que seuls les résultats optiques obtenus à l'aide de l'approximation GGA ont été discutés jusqu'à présent. Cependant, nous avons également pris en compte d'autres approximations qui améliorent significativement les propriétés optiques des deux alliages de Heusler. Pour illustrer cela, nous avons tracé les courbes obtenues par mBJ, qui montrent une augmentation notable des valeurs du coefficient d'absorption, de la réflectivité et de la conductivité optique pour pour Mn_2CoBi et pour Mn_2CoTl , par rapport aux valeurs obtenues avec la GGA. De plus, le spectre de la partie réelle de ε pour Mn_2CoBi présente un second pic intense dans la région visible. Par ailleurs, les valeurs maximales de la partie imaginaire de la fonction diélectrique, du coefficient d'extinction et de la conductivité optique sont répertoriées dans le tableau 4.7. Il en résulte que Mn_2CoBi est un excellent matériau diélectrique et pourrait être utilisé dans la fabrication de cellules solaires fonctionnant dans le domaine visible. Quant à Mn_2CoTl , ses valeurs maximales de conductivité, de réflectivité et d'absorption sont observées dans la région UV. Ainsi, ce composé pourrait être utilisé comme absorbeur de rayonnement UV dans divers dispositifs sensibles.

3.4 Propriétés de transport

Pour explorer la dépendance thermique des coefficients de transport ainsi que l'efficacité maximale des alliages de Heusler complets Mn_2CoZ ($Z = Tl, Bi$), nous étudions leur

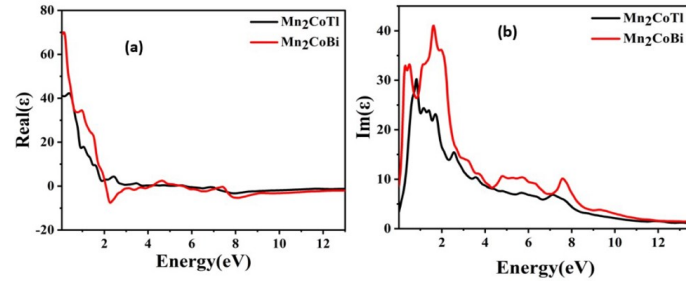


Figure 4.29. – (a) Parties réelles et (b) imaginaires de la fonction diélectrique pour les deux alliages Heusler Mn_2CoZ ($Z = Tl; Bi$) [29].

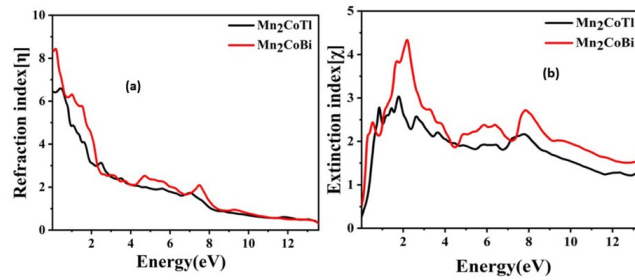


Figure 4.30. – (a) Coefficient réfraction et (b) coefficient d'extinction de la fonction diélectrique pour les deux alliages Heusler Mn_2CoZ ($Z = Tl; Bi$) [29].

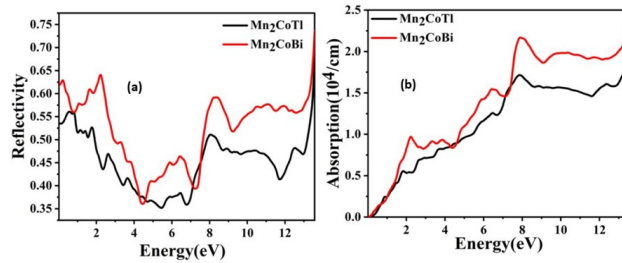


Figure 4.31. – (a) Réflectivité (b) coefficient d'absorption de la fonction diélectrique pour les deux alliages Heusler Mn_2CoZ ($Z = Tl; Bi$) [29].

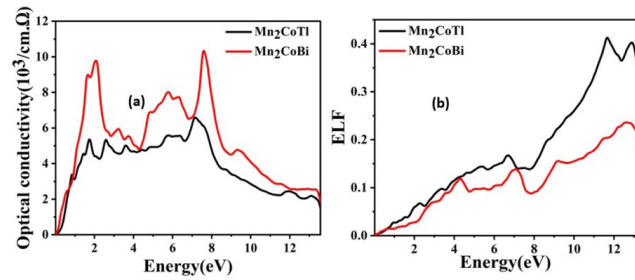


Figure 4.32. – (a) Conductivité optique et (b) fonction de perte d'énergie (ELF) de la fonction diélectrique pour les deux alliages Heusler Mn_2CoZ ($Z = Tl; Bi$) [29].

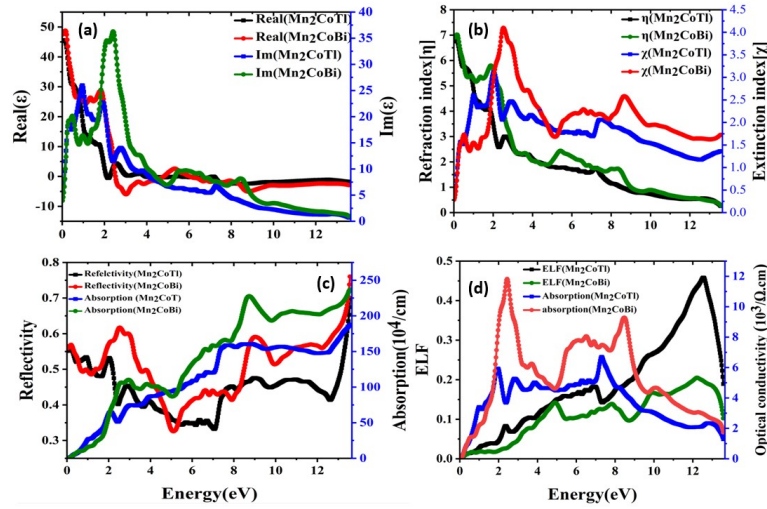


Figure 4.33. – (a) Fonction diélectrique réelle et imaginaire, (b) indice de réfraction et d’extinction, (c) paramètres d’absorption et ELF, (d) conductivité et réflectivité correspondant aux alliages Heusler Mn_2CoZ ($Z = Tl; Bi$) utilisant l’approximation mBJ. [29].

method	GGA		MBJ	
Optical parameter	Mn_2CoTl	Mn_2CoBi	Mn_2CoTl	Mn_2CoBi
$\varepsilon_1(0)$	40	70	45	48
$\varepsilon_2(\omega)_{max}$	32	42	26	37
$\eta(0)$	6.5	8.2	6.7	6.96
$\chi(\omega)_{max}$	2.987	4.4	3.01	4.1
$R(\omega)_{max}$	65%	74%	69%	78%
$L(\omega)_{max}$	40%	24.9%	47%	19%
$\alpha(\omega)_{max}(10^4.cm^{-1})$	1.74	2.3	187	237.9
$\sigma(\omega)_{max}(10^3/\Omega.cm)\Omega$	6.54	10.3	6.70	11.82

Figure 4.34. – Tableau 4.7 : Diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ et maximum $\varepsilon_2(\omega)_{max}$; réfraction statique $\eta(0)$, valeurs maximales des coefficients d’extinction $\chi(\omega)_{max}$ et d’absorption $\alpha(\omega)_{max}$, valeur maximale de : énergie de perte $L(\omega)_{max}$ et réflectivité $R(\omega)_{max}$, conductivité optique $\sigma(\omega)_{max}$ associé à deux alliages Heusler complets Mn_2CoZ ($Z = Tl, Bi$) en utilisant les méthodes GGA et mBJ. [29].

facteur de mérite ZT. Le coefficient de Seebeck, dû à la différence de potentiel créée par le gradient de température, qui provoque le transfert d'électrons libres du site à haute température vers celui à basse température, est calculé à trois températures : 300 K (température ambiante), 500 K et 800 K. La variation du coefficient de Seebeck en fonction de $E - E_F$ est représentée sur la figure 4.34(a, b). Les valeurs maximales du coefficient de Seebeck (S) sont de $500 \mu V/K$ et $554 \mu V/K$, respectivement pour Mn_2CoTl et Mn_2CoBi à température ambiante. Elles diminuent ensuite de manière presque exponentielle avec l'augmentation de la température. Ces valeurs sont supérieures à celles trouvées pour Mn_2MgGe et Mn_2RhSi [29]. D'après la figure 4.32, les valeurs du coefficient de Seebeck sont négatives pour les énergies comprises dans les intervalles suivants :

- $[-1,08, -1][1,08, 1][1,08, -1]$, $[-1,65, -1,67][1,65, -1,67][1,65, -1,67]$, $[0,7,0,95][0,7, 0,95][0,7,0,95]$ et $[1,20,1,21][1,20, 1,21][1,20,1,21]$ eV pour Mn_2CoTl ,
- $[-1, -0,8][1, -0,8][1, -0,8]$, $[-0,2,0][0,2, 0][0,2,0]$ et 1,98 eV pour Mn_2CoBi

. Cela signifie que les électrons sont les principaux porteurs de charge, indiquant un dopage de type n. Cependant, les valeurs positives de S dans les autres régions suggèrent un dopage de type p. La conductivité électrique des deux alliages de Heusler complets est présentée sur les figures 4.35(a, b). Elle atteint son maximum à 800 K pour Mn_2CoBi et 500 K pour Mn_2CoTl . Comme prévu, Mn_2CoTl possède une bande interdite plus large que Mn_2CoBi . La différence entre les températures correspondant aux valeurs maximales s'explique par une densité d'états électroniques plus élevée au niveau de Fermi, qui favorise un flux plus fluide des porteurs de charge. Les conductivités thermiques correspondantes, tracées sur les figures 4.35(c, d), augmentent avec la température et atteignent un maximum de $1,58 \times 10^{16} W/m.K.s$ et $1,26 \times 10^{16} W/m.K.s$ pour Mn_2CoTl et Mn_2CoBi , respectivement, à 800 K. À température ambiante, ces valeurs sont plus faibles : $0,5 \times 10^{16} W/m.K.s$ et $0,64 \times 10^{16} W/m.K.s$. Enfin, le facteur de mérite ZT pour les deux alliages Mn_2CoTl et Mn_2CoBi est tracé sur la figure 4.36. Les valeurs maximales observées sont :

- 0,75 pour Mn_2CoBi à 800 K,
- 0,702 pour Mn_2CoTl à 500 K.

À 300 K, les valeurs respectives sont 0,52 pour Mn_2CoTl et 0,43 pour Mn_2CoBi . À 800 K, ces valeurs sont supérieures à celle trouvée pour Fe_2MnSi (0,1) [89]. Il en résulte que Mn_2CoTl présente de meilleures performances à 300 K et 500 K par rapport à Mn_2CoBi garantissant ainsi une efficacité accrue à température ambiante, comme résumé dans le tableau 4.8. Enfin, ces résultats à température ambiante révèlent que ces alliages sont de nouveaux candidats potentiels pour l'injection de spin et les applications

thermoélectriques.

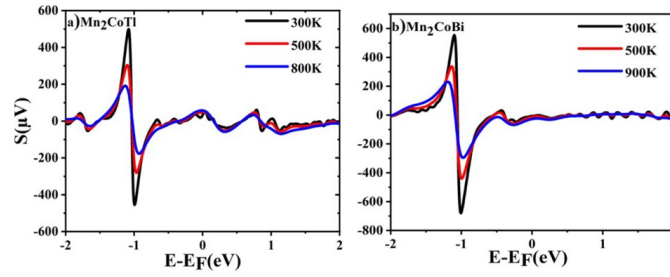


Figure 4.35. – Coefficient Seebeck des deux alliages Heusler Mn_2CoTl . et Mn_2CoBi . [29]

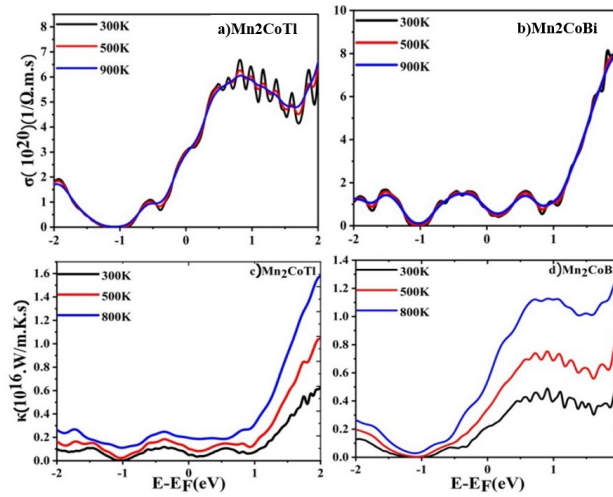


Figure 4.36. – Conductivité thermique et électrique des deux alliages Mn_2CoTl . et Mn_2CoBi . [29]

Table 4.7. – Tableau 4.8 :Maximales valeurs de thermoélectriques paramètres des deux alliages Heusler Mn_2CoTl . et Mn_2CoBi . [29]

Thermoélectrique paramètre	Mn_2CoTl	Mn_2CoBi
$S_{max}(\mu V/K)$	500	554
$\kappa_{max}(W/m.K.s)$	$1,67 \times 10^{16}$	$1,26 \times 10^{16}$
$\sigma_{max}(/ \Omega.cm)$	6.9×10^{20}	8.5×10^{20}
ZT(300K)	0,52	0,43
ZT(500K)	0,702	0,68
ZT(800K)	0,58	0,75

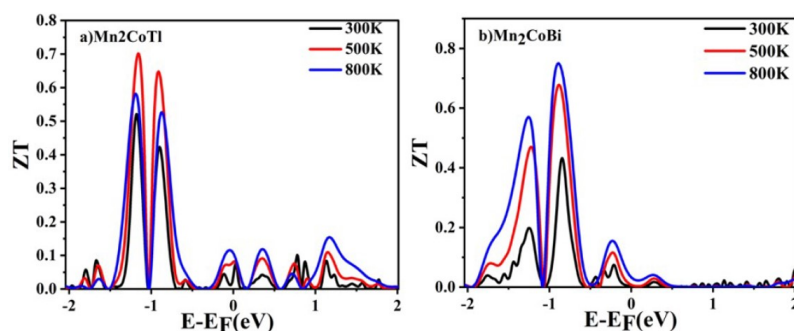


Figure 4.37. – Facteur de mérite (ZT) des deux alliages Heusler Mn_2CoTi . et Mn_2CoBi . [29]

Les propriétés optiques, thermoélectriques, électroniques et magnétiques des deux alliages de Heusler demi-métalliques Mn_2CoBi et Mn_2CoTi ont été étudiées. Il s'avère que la structure Mn_2CoBi , avec un gap de 0,87 eV, est un meilleur matériau diélectrique comparé à Mn_2CoTi , dont le gap est de 1 eV. De plus, les deux composés sont moins absorbants dans la région infrarouge (IR). Des valeurs de réflectivité maximales de 65 % et 75% sont observées dans la région ultraviolette (UV) pour Mn_2CoTi et Mn_2CoBi , respectivement. Par ailleurs, les deux structures présentent une faible conductivité thermique du réseau et une conductivité électrique élevée. En conséquence, la valeur maximale du facteur de mérite ZT est observée pour Mn_2CoBi , suivie de Mn_2CoTi . Ces résultats suggèrent que les deux alliages de Heusler possèdent une excellente capacité de transport des électrons, aussi bien à basse température qu'à haute température. Ils constituent ainsi des candidats prometteurs pour la fabrication de cellules solaires à magnétorésistance, de dispositifs spintroniques et de systèmes thermoélectriques.

4 Propriétés électromagnétiques de nouveau alliage Heusler quaternaire $TiNbCoAl$

Les alliages de Heusler complets sont constitués de quatre sous-réseaux cubiques interpénétrés à faces centrées, avec la formule chimique X_2YZ , où X et Y sont des atomes de transition ou des terres rares, et où Z est un élément du groupe principal. Lorsqu'un atome X est remplacé par un autre métal de transition X' , on obtient un alliage de Heusler quaternaire de formule chimique $XX'YZ$, où X et X' ainsi que Y sont des métaux de transition, tandis que Z appartient aux blocs p et s du tableau périodique. En général, les alliages de Heusler quaternaires adoptent une structure cristalline de type $LiMgPdSn$, dont

la cellule primitive contient quatre atomes. Il existe trois structures cristallines différentes pour ces alliages, selon la disposition des atomes constitutifs. Elles sont appelées Type 1, Type 2 et Type 3, et correspondent à différentes positions de Wyckoff, comme le montre le tableau 1. L'électronégativité et la taille des atomes influencent l'occupation préférée des sites cristallographiques. Parmi les nombreux alliages de Heusler disponibles, ceux à base de lanthane (La), de cobalt (Co) et de titane (Ti) suscitent un intérêt particulier en raison de leurs bonnes performances thermoélectriques. À l'aide de simulations basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation GGA-PBE, nous avons étudié les propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage quaternaire de Heusler TiNbCoAl. Nos calculs montrent que l'arrangement atomique de cet alliage correspond au Type 1. De plus, l'analyse des énergies de formation indique que ce composé est thermodynamiquement stable, ce qui signifie qu'il peut être synthétisé expérimentalement. L'étude des propriétés électroniques révèle que TiNbCoAl est un alliage ferromagnétique et demi-métallique, avec une bande interdite de 1,37 eV et un moment magnétique de $3\mu_B$.

Les feuilles de GeC fonctionnalisées, les feuilles de Sn semi-fonctionnalisées, ainsi que les alliages de Heusler Mn_2CoZ ($Z = Tl, Bi$), présentent d'excellentes propriétés optiques, thermoélectriques et magnétiques. Ces caractéristiques les rendent potentiellement exploitables dans la fabrication de cellules solaires à magnétorésistance, en spintronique et pour le développement de dispositifs thermoélectriques.

Conclusion

Notre étude nous a permis d'effectuer des calculs ab initio en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), basée sur l'approximation du gradient généralisé (GGA), ainsi que des calculs semi-classiques de Boltzmann (BTE). Ces simulations ont été réalisées pour étudier les propriétés structurales, magnétiques, électroniques, optiques et thermoélectriques des nouveaux alliages de Heusler complets Mn_2CoZ ($Z = Tl, Bi$) ainsi que des monocouches de GeC fluoré et de stanène semi-fonctionnalisés. L'étude des propriétés électroniques et magnétiques a révélé que : les feuilles de GeC fluoré sont des semi-conducteurs, avec une bande interdite de 3,31 eV, 1,77 eV et 1,81 eV pour F-GeC, F-CGe et F-GeC-F, respectivement les alliages de Heusler Mn_2CoZ ($Z = Tl, Bi$) et les monocouches $H-Sn1Sn2$, $I-Sn1Sn2$ sont des demi-métaux ferromagnétiques, avec des moments magnétiques de : $0,41 \mu_B$ et $0,38 \mu_B$ pour $H-Sn1Sn2$, $I-Sn1Sn2$, $1,99 \mu_B$ et $3,99 \mu_B$ pour Mn_2CoTl et Mn_2CoBi respectivement. Ces quatre structures demi-métalliques présentent une polarisation de spin de 100%, ce qui leur confère un fort potentiel pour des applications en spintronique, telles que l'injection de spin et la magnétorésistance. Par ailleurs, les monocouches $X-Sn1Sn2$ ($X = F, Cl, Br$) sont des métaux antiferromagnétiques. L'analyse des propriétés thermoélectriques a montré que les alliages de Heusler Mn_2CoZ ($Z = Tl, Bi$) et les monocouches de Sn et GeC semi-fonctionnalisées possèdent d'excellentes propriétés de transport à température ambiante. Les valeurs maximales du facteur de mérite ZT obtenues sont : 0,99 pour la monocouche H-SnSn ; 0,75 pour l'alliage Mn_2CoBi à 800 K ; 0,81 pour les feuilles de GeC fluoré à 900 K.

Par conséquent, ces structures sont d'excellents candidats pour la fabrication de dispositifs thermoélectriques fonctionnant aussi bien à haute qu'à basse température. En ce qui concerne les propriétés optiques, nous avons observé que : La fluoruration complète des feuilles F-GeC-F améliore l'absorption dans le domaine UV et visible. Les alliages de Heusler Mn_2CoZ sont moins absorbants dans l'infrarouge, ce qui signifie qu'ils sont transparents dans cette région. L'absorption maximale est observée dans l'UV, à la fois

pour les feuilles de GeC fluoré et pour les alliages de Heusler, ce qui suggère leur potentiel pour la fabrication de cellules solaires et de dispositifs optoélectroniques. Enfin, nous avons constaté une amélioration significative des propriétés électroniques, optiques et magnétiques des alliages de Heusler Mn_2CoZ après l'application du couplage spin-orbite, que ce soit via les méthodes GGA, MBJ, HSE ou GGA+U. .

Bibliographie

- [1] M.N.Adroja, , S.B. Mehta, and M.P.Shah. "Review of thermoelectricity to improve energy quality." International Journal of Emerging Technologies and Innovative Research JETIR 2 (2015) : 847-850.
- [2] M.Boxwell. Solar electricity handbook : A simple, practical guide to solar energy-designing and installing photovoltaic solar electric systems. Greenstream publishing, 2010.
- [3] J.Fleurial, "Advanced Thermoelectric Technology : Powering Spacecraft and Instruments to Explore the Solar System." Science NASA (2016).
- [4] K.Walker, "How Can Thermo-Electrical Generators Help the Environment ? AZO Clean Tech." (2013).
- [5] N.Jaziri, et al. "A comprehensive review of Thermoelectric Generators : Technologies and common applications." Energy reports 6 (2020) : 264-287.
- [6] F.J.DiSalvo. "Thermoelectric cooling and power generation." Science 285.5428 (1999), 703-706.
- [7] X.Mu, et al. "Thermal transport in graphene oxide—from ballistic extreme to amorphous limit." Scientific reports 4.1 (2014) : 3909.
- [8] E.Kaewnuam, et al. "Development of lithium yttrium borate glass doped with Dy³⁺ for laser medium, W-LEDs and scintillation materials applications." Journal of Non-Crystalline Solids 464 (2017),96-103.
- [9] M.S.Souares, et al. "Immunosensing based on optical fiber technology : Recent advances." Biosensors 11.9 (2021) : 305.
- [10] L.B. Drissi, F.Z. Ramadan, N.B.J. Kanga, Optoelectronic properties in 2D GeC and SiC hybrids : DFT and many body effect calculations, Mater. Res. Express 5(1) (2018) 015061.

- [11] A.Anjami et al. Ab-initio study of mechanical, half-metallic and optical properties of Mn₂ZrX (X= Ge, Si) compounds. Results in physics 7 (2017), 3522-3529.
- [12] S.A.Wolf. "Spintronics—A retrospective and perspective." IBM journal of research and development 0.1 (2006), 101-110.
- [13] C.Felser, and G. H. Fecher,. Spintronics : from materials to devices. Springer Science and Business Media, 2013.
- [14] C.Ebner, W. F.Saam, and D.Stroud. "Density-functional theory of simple classical fluids. I. Surfaces." Physical Review A 14.6 (1976), 2264.
- [15] P. Haas, F. Tran, and P. Blaha, "Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals," Physical Review B,79(2009) , 085104.
- [16] F. Tran and P. Blaha, "Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential," Physical Review Letters, 102(2009), 226401.
- [17] A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories, The Journal of Chemical Physics, Volume 98(1993), pp.1372-1377.
- [18] K.S.Novoselov, et al. "Electric field effect in atomically thin carbon films." science 306.5696 (2004), 666-669.
- [19] F.Heusler. Über magnetische Manganlegierungen. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 5(1903),219.
- [20] D.Cooper et al. "ISRN Condensed Matter." Phys 2012 (2012), 501686. 4656.
- [21] M.E.Dávila, and G.Le Lay. "Few layer epitaxial germanene : a novel two-dimensional Dirac material." Scientific reports 6.1 (2016) , 1-9.
- [22] J.C.Garcia, et al. Group IV graphene-and graphane-like nanosheets. The Journal of Physical Chemistry C 115.27 (2011), 13242-13246.
- [23] S.Saxena, R.P.Chaudhary, and S.Shukla. "Stanene : atomically thick free-standing layer of 2D hexagonal tin." Scientific reports 6.1 (2016) : 1-4.
- [24] D.Amari, et al. "A comparative study between Hg₂CuTi and Cu₂MnAl type structures for Zr₂CoZ (Z= Al, Ga, In) Heusler alloys." Chinese Journal of Physics 60 (2019) : 450-461.
- [25] Z. Chen, H. Rozale, Y. Gao, H. Xu, Strain control of the tunable physical nature of a newly designed quaternary spintronic heusler compound ScFeRhP, Appl. Sci. 8 (2018) 1581.

- [26] S.Hebri,Investigating the structural, electronic, and elastic properties of Li-based quaternary Heusler alloy semiconductors using hybrid functional HSE06 bandgap recalculations,Inorganic Chemistry Communications, 150 (2023), 110479.
- [27] C.Kasbaoui, et al. "Transport and thermoelectric performance of Fluorine functionalized Ge-carbide sheets." Materials Science in Semiconductor Processing 162 (2023) : 107482.
- [28] C.Kasbaoui, et al. "Engineering the electromagnetic response and thermoelectric performance of half-functionalized stanene with H, F, Cl, Br and I." Materials Science and Engineering : B 300 (2024) : 117106.
- [29] C. Kasbaoui, L. B. Drissi,M. Saaoud. Potential of New Full-Heusler compounds Mn_2CoZ ($Z = Tl;Bi$) : Ferromagnetic Half-Metallicity and Thermoelectric Performance. Solid State Sciences,2024.
- [30] J.Moreau, and L.Lartigue. "Plasmons polaritons de surface." Photoniques 115 (2022), 46-50.
- [31] Ludwig Boltzmann, Leçons sur la théorie des gaz, Gauthier-Villars, 1902-1905
- [32] Essén, Hanno. "The physics of the born–oppenheimer approximation." International Journal of Quantum Chemistry 12.4 (1977), 721-735.
- [33] K.Kitaura, K.Morokuma. "A new energy decomposition scheme for molecular interactions within the Hartree-Fock approximation." International Journal of Quantum Chemistry 10.2 (1976), 325-340.
- [34] P.Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Physical Review, 136(1964), B864-B871.
- [35] W.Kohn,L.J.Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. A, 140(1965), A1133.
- [36] J. P. Pedrew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces : Application of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. Phys. Rev, B, 46(1992), 6671-6687.
- [37] J. P. Pedrew, K. Burke and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys. Rev, Lett. 77 (1996) ,3865-3868.
- [38] P.J.Perdew,, M.Ernzerhof, and K.Burke. "Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations." The Journal of chemical physics 105.22 (1996) : 9982-9985.

- [39] A.Carlo ; B.Vincenzo Toward reliable density functional methods without adjustable parameters : The PBE0 model, Journal of Chemical Physics, 110(1999), pp. 6158-6170.
- [40] J.P.Perdew, K. Burke, and M.Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett. 78 (1997), 1396.
- [41] Heyd, Jochen ;E.Scuseria, Gustavo. Ernzerhof, Matthias, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential, Journal of Chemical Physics, 118(2003). pp. 8207-8215
- [42] V.I.Anisimov,. "Electronic structure of strongly correlated materials." AIP Conference Proceedings. American Institute of Physics, 1297(2010) , 3-134.
- [43] J.Hubbard,. "Electron correlations in narrow energy bands. II. The degenerate band case." Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences 277(1964), 237-259..
- [44] M.D. Korotin, et al. "Calculation of exchange constants of the Heisenberg model in plane-wave-based methods using the Green's function approach." Physical Review B 91(2015), 224405.
- [45] E.R.Ylvisaker, , W.E. Pickett,. Anisotropy and magnetism in the LSDA+ U method. Physical Review B, 79.3 (2009) : ,035103.
- [46] X.Andrade, al. "Modified Ehrenfest formalism for efficient large-scale ab initio molecular dynamics." Journal of chemical theory and computation 5.4 (2009),728-742.
- [47] D.Jana, et al. "Effect of chemical doping of boron and nitrogen on the electronic, optical, and electrochemical properties of carbon nanotubes." Progress in Materials Science 58.5 (2013), 565-635.
- [48] Z.Lin, et al. "2D materials advances : from large scale synthesis and controlled heterostructures to improved characterization techniques, defects and applications." 2D Materials 3.4 (2016), 042001.
- [49] Pearce, Ruth, et al. "On the differing sensitivity to chemical gating of single and double layer epitaxial graphene explored using scanning kelvin probe microscopy." ACS nano 7.5 (2013), 4647
- [50] S.B.Soukaina . Graphène et matériaux 2D : techniques de transfert, fabrication d'hétérostructures et applications. Diss. Université de Lille, 2020
- [51] Lim, Soomook, et al. "Measurements of the electrical conductivity of monolayer graphene flakes using conductive atomic force microscopy." Nanomaterials 11.10 (2021), 2575.

- [52] L ;Xiaolin, et al. "Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors." science 319.5867 (2008), 1229-1232.
- [53] X.Wang, et al. "Room-temperature all-semiconducting sub-10-nm graphene nanoribbon field-effect transistors." Physical review letters 100.20 (2008), 206803.
- [54] K.Nakada ; M.Fujita, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus. Edge state in graphene ribbons : Nanometer size effect and edge shape dependence. Phys. Rev. B : Condens. Matter Mater. Phys. 1996, 54,17954
- [55] Y.Fang, et al. "Quantum spin Hall states in stanene/Ge (111)." Scientific reports 5.1 (2015), 1-8.
- [56] D. Jose, and A.Datta. Structures and chemical properties of silicene : unlike graphene. Accounts of chemical research 47.2 (2014), 593-602.
- [57] Y.Du,et al. Tuning the band gap in silicene by oxidation. ACS nano 8.10 (2014), 10019-10025.
- [58] F.BZheng, and C.W.Zhang. The electronic and magnetic properties of functionalized silicene : a first-principles study. Nanoscale research letters 7.1 (2012), 1-5.
- [59] B.Lalmi, et al. "Epitaxial growth of a silicene sheet." Applied Physics Letters 97.22 (2010) : 223109.
- [60] X.S.Ye, et al. "Intrinsic carrier mobility of germanene is larger than graphene's : first-principle calculations." Rsc Advances 4.41 (2014), 21216-21220.
- [61] D.Xiao, et al. "Coupled spin and valley physics in monolayers of MoS₂ and other group-VI dichalcogenides." Physical review letters, 108(2012), 196802.
- [62] K.Chang, et al. "Discovery of robust in-plane ferroelectricity in atomic-thick SnTe." Science, 353(2016),274-278.
- [63] K.Chang, et al. "Standing waves induced by valley-mismatched domains in ferroelectric SnTe monolayers." Physical Review Letters, 122(2019), 206402.
- [64] S.R.Panday, , and M.B.Fregoso. "Strong second harmonic generation in two-dimensional ferroelectric IV-monochalcogenides." Journal of Physics : Condensed Matter 29(2017),43LT01.
- [65] H.Wang, and X.Qian. "Giant optical second harmonic generation in two-dimensional multiferroics." Nano letters, 17(2017), 5027-5034.
- [66] R.Haleoot, et al. "Photostrictive two-dimensional materials in the monochalcogenide family." Physical review letters, 118 (2017), 227401.

- [67] L.C.Gomes, et al. "Strongly bound Mott-Wannier excitons in GeS and GeSe monolayers." *Physical Review B*, 94(2016), 155428.
- [68] R.Tonatiuh, et al. "Large bulk photovoltaic effect and spontaneous polarization of single-layer monochalcogenides." *Physical review letters*, 119(2017),067402.
- [69] P.Z.Hanakata,, et al. "Polarization and valley switching in monolayer group-IV monochalcogenides." *Physical Review B*, 94 (2016),035304.
- [70] L.B. Drissi, E.H. Saidi, M. Bousmina, O. Fassi-Fehri, DFT investigations of the hydrogenation effect on silicene/graphene hybrids, *J. Phys. Condens. Matter* 24 (2012) 485502.
- [71] H. Sahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Akturk, R.T. Senger, S. Ciraci, Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds : first-principles calculations, *Phys. Rev. B* 80 (15) (2009) 155453.
- [72] Y.Zhou, X. Lü, and S.Lv. "Effects of uniaxial strain on elastic and electronic properties of hydrogenated XC (X= Si, Ge, and Sn) monolayers by first-principles calculations." *Physics Letters A* 472 (2023) : 128808.
- [73] L.B. Drissi, J. Kanga, S. Lounis, F. Djeflal, S. Haddad, Electron-phonon dynamics in 2D carbon based-hybrids XC (X = Si, Ge, Sn), *J. Phys. Condens. Matter* 31 (2019) 135702–135712.
- [74] T.Y. Lü, X.X. Liao, H.Q. Wang, J.C. Zheng, Tuning the indirect-direct band gap transition of SiC, GeC and SnC monolayer in a graphene-like honeycomb structure by strain engineering : a quasiparticle GW study, *J. Mater. Chem.* 22 (19) (2012) 10062.
- [75] S. Chabi, H. Chang, Y. Xia, Y. Zhu, From graphene to silicon carbide : ultrathin silicon carbide flakes, *Nanotechnology* 27 (2016), 075602.
- [76] R.Balog, et al. "Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption." *Nature materials* 9.4 (2010) : 315-319.
- [77] B.S.Pujari, S.Gusarov, M. Brett, A. Kovalenko, Singleside-hydrogenated graphene : Density functional theory predictions. *Phys. Rev. B*, 84 (2011), 041402 ;
- [78] D.C.Elias,, et al. "Control of graphene's properties by reversible hydrogenation : evidence for graphane." *Science* 323.5914 (2009) : 610-613..
- [79] J.O.Sofa, O.Jorge, A. S. Chaudhari, and G.D. Barber. "Graphane : A two-dimensional hydrocarbon." *Physical Review B* 75.15 (2007), 153401.

- [80] X. Li, X., L.Jiang, H.L. Tsai, Phase change mechanisms during femtosecond laser pulse train ablation of nickel thin films. *Journal of Applied Physics*, . 6(2009),106.
- [81] R.K.Thareja, S.Shukla. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles by laser ablation of zinc in liquid.*Applied Surface Science* 253(2007), 8889.
- [82] C.C.Liu, W.Feng, Y. Yao. Quantum Spin Hall Effect in Silicene and Two-Dimensional Germanium.*Physical Review Letters* 107(2011), 076802 .
- [83] W.Yang, G. Chen ,Z. Shi ,C.C.Liu ,L. Zhang,G.Xie et al (Epitaxial growth of single-domain graphene on hexagonal boron nitride. *Nat Mater* 12(2013) : 792–797.
- [84] T.P.Kaloni, et al. "Electronic properties of Mn-decorated silicene on hexagonal boron nitride." *Physical Review B* 88.23 (2013) : 235418.
- [85] J.T.Robinson, et al. "Properties of fluorinated graphene films." *Nano letters* 10.8 (2010) : 3001-3005.
- [86] F. Withers, et al. "Nanopatterning of fluorinated graphene by electron beam irradiation." *Nano letters* 11.9 (2011) : 3912-3916.
- [87] M.S. Li, , D.C.Mo, and S.S. Lyu. "Thermoelectric transports in pristine and functionalized boron phosphide monolayers." *Scientific Reports* 11.1 (2021) : 10030.
- [88] A.Rahman,et al. "Critical behavior in the half-metallic Heusler alloy Co₂TiSn." *Physical Review B* 100.21 (2019) : 214419.
- [89] N.I.Kourov et al. "Specific features of the properties of half-metallic ferromagnetic Heusler alloys Fe₂MnAl, Fe₂MnSi, and Co₂MnAl." *Physics of the Solid State* 57 (2015) : 700-708
- [90] T.Graf, F.Claudia , and S. S.Parkin. "Simple rules for the understanding of Heusler compounds." *Progress in solid state chemistry* 39.1 (2011) : 1-50.
- [91] F. Heusler, *Über magnetische manganlegierungen*, *Verhandl. Deut. Physik. Ges.* 5 (1903) 219-223.
- [92] C.Çoban, Y.O.Çiftçi, and K. Çolakoğlu. "Structural, electronic, elastic, optical, and vibrational properties of HfXSb (X= Co, Rh, Ru) half-Heusler compounds : an ab initio study." *Indian Journal of Physics* 90 (2016) : 1233-1241
- [93] P.Hohenberg, and W. Kohn. "Density functional theory (DFT)." *Phys. Rev* 136.1964 (1964) : B864.
- [94] F.Benzoudji, et al. "Insight into the structural, elastic, electronic, thermoelectric, thermodynamic and optical properties of MRhSb (M= Ti, Zr, Hf) half-Heuslers from ab initio calculations." *Chinese Journal of Physics* 59 (2019) : 434-448.

- [95] F.D.Murnaghan, . "The compressibility of media under extreme pressures." Proceedings of the National Academy of Sciences 30.9 (1944) : 244-247.
- [96] Anubama Rajendran et al, First principles study on electronic properties and mechanical stability of HfRhZ (Z = As and Sb) half Heusler alloys, Journal of Crystal Growth ,581 (2022), 126468.
- [97] P.Gambardella and I.M.Miron. Current-induced spin-orbit torques. Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 369(2011) :3175-3197.
- [98] T. Tanaka, H. Kontani, M. Naito, T. Naito, D. S. Hirashima, K. Yamada, and J. Inoue. Intrinsic spin Hall effect and orbital Hall effect in 4d and 5d transition metals. Physical Review B, 77(2008) 165117.
- [99] N.T.Han, T.Le Manh, and K.D.Vo. "Direct correlation between electronic and optical properties of the XC monolayers (X= Si, Ge, and Sn) from first-principles calculations." Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures (2024) : 115925.
- [100] R.B.Dhori, et al. "A first-principles investigation of pressure induced topological phase transitions in half-Heusler AgSrBi." Materials Advances 3.9 (2022) : 3938-3944.
- [101] R.M.Sattigeri, Raghottam M., and Prafulla K. Jha. "Dimensional engineering of a topological insulating phase in Half-Heusler LiMgAs." Scientific reports 11.1 (2021) : 6432.
- [102] S.M.Girvin, and K.Yang. Modern condensed matter physics. Cambridge University Press, 2019.
- [103] S.A.Holgate. Understanding solid state physics. cRc Press, 2021.
- [104] S.Zhang, et al. "Two-dimensional magnetic materials : structures, properties and external controls." Nanoscale 13.3 (2021) : 1398-1424.
- [105] S.Majidi, et al. "First principle study of electronic and optical properties of full-fluorinated SnC nanosheets." Silicon 10 (2018) : 869-877.
- [106] S.Majidi, et al. "Optical and electronic properties of pure and fully hydrogenated SiC and GeC nanosheets : first-principles study." Optical and Quantum Electronics 50 (2018) : 1-13.
- [107] D.Singh,r, and C.V.Kuldeep. "Magnetic properties of Heusler alloys and nanoferrites." Magnetic Skyrmions. IntechOpen, 2021.

- [108] S.Mizusaki, et al. "Effect of Fe substitution on magnetic properties of antiferromagnetic Heusler alloy Ru₂MnGe." *Journal of alloys and compounds* 510.1 (2012) : 141-146.
- [109] I.Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou,. Slater-Pauling Behavior and Origin of the Half-Metallicity of the Full-Heusler Alloys. *Phys. Rev. B* 2002, 66, 174429
- [110] I.Galanakis, I. Slater-Pauling behavior in LiMgPdSn-type multifunctional quaternary Heusler materials : Half-metallicity, spin-gapless and magnetic semiconductors. *J. Appl. Phys.* 2013, 113, 193903.
- [111] E.P.Thrush. Integrated fluorescence sensor. Stanford University, 2005.
- [112] A.Kumar, M.Kumar, and R.P. Singh. "Effect of spin orbit coupling on optoelectronic and magnetic properties of full Heusler alloy, Al for spintronic and optical devices : Theoretical investigations using DFT." *Optik* 249 (2022) : 168250.
- [113] A.Kumar et al , Effect of spin orbit coupling on opto-electronic and magnetic properties of full Heusler alloy, Ru₂CrAl for spintronic and optical devices : Theoretical investigations using DFT, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 249 (2022) ,168250.
- [114] Jain, Rakesh, et al. "Electronic structure, magnetic and optical properties of Co₂TiZ (Z= B, Al, Ga, In) Heusler alloys." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 448 (2018) : 278-286.
- [115] Pierret, R.F. : *Semiconductor Device Fundamentals*. Addison-Wesley, Boston (1996).
- [116] N.Neophytou. *Theory and Simulation Methods for Electronic and Phononic Transport in Thermoelectric Materials*. Springer Nature, 2020.
- [117] Mahan, G.D., Sofo, J.O. : The best thermoelectric. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 93(15), 7436–7439 (1996)
- [118] Kumarasinghe,C., Neophytou, N. :Band alignment and scattering considerations for enhancing the thermoelectric power factor of complexmaterials :The case ofCo-based half-Heusler alloys. *Phys. Rev. B* 99(19), 195202 (2019).
- [119] M.Berrahal, , et al. "Investigation of Ruthenium based Full-Heusler compound for thermic, spintronics and thermoelectric applications : DFT computation." *Materials Science in Semiconductor Processing* 134 (2021) : 106047
- [120] Zhou, Wei, et al. "Recent progress of two-dimensional transition metal dichalcogenides for thermoelectric applications." *Frontiers in Physics* 10 (2022) : 842789.

- [121] D.D.Fan, et al. "MoS2 nanoribbons as promising thermoelectric materials." *Applied physics letters* 105.13 (2014).
- [122] J.R.Quinn, Robert J., and Jan-Willem G. Bos. "Advances in half-Heusler alloys for thermoelectric power generation." *Materials Advances* 2.19 (2021) : 6246-6266.
- [123] S.Insad et al. "Thermoelectric performance in two-dimensional CX (X= Si, Ge, Sn) compounds." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 155 (2021) : 110105.
- [124] M.d'Angelo, C. Galassi, and N. Lecis. "Thermoelectric Materials and Applications : A Review." *Energies* 16.17 (2023) : 6409.
- [125] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, et al., QUANTUM ESPRESSO : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys. : Condens. Matter* 21 (2009) 395502.
- [126] B.Y. Tong, L.J. Sham, Application of a self-consistent scheme including exchange and correlation effects to atoms, *Phys. Rev.* 144 (1) (1966) 1.
- [127] Perdew, P. John, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (18) (1996) 3865.
- [128] G. Onida, L. Reining, A. Rubio, Electronic excitations : density-functional versus many-body greens-function approaches, *Rev. Modern Phys.* 74 (2002) 601.
- [129] L.B. Drissi, F.Z. Ramadan, N.B.J. Kanga, Optoelectronic properties in 2D GeC and SiC hybrids : DFT and many body effect calculations, *Mater. Res. Express* 5(1) (2018) 015061.
- [130] G.K.H. Madsen, J.D. Singh, BoltzTraP : A code for calculating band-structure dependent quantities, *Comput. Phys. Comm.* 175 (1) (2006) 67–71.
- [131] P.B. Allen, W.E. Picket, H. Krakauer, Anisotropic normal-state transport properties predicted and analyzed for high-Tc oxide superconductors, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 7482.
- [132] K. Sadki, M.H. Kourra, L.B. Drissi, Tailoring acoustoelastic, piezoelectric and thermal properties of janus GeC sheets, *Phys. E* 128 (2021) 114625.
- [133] W. Li, J. Carrete, N.A. Katcho, N. Mingo, ShengBTE : a solver of the Boltzmann transport equation for phonons, *Comput. Phys. Comm.* 185 (2014) 1747.
- [134] L.B. Drissi, F.Z. Ramadan, Excitonic effects in GeC hybrid : Many-body green's function calculations, *Physica E* 74 (2015) 377–381.
- [135] N.B.-J. Kanga, F.Z. Ramadan, L.B. Drissi, Excitonic and fluorination effects on optoelectronic response of GeC hybrid, *Comput Condens Matter* 14 (2018) 49–54.

- [136] L.B. Drissi, F.Z. Ramadan, N.B.-J. Kanga, Fluorination-control of electronic and magnetic properties in GeC-hybrid, *Chem. Phys. Lett.* 659 (2016) 148–153.
- [137] V. Kumar, R. Santosh, First-principle calculations of structural, electronic, optical and thermodynamical properties of fluorinated graphene, *Mater. Sci. Eng. B* 246 (2019) 127–135
- [138] J.E. Shelby, Gas solubility and water diffusion in glasses and melts of commercial compositions, in : *High Temperature Glass Melt Property Database for Process Modeling*, 2005, p. 47.
- [139] D. Wang, J. Tong, B. Jin, Y. Wang, M. Zhang, Optical fiber liquid refractive index sensor based on fresnel reflection of anti-Stokes light, *Sensors Actuators A* 279 (2018) 140–144.
- [140] A. El-Bakkali, S. Sadki, L.B. Drissi, F. Djeflal, Layers engineering optoelectronic properties of 2D hexagonal GeS materials, *Phys. E* 133 (2021) 114791
- [141] M.S. Li, D.Mo. Chuan, S.S. Lyu, Thermoelectric transports in pristine and functionalized boron phosphide monolayers, *Sci. Rep.* 11 (1) (2021) 1–8.65
- [142] S. Insad, F.Z. Ramadan, L.B. Drissi, N. Hassanain, E.H. Saidi, Thermoelectric performance in two dimensional CX (X=Si, Ge, Sn) compounds, *J. Phys. Chem. Solids* (2021).
- [143] B. van den Broek, M. Houssa, E. Scalise, G. Pourtois, V.V. Afanas'ev, A. Stesmans, Two-dimensional hexagonal tin : ab initio geometry, stability, electronic structure and functionalization, *2D Mater.* 1 (2014) 021004.
- [144] S.S. Li, C.W. Zhang, Tunable electronic structures and magnetic properties in two-dimensional stanene with hydrogenation, *Mater. Chem. Phys.* 173 (2016) 246–254.
- [145] D.K. Nguyen, N.T.T. Tran, Y.H. Chiu, M.F. Lin, Concentration-diversified magnetic and electronic properties of halogen-adsorbed silicene, *Sci. Rep.* 9 (2019) 1–15.
- [146] J. Smit, H.J. Wijn, *Ferrites*, Cleaver-Home Press, London, 1959, p. 239.
- [147] C. Wood, Materials for thermoelectric energy conversion, *Rep. Prog. Phys.* 51 (1988) 459.
- [148] L. Zhang, M.H. Du, D.J. Singh, Zintl-phase compounds with SnSb 4 tetrahedral anions : Electronic structure and thermoelectric properties, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 075117
- [149] D. Singh, S. Kansara, S.K. Gupta, Y. Sonvane, Single layer of carbon phosphide as an efficient material for optoelectronic devices, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 8314–8327.

- [150] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F, Tran, L. D. Marks. "wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties", 60(2001), 1-302.
- [151] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen. "Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences." Computer physics communications 147(2002) : 71-76.
- [152] V. G. Tyuterev, N. Vast. "Murnaghans equation of state for the electronic ground state energy." Computational materials science 38.2 (2006) : 350-353.
- [153] G. D. Liu, X. F. Dai, S. Y. Yu, Z. Y. Zhu, J. L. Chen, G. H. Wu, H. Zhu, J Q. Xiao. "Physical and electronic structure and magnetism of Mn₂NiGa : experiment and density-functional theory calculations." Physical Review B 74.5 (2006) : 054435.
- [154] X. Dai, G. Liu, L. Chen, J. Chen, G. Wu. "Mn₂CoSb compound : Structural, electronic, transport and magnetic properties." Solid state communications 140.11-12 (2006) : 533-537.
- [155] N. Xing, H. Li, J. Dong, R. Long, C. Zhang. "First-principle prediction of half-metallic ferrimagnetism of the Heusler alloys Mn₂CoZ (Z= Al, Ga, Si, Ge) with a high-ordered structure." Computational Materials Science 42.4 (2008) : 600-605.
- [156] S.Mouchou, et al. "Theoretical study of electronic, thermoelectric and optical properties of quaternary Heusler alloys FeRuTiSi and FeRuTiGe." Solid State Communications 368 (2023) : 115191.

Résumé

Cette thèse de doctorat présente une étude théorique des propriétés thermoélectriques, optoélectroniques, magnétiques des alliages Heusler complet Mn_2CoZ ($Z = \text{Ti, Bi}$), les feuilles de GeC fluoré, et les feuilles de Sn partiellement fonctionnalisées par (H, I, Br, F, Cl). En se basant sur la méthode DFT et la théorie des transports de Boltzmann, nous étudions les propriétés de transport électroniques, optiques et magnétiques de ces trois structures, qui sont caractérisés par des meilleurs propriétés de transport à basse température 300K avec $ZT = 0,99$ et $0,52$ pour les feuilles H – Sn_1Sn_2 , I – Sn_1Sn_2 et l'alliage Heusler Mn_2CoTi respectivement, à haute température 800K, $ZT = 0.75$ et 0.81 pour l'alliage Heusler Mn_2CoBi et les feuilles F-GeC-F. Pour les propriétés optiques des alliages Heusler Mn_2CoZ et des feuilles de GeC fluoré, ils ont montré des excellentes réponses optiques, dans les domaines visible et UV (ultraviolet), surtout les deux structures : les feuilles de GeC fluoré complet F-GeC-F et alliage Heusler complet Mn_2CoBi . Parallèlement cette thèse présente une analyse détaillée des propriétés électroniques et magnétiques des feuilles de GeC fluoré, Sn demi fonctionnalisé, et des alliages Heusler Mn_2CoZ (Ti, Bi) et TiNbCoAl . Les feuilles de GeC fluoré ont un comportement semi-conducteur, tandis que les monocouches H – Sn_1Sn_2 , I – Sn_1Sn_2 , et les alliages Heusler Mn_2CoZ (Ti, Bi) sont demi métallique ferromagnétique. Pour les autres structures F – Sn_1Sn_2 , Br – Sn_1Sn_2 , Cl – Sn_1Sn_2 , elles ont un comportement métallique antiferromagnétique. En raison de ses excellentes propriétés de nos structures, donc elles peuvent être des meilleures pour la fabrication des dispositifs spintronique, optiques et thermoélectriques.

Mots clés: Performances thermoélectrique, alliage Heusler, Matériaux 2D, la fonctionnelle de la densité (DFT), fonctionnalisation de surface, Théorie des transports de Boltzmann, couplage spin orbite, dispositif optique, spintronique.

Abstract

This PhD thesis presents a theoretical study of the thermoelectric, optoelectronic, magnetic properties of the full Heusler alloys Mn_2CoZ ($Z = \text{Ti, Bi}$), the functionalized GeC sheets (F), and the partially functionalized Sn sheets by (H, I, Br, F, Cl). Based on the DFT method and Boltzmann transport theory, we study the electronic, optical and magnetic transport properties of these three structures, which are characterized by better transport properties at low temperature 300K with $ZT = 0.99$ and 0.52 for the H – Sn_1Sn_2 , I – Sn_1Sn_2 sheets and the Heusler alloy Mn_2CoTi respectively, at high temperature 800K, $ZT = 0.75$ and 0.81 for the Heusler alloy Mn_2CoBi and the F-GeC-F sheets. For the optical properties of Heusler Mn_2CoZ alloys and fluorinated GeC sheets, they showed excellent optical responses, in the visible and UV (ultraviolet) ranges, especially the two structures: the full fluorinated GeC sheets F-GeC-F and the full Heusler alloy Mn_2CoBi . In parallel, this thesis presents a detailed analysis of the electronic and magnetic properties of the fluorinated GeC sheets, half-functionalized Sn, and the Heusler alloys Mn_2CoZ (Ti, Bi) and TiNbCoAl . The fluorinated GeC sheets have a semiconducting behavior, while the monolayers H – Sn_1Sn_2 , I – Sn_1Sn_2 , and the Heusler alloys Mn_2CoZ (Ti, Bi) are semi-metallic ferromagnetic. For other structures F – Sn_1Sn_2 , Br – Sn_1Sn_2 , Cl – Sn_1Sn_2 , they have antiferromagnetic metallic behavior. Due to its excellent properties of our structures, so they can be best for the fabrication of spintronic, optical and thermoelectric devices.

Keywords: Thermoelectric performance, Heusler alloys, 2D materials, Theory density function (DFT), surface functionalization, Boltzmann transport theory, Spin orbite coupling, optical device, spintronic.