



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE
ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABDELHAMIDIBNBADIS de
MOSTAGANEM

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



N° D'ORDRE : D.....GP/2021

THÈSE

Présenté pour obtenir le

DIPLÔME DE DOCTORAT 3^{ème} cycle En

Spécialité : **Génie des Procédés des Matériaux**

Par

M^{elle}. Bouldiab Yasmine

**Etude des propriétés thermodynamiques, thermoélectriques,
électroniques, magnétiques et structurales des alliages demi-Heusler
XYZ**

Soutenue le : **13/06/2023**

Devant le jury composé de :

M^r. Khelifa Amine	Président	Professeur	Université de Mostaganem
M^r. Khenata Rabah	Examineur	Professeur	Université de Mascara
M^r. Madouri Djamel	Examineur	Professeur	Université d'Oran
M^{me}. Sefir Yamina	Examineur	MCA	Université de Mostaganem
M^{me}. Terkhi Sabria	Directeur de thèse	MCA	Université de Mostaganem
M^r. AZIZ Zoubir	Co-Directeur de thèse	Professeur	Université de Mostaganem

ANNEE UNIVERSITAIRE: 2022/2023

Abstract

The family of half-Heusler (HH) alloys is considered to be prime candidates for spintronic and thermoelectric applications. In order to identify more potential HH materials, this thesis presents a comprehensive study of structural, electronic, magnetic, elastic, thermodynamic and thermoelectric properties of novel ternary HH compounds: NiVSn, FeVSn, RbCrSb, and RbCrAs in the framework of density functional theory (DFT) as implemented in the WIEN2k simulation package. The exchange and correlation potential is treated by employing four approximations: the generalized gradient approximation of Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE). The modified Tran and Blaha Becke-Johnson potential (TB-mBJ) was used to accurately estimate the electronic and magnetic properties. In addition, the influence of strong electronic correlation has been taken into account in the PBE-GGA+U and mBJ-GGA+U methods, which allow for an improvement of the band gap width. Structural results reveal that NiVSn and FeVSn are stable in type 1 FM phase, while the HH RbCrSb and RbCrAs are stable in type 3 FM. The calculated equilibrium lattice constants are in a good agreement with the available theoretical data. The negative values of the cohesion and the formation energies indicate the synthesizability and the stability of the considered alloys. By using mBJ-GGA+U, the electronic properties show that the studied compounds exhibit a strong half metallic ferromagnetic behaviour with 100% spin polarization at E_F . The total magnetic moment values are integer and in full agreement with the Slater-Pauling rule (SP). According to elastic parameters, our compounds are mechanically stable, anisotropic, rigid and ductile. The thermodynamic properties are predicted by the quasi-harmonic Debye model. This study provided us with an overall view of the effect of temperature and pressure on some macroscopic parameters such as heat capacity C_V , coefficient of thermal expansion α and Debye temperature θ_D . The thermoelectric properties are studied by the BoltzTrap code. The figure of merit ZT , which reaches ~ 1 at 300 K highlights the potential of these half-Heusler materials as a new class of prospective thermoelectric materials. As a result, the HH NiVSn, FeVSn, RbCrSb, and RbCrAs could be suitable candidates for spintronic as well as thermoelectric devices to operate under harsh environmental conditions.

Keywords: Half-Heusler alloys, Half-metallicity, Spintronics, Thermodynamic and thermoelectric properties, Figure of merit.

Résumé

La famille des alliages demi-Heusler a gagné une grande popularité en tant que matériaux promoteurs pour les applications spintroniques et thermoélectriques. Afin d'identifier de nouveaux matériaux demi-Heusler à fort potentiel, cette thèse présente une étude complète des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques, thermodynamiques et thermoélectriques de nouveaux composés demi-Heusler ternaires : NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW), telle qu'implémentée dans le package de simulation WIEN2k. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité en utilisant quatre approximations : la méthode du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE). En outre, le potentiel de Tran et Blaha Becke-Johnson modifié (TB-mBJ) a été utilisé pour estimer précisément les propriétés électroniques et magnétiques. Par ailleurs, l'influence de la forte corrélation électronique a été prise en compte dans les approximations (PBE-GGA+U) et (mBJ-GGA+U). Les résultats structuraux montrent que NiVSn et FeVSn sont stables dans la phase FM de type 1, tandis que la phase FM de type 3 est la plus stable pour RbCrSb, et RbCrAs. Les constantes de réseau à l'équilibre calculées sont en bon accord avec les données théoriques disponibles. Les valeurs négatives des énergies de cohésion et de formation indiquent que les alliages considérés peuvent être synthétisés et stabilisés expérimentalement. Les propriétés électroniques obtenues par mBJ-GGA+U montrent le caractère ferromagnétique demi métallique de ces matériaux, avec une forte polarisation de spin atteignant les 100% à E_F . Les valeurs des moments magnétiques totaux sont entières et s'accordent bien avec la règle de Slater-Pauling (SP). Selon les paramètres élastiques, nos alliages sont mécaniquement stables, de nature anisotrope, rigide et ductile. Les propriétés thermodynamiques sont prédites par le modèle quasi-harmonique de Debye. Cette étude nous a permis d'avoir une vision globale de l'effet de la température et de la pression sur certains paramètres macroscopiques tels que les capacités thermiques C_V , le coefficient de dilatation thermique α et la température de Debye θ_D . Les propriétés thermoélectriques sont étudiées par le code BoltzTrap. Le facteur de mérite thermoélectrique ZT , qui s'approche de ~ 1 à 300 K pour nos alliages, souligne leur potentiel dans le domaine de la thermoélectricité. Sur la base des résultats obtenus, les composés NiVSn, FeVSn, RbCrSb, and RbCrAs pourraient être des candidats prometteurs pour les dispositifs spintroniques et thermoélectriques.

Mots-clés: Alliages demi-Heusler, Demi-métallicité, Spintronique, Propriétés thermodynamiques et thermoélectriques, Figure de mérite.

ملخص:

تتضمن عائلة سبائك half-Heusler العديد من المركبات التي تعتبر مرشحة رئيسية للتطبيقات السبينترونية والكهروحرارية. من أجل تحديد مواد half-Heusler أخرى ذات إمكانات عالية تقدم هذه الأطروحة دراسة شاملة للخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية والمرنة والديناميكية الحرارية والكهروحرارية للمركبات الثلاثية الجديدة NiVSn و FeVSn و RbCrSb و RbCrAs في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) بناءً على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً مع الكمون الكلي (FP-LAPW) المزودة في برنامج WIEN2k. لتعيين التعالق و التبادل استعملنا الطريقة التقريبية (PBE-GGA). بالنسبة للخواص الإلكترونية والمغناطيسية زيادة على التقريب السابق تم ادراج الطرق التالية :- (PBE-GGA+U) ، (mBJ-GGA) و (mBJ-GGA+U). اظهرت النتائج التي تحصلنا عليها أن المركبات NiVSn و FeVSn أكثر استقراراً في الطور الكهرومغناطيسي فرومانتيك FM 1 بينما توصف البنية 3 FM بأنها الهيكل الأكثر استقراراً لـ RbCrSb و RbCrAs. جدير لنا بالقول ان نتائجنا تتوافق بشكل جيد مع البيانات النظرية المتاحة. تشير القيم السالبة لطاقة التماسك وطاقة التكوين إلى أنه يمكن تصنيع هذه السبائك وانها مستقرة تجريبياً. بالنسبة للخصائص الإلكترونية، تشير النتائج المتحصل عليها باستعمال mBJ-GGA+U أن جميع هذه المركبات لها طابع شبه معدني مع استقطاب دوران سبين تصل نسبته الى $P=100\%$. تم الحصول على إجمالي قيم العزم المغناطيسي دو القيمة $1\mu_B$ لـ FeVSn و $4\mu_B$ لـ RbCrSb و RbCrAs على التوالي والتي تتفق تمامًا مع قاعدة Slater-Pauling. وفقاً لمعايير المرونة فإن المركبات الأربعة مستقرة ميكانيكياً وهي متباينة الخواص، بطبيعتها مرنة وقابلة للطي. كما تم التنبؤ بالخصائص الديناميكية الحرارية بواسطة نموذج شبه التوافقي Debye. سمحت لنا هذه الدراسة بالحصول على رؤية شاملة لتأثير درجة الحرارة والضغط على بعض الخصائص مثل السعة الحرارية C_V ومعامل التمدد الحراري α ودرجة حرارة Debye θ_D . لقد تمت كذلك دراسة الخصائص الكهروحرارية باستعمال البرنامج BoltzTrap. وصلت القيمة التقريبية لعامل الجدارة في سبائكنا ZT إلى 1 تحت درجة حرارة 300 كلفن، الامر الذي يشيد بفعاليتها وإمكاناتها العالية في مجال الطاقة الكهروحرارية. بناءً على النتائج المتحصل عليها يمكن القول ان المركبات المدروسة مرشحة واعدة للأجهزة السبينترونية والكهروحرارية.

الكلمات الرئيسية: سبائك half-Heusler ، شبه معدنية، السبينترونيك، الخصائص الديناميكية الحرارية والكهروحرارية، عامل الجدارة.

REMERCIEMENTS

*Avec l'aide de Dieu tout puissant, j'ai pu accomplir ce modeste travail qui a été mené au sein du Laboratoire de Technologie et Propriétés des Solides (LTPS) de l'Université Abdelhamid Ibn-Badis, Faculté des Sciences et de la Technologie, Mostaganem, sous la direction de Madame **Terkhi Sabria** et Monsieur **Aziz Zoubir**,*

*Je profite de cette occasion pour exprimer ma gratitude et ma profonde reconnaissance à ma directrice de thèse madame **Terkhi Sabria** qui m'a guidé avec patience, enthousiasme, encouragement et d'immenses connaissances pendant toute la durée de mon travail de doctorat. Sa disponibilité permanente, son aide et ses compétences m'ont été d'un grand secours et soutien.*

*Je tiens à remercier chaleureusement le professeur **Aziz Zoubir** mon co-directeur de thèse pour son apport scientifique, ses orientations et son aide tout au long de ces quatre années de thèse.*

*Je tiens vivement à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur **Khelifa Amine**, professeur à l'université de Mostaganem d'avoir accepté de présider le jury de soutenance.*

*J'adresse mes sincères remerciements et mon profond respect à Monsieur **Khenata Rabah**, professeur à l'université de Mascara, d'avoir accepté de lire et critiquer ma thèse et de m'avoir fait l'honneur de participer au jury de soutenance.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur **Madouri Djamel**, professeur à l'université d'Oran, membre de jury qui a apporté tous leurs soins dans l'évaluation de ce travail.*

*Je remercie beaucoup madame **Sefir Amina**, maître de conférences « A » à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem d'avoir accepté d'examiner ma thèse et faire partie de mon jury.*

J'adresse également toute ma reconnaissance aux personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail, aux membres du Laboratoire de Technologie et Propriétés des Solides et je n'oublie pas mes collègues.

Je ne saurais sans remercier, mes parents, ma famille pour leurs encouragements, leur soutien, leurs conseils et surtout de m'avoir épaulé durant toutes ces longues années d'études.

MERCI à tous...

Bouldiab Yasmine

A

Mes chers Parents

Mon Frère et mes sœurs

Et toutes les personnes qui me sont chères ...

Table des matières

Résumé

Remerciements

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale

Chapitre I : Aperçu sur le magnétisme et la spintronique dans les matériaux

I.1 Introduction.....	2
I.2 Magnétisme et matériaux magnétiques.....	2
I.2.1 Aperçu historique des phénomènes magnétiques	2
I.2.2 Origine du magnétisme à l'échelle microscopique	3
I.2.3 Systèmes d'unité et grandeurs magnétiques utilisées	4
I.2.4 Classification magnétique des matériaux.....	6
I.2.4.1 Diamagnétiques.....	8
I.2.4.1 Paramagnétiques	8
I.2.4.3 Ferromagnétiques.....	8
I.2.4.4 Antiferromagnétiques	8
I.2.4.5 Ferrimagnétiques.....	9
I.2.5 Interactions d'échanges.....	11
I.2.5.1 Principe générale.....	11
I.2.5.2 Interactions magnétiques mises en jeu.....	11
I.2.5.2.1 Super échange.....	11
I.2.6 Application des matériaux magnétiques	13
I.3 Electricité et matériaux électrotechniques	14
I.3.1 Classification électriques des matériaux	14
I.3.1.1 Théorie des bandes d'énergie.....	14
I.3.1.2 Conducteur, isolant, semi-conducteur.....	16

I.3.2 Les semi-conducteurs à gap direct et indirect.....	17
I.4 La spintronique	18
I.4.1 Esprit de la spintronique	18
I.4.2 Les piliers de la spintronique	20
I.4.3 La polarisation en spin	21
I.4.4 Les effets quantiques de la spintroniques	22
I.4.4.1 La Magnétorésistance Géante (MRG)	22
I.4.4.2 La Magnétorésistance Tunnel (MRT).....	23
I.4.5 Applications de la spintronique	25
I.4.6 Matériaux spintroniques.....	25
I.4.6.1 Métaux ferromagnétiques	26
I.4.6.2 Isolants topologiques	26
I.4.6.3 Semi-conducteurs magnétiques.	26
I.4.6.4 Les demi-métaux ferromagnétiques (HMFs).....	27
I.5 Conclusion	28
Références bibliographiques	30

Chapitre II : Les alliages Heusler

II.1 Introduction	35
II.2 La découverte	36
II.3 La nomenclature des alliages Heusler	36
II.3.1 Les alliages Heusler complets	37
II.3.2 Les alliages demi-Heusler	37
II.4 La structure cristalline	38
II.5 Procédé d'élaboration des composés Heusler	41
II.6 Propriétés des alliages demi-Heusler.....	42
II.6.1 Propriétés structurales et phénomène d'ordre-désordre atomique	42
II.6.2 La demi-métallicité.....	46
II.6.2.1 Origine de gap	47

II.6.2.2 Le rôle des éléments sp.....	49
II.6.3 Magnétisme et comportement de Slater Pauling	50
II.6.3.1 Le magnetism	50
II.6.3.2 La règle de Slater-Pauling	51
II.6.4 Les demi-Heusler à mémoire de forme ferromagnétique	52
II.6.5 Les demi-Heusler et la thermodynamique	53
II.7 Applications technologiques des alliages demi-Heusler	54
II.7.1 Les demi-Heusler pour la spintronique	55
II.7.2 Les demi-Heusler et la thermoélectricité.....	56
II.7.3 Les demi-Heusler pour la spincaloritronique	59
II.8 Conclusion	61
Références bibliographiques	62

Chapitre III : Calculs de premiers principes

III.1 Introduction	67
III.2 Équation de Schrödinger	68
III.3 Implémentation des approximations	69
III.3.1 L'approximation de Born-Oppenheimer	70
III.3.2 Approximation de Hartree.....	71
III.3.3 Approximation de Hartree-Fock	72
III.4 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	72
III.4.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	73
III.4.2 Les équations de Kohn-Sham.....	75
III.4.3 Résolution des équations de Kohn-Sham.....	76
III.5 Potentiels d'échange-corrélation.....	77
III.5.1 Approximation de la densité locale (LDA)	77
III.5.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	79
III.5.3 Approximation DFT + U	80
III.5.4 Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)	81

III.6 Méthode des ondes Planes Augmentées Linéarisées à potentiel total	82
III.6.1 Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW) (Slater1964)	83
III.6.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	85
III.6.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)	86
III.7 Code WIEN2K	88
III.8 Conclusion.....	92
Références bibliographiques	93

Chapitre IV : Résultats et discussions. Partie I

Etude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques et dynamiques des alliages demi-Heusler NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs

IV.1 Introduction.....	97
IV.2 Le choix des métaux de transition Fe, V et Cr.....	98
IV.3 Présentation des matériaux : rappels cristallographiques	98
IV.4 Détails de calculs	100
IV.5 Propriétés structurales	101
IV.5.1 Optimisation géométrique.....	104
IV.5.2 Energie de formation et cohésion.....	107
IV.6 Propriétés électroniques	108
IV.6.1 Structure de bandes d'énergie	108
IV.6.1.1 Structures de bandes des alliages XVSn (avec X =Ni, Fe).....	110
IV.6.1.2 Structures de bandes des alliages RbCrZ (avec Z= Sb, As).....	114
IV.6.2 Densité d'états.....	118
IV.6.2.1 Densité d'états totale et partielle des alliages XVSn (avec X =Ni, Fe)	118
IV.6.2.2 L'origine de gap dans les demi-Heusler NiVSn et FeVSn : Présence de deux métaux de transition	125
IV.6.2.3 Densité d'états totale et partielle des alliages RbCrZ (avec Z =Sb, As).....	126

IV.6.2.4 L'origine de la bande interdite dans les demi-Heusler RbCrSb et RbCrAs : Présence d'un seul métal de transition	132
IV.6.3 Polarisation en spin	134
IV.7 Propriétés magnétiques	136
IV.8 Propriétés élastiques et mécaniques	139
IV.8.1 Propriétés élastiques.....	139
IV.8.2 Paramètres mécaniques	140
IV.8.3 Température de Debye calculée par les paramètres mécaniques	143
IV.9 Propriétés dynamiques	145
IV.10. Conclusion	148
Références bibliographiques	150

Chapitre V : Résultats et discussions. Partie II

Etude des propriétés thermodynamiques des alliages demi-Heusler NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs

V.1 Introduction	154
V.2 Méthode de calcul	154
V.3 Modèle de Debye	155
V.4 Loi de Dulong et Petit	155
V.5 Formalisme du Modèle Quasi Harmonique de Debye	156
V.6 Effet de la température et de la pression	158
V. 6. 1. Le Volume (V).....	158
V.6.2 Module de compressibilité (Bs)	169
V.6.3 Température de Debye (θ_D)	161
V.6.4 La capacité calorifique à volume constante (C_V)	163
V.6.5 L'entropie (S)	165
V.6.6 Coefficient de dilatation thermique (α).....	166
V.6.7 Paramètre Grüneisen (γ).....	168

V.7 Conclusion.....	170
Références bibliographiques	172

Chapitre VI : Résultats et discussions. Partie III

Etude des propriétés thermoélectriques des alliages demi-Heusler NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs

VI.1 Introduction.....	174
VI.2 Principes de la thermoélectricité	175
VI.2.1 L'effet Seebeck.....	175
VI.2.2 L'effet Peltier.....	176
VI.2.3 L'effet Thomson	177
VI.3 Théorie du transport de Boltzmann.....	177
VI.4 Propriétés thermoélectriques des demi-Heusler NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs ..	180
VI.4.1 Conductivité électrique (σ/τ).....	181
VI.4.2 Conductivité thermique (k)	184
VI.4.2.1 Conductivité thermique électronique (k_e/τ).....	184
VI.4.2.2 Conductivité thermique du réseau (k_l).....	187
VI.4.3 Coefficient de Seebeck (S).....	188
VI.4.4 Figure de Mérite (ZT)	192
VI.5 Conclusion	197
Références bibliographiques	198
Conclusion Générale.....	201

Liste des figures

Chapitre I : Aperçu sur le magnétisme et la spintronique dans les matériaux

Figure I. 1: Mouvement de rotation d'un électron au tour d'un noyau et de lui-même.....	4
Figure I. 2: Tableau périodique illustrant le type de comportement magnétique de chaque atome à température ambiante.....	7
Figure I. 3: Schématisation de l'aimantation des différents types de matériaux magnétiques.	9
Figure I. 4: Représentation schématique du super échange (a) et double-échange (b) pour des ions manganèse	13
Figure I. 5: Formation des bandes d'énergie dans un atome de silicium.....	16
Figure I. 6: Schéma de structure en bande d'énergie en cas d'un matériau conducteur, isolant et semi-conducteur.	17
Figure I. 7: Structure de bandes comparées d'un semi-conducteur (a) à gap direct et un semi-conducteur (b) à gap indirect.....	18
Figure I. 8: Orientations de l'électron: vers le haut donnant lieu à un moment magnétique de signe positive +1/2 (spin-up) ou vers le bas produisant un moment magnétique de signe opposé -1/2 (spin down).	19
Figure I. 9: Principe de la spintronique.....	20
Figure I. 10: les quatre briques de la spintronics : (a) asymétrie de spin, (b) approximation de Mott, (c) diffusion dépendante du spin, (d) accumulation de spin.....	21
Figure I. 11: Schéma explicatif de l'effet MRG.....	23
Figure I. 12: Principe de l'effet MRT dans une jonction tunnel : les aimantations des deux couches ferromagnétiques peuvent être parallèles, ce qui entraîne une faible résistance électrique, ou antiparallèles, ce qui se traduit par une résistance électrique élevée.....	24
Figure I. 13: Comparaison des densités d'états et la polarisation en spin pour les trois catégories de matériaux: (A) non ferromagnétique, (B) ferromagnétique et (C) demi-métallique.....	27

Chapitre II : Les alliages Heusler

Figure II. 1: Tableau périodique des éléments chimiques. Les composés demi-Heusler XYZ et Heusler-complets X ₂ YZ peuvent être formés par la combinaison des différents éléments selon le code de couleurs.	38
Figure II. 2: (a) Structure rock-salt, (b) structure-zinc blende et leurs relations avec la structure de (c) demi-Heusler, et la structure de (d) Heusler-complets	40

Figure II. 3: (a) Structure du CsCl et (b) la structure de Heusler-complet qui est décalée de (1/4, 1/4, 1/4) par rapport à la cellule standard pour rendre visible la superstructure du CsCl.	41
Figure II. 4: Représentation schématique de la technique SPS.	42
Figure II. 5: Présentation des principaux types de désordre apparaissant dans la structure de demi-Heusler	44
Figure II. 6: Densité d'états (DOS) pour le TiNiSn. La zone grisée correspond au DOS du composé ordonné. 5% de désordre de type CaF ₂ ou Cu ₂ MnAl entraîne une diminution significative de la taille de gap (lignes droites). Pour 50% de désordre, la bande interdite est complètement fermée (lignes pointillées).	45
Figure II. 7: Diagrammes de diffraction des rayons X simulés pour le TiNiSn basés sur différents types de structure.....	45
Figure II. 8: Schéma illustrant la densité d'états (a) d'un métal, (b) d'un métal (à spin résolu), (c) d'un ferromagnétique, (d) d'un ferromagnétique demi-métallique	47
Figure II. 9: Densités d'états de NiMnSb. La valeur d'énergie zéro correspond au niveau de Fermi E_F	48
Figure II. 10: L'origine du gap dans les états minoritaires pour un alliage demi-Heusler NiMnSb. Les signes e_g , e_g^* , t_{2g} et t_{2g}^* sont utilisés comme nomenclature chimique qui décrit la forme (moment angulaire) de l'orbitale hybride	48
Figure II. 11: La courbe de Slater-Pauling pour les alliages de demi-Heusler en fonction du nombre d'électrons de valence.	51
Figure II. 12: Les valeurs ZT (a) des dispositifs thermoélectriques traditionnels de type n et de type p et(b) de matériaux demi-Heusler.	57

Chapitre III : Calculs de premiers principes

Figure III. 1: La procédure itérative de la résolution des équations de Kohn-Sham	77
Figure III. 2: Répartition de la maille unitaire , une région interstitielle et des régions sphériques.....	83
Figure III. 3: fenêtres avec un état semi-cœur.....	87
Figure III. 4: Organigramme du code WIEN2k	91

Chapitre IV : Résultats et discussions. Partie I

Etude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques et dynamiques des alliages demi-Heusler NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs

Figure IV. 1: Structures cristallines du demi-Heusler XYZ (NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs) dans les trois arrangements atomiques: (a) Type 1, (b) Type 2 et (c) Type 3.	99
Figure IV. 2: L'évolution de l'énergie totale en fonction du volume d'une maille unitaire de FeVSn dans les différentes configurations.....	103
Figure IV. 3: L'évolution de l'énergie totale en fonction du volume d'une maille unitaire de FeVSn dans les différentes configurations.....	103
Figure IV. 4: L'évolution de l'énergie totale en fonction du volume d'une maille unitaire de RbCrSb dans les différentes configurations	104
Figure IV. 5: L'évolution de l'énergie totale en fonction du volume d'une maille unitaire de RbCrAs dans les différentes configurations	104
Figure IV. 6: Mailles cristallines des structures les plus stables de type 1 FM de (a) NiVSn, (b) FeVSn, et type 3 FM de (c) RbCrSb, (d) RbCrAs.	105
Figure IV. 7: Première zone de Brillouin avec les types de k-vecteurs pour un réseau cubique à faces centrées (cfc).	109
Figure IV. 8 (A): Structure de bandes au sein de la phase FM- type 1 du NiVSn calculée par les approximations GGA-PBE, mBJ-GGA, PBE-GGA+U et mBJ-GGA+U pour (a ₁ , a ₃) spin-up↑ et (a ₂ , a ₄) spin-down.....	111
Figure IV. 8 (B): Structure de bandes au sein de la phase FM- type 1 du FeVSn calculée par les approximations GGA-PBE, mBJ-GGA, PBE-GGA+U et mBJ-GGA+U pour (b ₁ , b ₃) spin-up↑ et (b ₂ , b ₄) spin-down.....	112
Figure IV. 9 (A): Structure de bandes au sein de la phase FM-type 3 du RbCrSb calculée par les approximations GGA-PBE, mBJ-GGA, PBE-GGA+U et mBJ-GGA+U pour (a ₁ , a ₃) spin-up↑ et (a ₂ , a ₄) spin-down↓.....	115
Figure IV. 9 (B): Structure de bandes au sein de la phase FM-type 3 du RbCrAs calculée par les approximations GGA-PBE, mBJ-GGA, PBE-GGA+U et mBJ-GGA+U pour (b ₁ , b ₃) spin-up↑ et (b ₂ , b ₄) spin-down↓.....	116

Figure IV. 10 (A): Les densités d'états totales du composé NiVSn dans la phase FM-type 1 calculées par les approximations (a₁) GGA-PBE, (a₂) mBJ-GGA, (a₃) PBE-GGA+U et (a₄) mBJ-GGA+U dans les deux directions de spin-up↑ et spin-down↓.....120

Figure IV. 10 (B): Les densités d'états totales du composé FeVSn dans la phase FM-type 1 calculées par les approximations (b₁) GGA-PBE, (b₂) mBJ-GGA, (b₃) PBE-GGA+U et (b₄) mBJ-GGA+U dans les deux directions de spin-up↑ et spin-down↓..... 121

Figure IV. 11 (A): Les densités d'états partielles du composé NiVSn dans la phase FM-type 1 calculées par les approximations (a₁) GGA-PBE, (a₂) mBJ-GGA, (a₃) PBE-GGA+U et (a₄) mBJ-GGA+U dans les deux directions de spin-up↑ et spin-down↓.....123

Figure IV. 11 (B): Les densités d'états partielles du composé FeVSn dans la phase FM-type 1 calculées par les approximations (b₁) GGA-PBE, (b₂) mBJ-GGA, (b₃) PBE-GGA+U et (b₄) mBJ-GGA+U dans les deux directions de spin-up↑ et spin-down↓.....124

Figure IV. 12 : Illustration schématique de l'origine du gap dans la bande minoritaire (majoritaire) de l'alliage demi-Heusler à deux métaux de transition NiVSn (FeVSn). Les signes d₁ au d₅ sont utilisés pour indiquer les orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, respectivement.....126

Figure IV. 13 (A): Les densités d'états totales du composé RbCrSb dans la phase FM-type 3 calculées par les approximations (a₁) GGA-PBE, (a₂) mBJ-GGA, (a₃) PBE-GGA+U et (a₄) mBJ-GGA+U dans les deux directions de spin-up↑ et spin-down↓.....127

Figure IV. 13 (B): Les densités d'états totales du composé RbCrAs dans la phase FM-type 3 calculées par les approximations (b₁) GGA-PBE, (b₂) mBJ-GGA, (b₃) PBE-GGA+U et (b₄) mBJ-GGA+U dans les deux directions de spin-up↑ et spin-down↓.....128

Figure IV. 14 (A): Les densités d'états partielles du composé RbCrSb dans la phase FM-type 3 calculées par les approximations (a₁) GGA-PBE, (a₂) mBJ-GGA, (a₃) PBE-GGA+U et (a₄) mBJ-GGA+U dans les deux directions de spin-up↑ et spin-down↓.....130

Figure IV. 14 (B): Les densités d'états partielles du composé RbCrAs dans la phase FM-type 3 calculées par les approximations (b₁) GGA-PBE, (b₂) mBJ-GGA, (b₃) PBE-GGA+U et (b₄) mBJ-GGA+U dans les deux directions de spin-up↑ et spin-down↓..... 131

Figure IV. 15: Description schématique de l'origine du gap minoritaire dans les composés demi-Heusler à un seul métal de transition, RbCrSb et RbCrAs. 133

Figure IV. 16: Représentation des bandes p, deg et dt2g des demi-Heusler RbCrSb (As) dans les deux directions de spin-up↑ et spin-down↓. 134

Figure IV. 17: Les courbes de dispersion et densité d'états des phonons, calculés par GGA-PBE pour les composés NiVSn (a_1), FeVSn (a_2), RbCrSb (a_3) et RbCrAs (a_4)147

Chapitre V : Résultats et discussions. Partie II

Etude des propriétés thermodynamiques des alliages demi-Heusler NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs

Figure V. 1: Variation de volume (V) de la cellule unitaire en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages demi-Heusler XVSn (avec $X = Ni, Fe$) et RbCrZ (avec $Z = Sb, As$).....159

Figure V. 2: Variation du module de compressibilité (B_S) en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages demi-Heusler XVSn (avec $X = Ni, Fe$) et RbCrZ (avec $Z = Sb, As$). 161

Figure V. 3: Variation de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages demi-Heusler XVSn (avec $X = Ni, Fe$) et RbCrZ (avec $Z = Sb, As$). 163

Figure V. 4: Variation de la capacité calorifique (C_V) en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages demi-Heusler XVSn (avec $X = Ni, Fe$) et RbCrZ (avec $Z = Sb, As$). 165

Figure V. 5: Variation de l'entropie (S) en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages demi-Heusler XVSn (avec $X = Ni, Fe$) et RbCrZ (avec $Z = Sb, As$)..... 166

Figure V. 6: Variation de dilatation thermique (α) en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages demi-Heusler XVSn (avec $X = Ni, Fe$) et RbCrZ (avec $Z = Sb, As$). 168

Figure V. 7: Variation de paramètre Grüneisen (γ) en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages demi-Heusler XVSn (avec $X = Ni, Fe$) et RbCrZ (avec $Z = Sb, As$). 170

Chapitre VI : Résultats et discussions. Partie III

Etude des propriétés thermoélectriques des alliages demi-Heusler NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs

Figure VI. 1: Illustration de l'effet Seebeck.....176

Figure VI. 2: Effet Peltier dans deux matériaux dissemblables a et b 176

Figure VI. 3: La variation de la conductivité électrique (σ/τ) en fonction de la température, pour les demi- Heusler (a) NiVSn, (b) FeVSn, (c) RbCrSb et (d) RbCrAs. 182

Figure VI. 4: La variation de la conductivité électrique (σ/τ) totale en fonction de la température, pour les alliages demi-Heusler étudiés.....	183
Figure VI. 5: La variation de la conductivité thermique électronique (κ_e/τ) en fonction de la température, pour les demi-Heusler (a) NiVSn, (b) FeVSn, (c) RbCrSb et (d) RbCrAs.....	185
Figure VI. 6: La variation de la conductivité thermique électronique (κ_e/τ) totale en fonction de la température, pour les alliages demi-Heusler étudiés.....	186
Figure VI. 7: Variation de la conductivité thermique k_l en fonction de la température pour les alliages demi-Heusler étudiés.....	188
Figure VI. 8: La variation de coefficient Seebeck (S) en fonction de la température, pour les demi-Heusler (a) NiVSn, (b) FeVSn, (c) RbCrSb et (d) RbCrAs.....	190
Figure VI. 9: La variation d'efficient Seebeck (S) total en fonction de la température, pour les alliages demi-Heusler étudiés.....	191
Figure VI. 10: La variation de facteur de mérite (ZT) en fonction de la température, pour les demi-Heusler (a) NiVSn, (b) FeVSn, (c) RbCrSb et (d) RbCrAs.....	194
Figure VI. 11: La variation de facteur de mérite (ZT) total en fonction de la température, pour les alliages demi-Heusler étudiés.....	195

Liste des tableaux

Chapitre I : Aperçu sur le magnétisme et la spintronique dans les matériaux

Tableau I. 1: Unités des systèmes SI et CGS utiles en électromagnétisme.....	6
Tableau. I. 2 : Les différences entre les différents matériaux magnétiques.....	10

Chapitre II : Les alliages Heusler

Tableau II. 1: Occupations de sites non équivalents dans la structure de type C_{1b}	38
Tableau II. 2: Occupation du site et formule générale pour le différent ordre des composés demi-Heusler. La position de Wyckoff 4d (3/4, 3/4, 3/4) indique le deuxième site du réseau.....	43
Tableau II. 3: Intensités relatives des réflexions pour le TiNiSn dans différentes structures.....	46

Chapitre IV : Résultats et discussions. Partie I

Etude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques et dynamiques des alliages demi-Heusler NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs

Tableau IV. 1: Positions de Wyckoff dans les trois arrangements atomiques possibles (type 1, type 2 et type 3).....	99
Tableau IV. 2: Les rayons des sphères Muffin-tin (R_{MT}) en u.a pour chaque élément	101
Tableau IV. 3: Valeurs du paramètre de maille a_0 , module de compression B , sa dérivée B' , volume d'équilibre V_0 et l'énergie totale minimale E_{tot} , calculés par la GGA-PBE dans les différentes phases de nos composés.	106
Tableau IV. 4: Calcul des énergies de formation E_f et de cohésion E_{coh}	108
Tableau IV. 5: Valeurs du gap énergétique E_g , gap demi-métallique E_{HM} , la transition entre les bandes et la nature physique des composés demi-Heusler XVSn (avec X =Ni, Fe) et RbCrZ (avec Z= Sb, As) déterminées par quatre approximations.	117
Tableau IV. 6: Valeurs de polarisation de spin P (%), calculées par différentes approches pour les alliages demi-Heusler NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs.	135
Tableau IV. 7: Valeurs des moments magnétiques totaux (μ^{Totale}), partiels (μ^{XYZ}) et de la région interstitielle (μ^{int}) en μ_B des demi-Heusler NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs en employant quatre approximations.	137

Tableau IV. 8: les constantes élastiques C_{ij} et module de compression B en (GPa) à pression et température nulles des alliages demi-Heusler NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs.....	140
Tableau IV. 9: Facteur d'anisotropie (A), module de cisaillement (G en GPa), module de Young (E en GPa), le rapport (B/G) et le coefficient de Poisson (ν) pour nos alliages demi- Heusler NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs.....	143
Tableau IV. 10: La densité volumique ρ (en g/cm^3), vitesses du son longitudinal, transversal et moyenne (V_t , V_l et V_m en m/s), et température de Debye θ_D en K, calculées pour nos alliages a pression nulle.....	144

Chapitre VI : Résultats et discussions. Partie III

Etude des propriétés thermoélectriques des alliages demi-Heusler NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs

Tableau VI. 1 : Valeurs de la conductivité électrique (σ/τ) à 300 K et 0GPa pour NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs, dans les états de spin-up, spin-down et spin-total	183
Tableau VI. 2 : Valeurs de la conductivité thermique électronique (κ_e/τ) à 300K et 0GPa pour NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs, dans les états de spin-up, spin-down et spin-total.....	187
Tableau VI. 3 : Valeurs de coefficient Seebeck (S) à 300K et 0GPa pour NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs, dans les états de spin-up, spin-down et spin-total.....	192
Tableau VI. 4 : Valeurs de facteur de mérite (ZT) à 300K et 0GPa pour NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs, dans les états de spin-up, spin-down et spin-total.....	196

Liste des abréviations

DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité « *En anglais : Density Functional Theory* ».

SCF : Auto-Cohérente « *En Anglais : Self-Consistent Field* ».

LDA : Approximation de la Densité Locale « *En Anglais : Local Density Approximation* ».

LSDA : Approximation de la Densité de Spin Locale « *En anglais : Local Spin Density Approximation* ».

GGA : Approximation du Gradient Généralisé « *En anglais : Generalized Gradient Approximation* ».

mBJ : Potentiel de Becke et Johnson modifié « *En anglais : Modified Becke Johnson Potentiel* ».

APW : Ondes Planes Augmentées « *En anglais : Augmented Plane Wave* ».

LAPW : Ondes Planes Augmentées Linéarisées « *En anglais : Linearized Augmented Plane Wave* ».

FP-LAPW : Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total « *En anglais : Full Potential Linearized Augmented Plane Waves* ».

IBZ : Zone de Brillouin Irréductible « *En anglais : Irreducible Brillouin Zone* ».

MRG : La Magnéto-résistance Géante « *En anglais : Giant Magneto Resistance GMR* ».

MRT : La Magnéto-résistance Tunnel « *En anglais : Tunnel Magneto Résistance TMR* ».

MRAM : Mémoire magnétique à accès aléatoire « *En anglais : Magnetic Random Access Memory* ».

DRAM : Mémoire dynamique à accès aléatoire « *En anglais : Dynamic Random Access Memory* ».

SRAM : Mémoire à accès aléatoire statique « *En anglais : Static Random Access Memory* ».

FM : Ferromagnétique.

NM : Non Magnétique.

AFM : Anti-ferromagnétique.

DOS : Densités des Etats « *En anglais : Density Of States* ».

VBM : Maximum de la bande de valence « *En anglais : Valence Band Maximum* ».

CBM : Minimum de la bande de conduction « *En anglais : Conduction Band Minimum* ».

DMF : Demi-métallique ferromagnétique.

PDMF : Presque demi-métallique ferromagnétique.

P : Polarisation en spin.

TE : Thermoélectrique.

Introduction Générale

1. Contexte générale

Au cours des dernières décennies, les nanotechnologies ont su faire une place primordiale dans la société moderne, ce qui a fait exploser une intense activité de recherche dans les branches scientifiques fondamentales tel que : la chimie, la physique, les sciences des matériaux...etc. Les propriétés uniques de la matière à l'échelle nanométrique permettent d'envisager de nouvelles applications de haute technologie. Jusqu'à présent les avances ont été particulièrement spectaculaires dans le domaine des microsystemes, l'optique, l'énergie, et l'électronique [1].

L'électronique traditionnelle est basée sur une des propriétés de l'électron, la charge électrique. Néanmoins, cette technique est confrontée à des problèmes de miniaturisation, car il existe une limite physique qu'il n'est pas possible de dépasser sans repenser le concept de cette électronique [2]. En 1988, l'électronique a pu franchir cette limite avec la naissance d'une nouvelle piste appelé la spintronique [3] ou l'électronique de spin, fondé sur la « magnétorésistance géante GMR » découverte par les équipes d'Albert Fert en France et de Peter Grünberg en Allemagne, et pour laquelle le prix Nobel de Physique 2007 leur a été décerné [4, 5].

La spintronique est une discipline qui, contrairement à l'électronique classique, manipule une de ses propriétés quantiques des électrons, le spin, avec un champ magnétique et électrique, ce qui procure un courant à spin polarisé. Cette idée a participé pleinement à la miniaturisation de l'électronique tout en gagnant en taille de composants, et en consommation d'énergie. En effet, les tenants de la spintronique tentent d'utiliser des composants de dimensions nanométriques à la fois pour transférer, traiter (dans des composants à base de silicium) et stocker (utilisant la GMR [6] ou magnétorésistance tunnel TMR [7]) plus rapidement une quantité accrue des données, avec une très faible dissipation d'énergie à ce que qui peut être obtenu avec la charge électrique seule. Au-delà du stockage, elle permet également de concevoir de nouveaux composants comme des capteurs magnétiques, des microcontrôleurs, des circuits radiofréquences ou des puces pour les objets connectés [8].

La spintronique est aujourd'hui, 35 ans après sa découverte et 16 ans après le prix Nobel de son père spirituel, Albert Fert, un domaine toujours aussi vivant. Le champ de ses applications est aussi large que la diversité de ses phénomènes, et ses répercussions sont aussi grandes en recherche fondamentale que dans le monde industriel. De nombreuses institutions et laboratoires s'efforcent continuellement de développer de nouveaux matériaux pour répondre

aux exigences de la spintronique. Ces matériaux doivent couvrir une large gamme de propriétés physiques particulières (stabilité physique et chimique, moment magnétique, structure électronique spécifique), et permettre de relever certains défis technologiques qui conditionnent la conception de nouveaux dispositifs plus petits, plus polyvalents et plus robustes. .

Pour garantir l'efficacité et la vitesse d'un dispositif spintronique, la présence d'une forte source de spin est indispensable. En général, des matériaux ferromagnétiques sont utilisés. Cependant, ces derniers ont un faible pouvoir de spin qui ne dépasse pas les 60%. Afin d'augmenter l'efficacité de l'injection de spin, il est possible d'utiliser des demi-métaux ferromagnétiques (DMF) dont le taux de polarisation peut atteindre les 100% au niveau de Fermi, envisageant ainsi une magnétorésistance fortement renforcée. La demi-métallicité se traduit par la présence d'une structure de bande métallique pour une direction de spin, alors qu'elle est semi-conductrice ou isolante avec un gap d'énergie net pour la direction de spin opposée [9]. Théoriquement, plusieurs groupes de matériaux sont prédits comme étant demi-métaux, citons par exemple les oxides Fe_3O_4 [10], les rutilés CrO_2 [11], les spinelles FeCr_2S_4 [12], les pérovskites NdCrO_3 [13], et les doubles pérovskites $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ [14]. Chacun de ces matériaux a ses avantages et ses limites, mais la plus part d'entre eux possèdent certains défauts : défauts stœchiométriques, défauts ponctuels, ou encore une faible stabilité thermique à haute température. Ces derniers peuvent perturber les propriétés physiques et même supprimer la demi-métallicité. Devant ces anomalies, de nombreux groupes de chercheurs se sont efforcés de mettre au point des alternatives qui peuvent non seulement pallier les insuffisances des autres matériaux, mais aussi être des candidats pionniers à la demande de la spintronique.

Depuis leur découverte, l'attention de plusieurs chercheurs par le monde est essentiellement retenue par les alliages Heusler [15], non seulement pour leurs performances compétitives face aux matériaux spintroniques conventionnels, mais aussi pour la structure simple qu'ils possèdent. Il a été prouvé que cette famille d'alliages présente à la fois une forte polarisation de spin au niveau de Fermi, une bonne stabilité thermique en raison de leur température de Curie élevée, et un moment magnétique important. Ces caractéristiques uniques font des alliages Heusler le centre d'un débat intense afin de les incorporer comme électrodes magnétiques dans les dispositifs spintroniques.

Il existe divers types d'alliages Heusler spintroniques tels que CoMnTiZ ($Z = \text{P, As and Sb}$) [16], les Heusler complets (full-Heusler) Mn_2CuZ ($Z = \text{Ge and Sb}$) [17], et les plus connus les demi-Heusler (half-Heusler) RbCrC [18]. Ces derniers sont des composés ternaires cubiques

décrits par la formule général XYZ où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III à V dans le tableau périodique [19]. De nombreux calculs théoriques ont été effectués dans les dernières années, et qui proposaient des demi-Heusler prometteurs pour la spintronique, tels que, RhFeX (avec X = Ge, Sn) [20], CrYSn (avec Y = Ca, Sr) [21], LiBaX (avec X = Si, Ge) [22] et LiCrZ (avec Z = P, As, Bi, Sb) [23]. Ces calculs sont basés sur des méthodes dites ab-initio, un terme latin signifiant "du début", et leur avantage crucial est qu'elles permettent, de faire des prédictions fiables sans avoir besoin de données expérimentales. Les méthodes ab initio prennent de plus en plus d'importance, car elles sont capables de réaliser des expériences virtuelles et de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes. En effet, il suffit de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique. Il existe plusieurs approches ab initio [24], dont l'une est exceptionnellement bien adaptée à l'application aux alliages Heusler: la théorie de la fonctionnel de la densité (DFT) [25]. En raison de la simplification drastique qu'elle apporte à la résolution de l'équation de Schrödinger du système étudié, la DFT se révèle être une méthode appropriée pour la conception de solides. Dans les cas les plus délicats. Elle peut même apporter des réponses fiables qui aideraient à la compréhension et à l'interprétation de phénomènes physico-chimiques difficiles à caractériser expérimentalement.

En raison de leur excellentes propriétés mécaniques et électriques, leur grand coefficient de mérite (ZT), ainsi que la disponibilité de leur éléments constitutifs, les alliages demi-Heusler ont gagné une popularité croissante en tant que matériaux thermoélectriques prometteurs (TE), permettant de convertir directement un flux de chaleur en courant électrique et vice versa [26]. Par rapport à d'autres matériaux, ils sont plus respectueux de l'environnement, thermiquement et mécaniquement stables à bas coût, et peuvent donc contribuer de manière significative à la résolution de la crise énergétique et les problèmes environnementaux, en fournissant une source d'énergie verte, durable et renouvelable [27]. Les progrès récents dans l'optimisation des performances TE ont permis d'atteindre des ZT élevés ~ 1 au-dessus de 1000 K pour des composés demi-Heusler de type n et de type p tels que, ZrNiSn [28], FeVSb [28], FeNbSb [29], HfNiSn [30] et plusieurs autres matériaux.

D'un autre côté, les demi-Heusler TE peuvent même être au service de la spintronique. En effet, les avancées de la spintronique ont permis le développement de puces avec des densités de composants supérieurs. Ces augmentations de densités risquent de provoquer des pannes dues à un manque de contrôle de la température. Les modules thermoélectriques,

peuvent aider à contrôler le flux thermique lorsqu'un courant leur est appliqué [31]. Étant donné l'influence du courant de spin sur les dispositifs spintroniques, il sera intéressant de concevoir des matériaux qui couvrent à la fois une forte polarisation de spin et un grand pouvoir thermoélectrique.

Bien que les alliages Heusler forment une grande famille avec plus de 1000 composés identifiés, il existe encore des sous-familles inexplorées. Notre challenge est de développer de nouveaux alliages de demi-Heusler innovants avec des propriétés spécifiques pour ouvrir de nouvelles perspectives en spintronique et en thermoélectricité tout en utilisant des méthodes ab-initio.

2. Objectif de la thèse

Notre travail de recherche a été déroulé au sein de Laboratoire de Technologies et Propriétés des Solides « LTPS », de l'Université Abdelhamid Ibn-Badis, Faculté des Sciences et de la Technologie, Mostaganem. L'objectif principal de ce travail est de mettre en évidence par simulation numérique les propriétés structurales électroniques, magnétiques, élastiques, thermodynamiques et thermoélectriques de quarte composés ternaires du type demi-Heusler NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs, dans le but de développer de nouveaux matériaux demi-métalliques avec des performances thermoélectriques pour des applications industrielle bénéfiques dans un large domaine technologique. Pour ce faire, nous allons utiliser la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) construite dans le cadre quantique de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code WIEN2K [32]. Le potentiel d'échange et de corrélation sera traité en adoptant quatre approches. L'approximation du gradient généralisé GGA-PBE (GGA : Generalized Density Approximation) paramétrée par Perdew–Burke et Ernzerhof. Pour corriger la sous-estimation de GGA-PBE des propriétés électroniques et magnétiques, nous allons faire appel à la mBJ-GGA qui est une combinaison de la partie du potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié (mBJ) et la partie du potentiel de corrélation de GGA-PBE. Les deux méthodes PBE-GGA+ U et mBJ-GGA + U, qui prennent en compte les effets d'échange et corrélation électroniques par l'addition de terme de corrélation Hubbard (U). Puis via la méthode Thomas Charpin nous allons calculer les paramètres élastiques qui nous permettent d'étendre nos connaissances sur le comportement spécifique de nos composés lorsqu'ils subissent des contraintes externes. Ensuite, l'influence de la température et de la pression sur les alliages étudiés sera examinée en utilisant un programme dit GIBBS [33]. Cette étape est la base de l'étude des matériaux solides en raison de l'importance

des propriétés thermodynamiques pour les applications industrielles. Au final, nous terminerons cette étude par une évaluation des propriétés thermoélectriques en utilisant le code BoltzTraP [34].

À notre connaissance, aucune étude expérimentale n'est disponible pour ces matériaux, il s'agit donc d'une étude purement prédictive. Nos résultats constituent une base de données qui contribuera certainement aux futures recherches et ouvrira la voie aux expérimentateurs en réduisant le temps, le coût et les efforts nécessaires à la découverte et l'élaboration de nouveaux matériaux performants.

3. Organisation de la thèse

Le présent manuscrit comporte six chapitres :

- **Le chapitre I** s'est attaché à étudier le lien entre les propriétés électroniques et magnétiques des matériaux et la spintronique. Il est divisé en trois parties : la première présente les concepts de base liés aux matériaux magnétiques. Après un rappel historique de l'origine du magnétisme, elle donnera la classification et les applications des matériaux magnétiques. La deuxième partie décrit les matériaux en fonction de leurs propriétés électroniques et explique la théorie de la structure de bande. La troisième partie présente de manière claire et simplifiée le concept de mécanique quantique du spin et la technologie permettant de l'utiliser pour stocker, traiter et communiquer des informations. Elle introduit l'esprit de la spintronique, ses quatre pierres angulaires, ses principaux effets et quelques applications. À la fin de cette partie, les différentes classes de systèmes de matériaux étudiés pour être utilisés dans les dispositifs spintroniques sont décrites.

- **Le chapitre II** donne un aperçu de la physique des alliages Heusler allant des propriétés fondamentales de ces alliages à leurs applications. La première partie débute par un rappel historique sur leur découverte, suivie par la présentation de leur structure cristallographique et se finit par une brève description de leur procédé d'élaboration. La deuxième partie est un état de l'art sur les alliages demi-Heusler. Cette partie présente un équilibre parfait entre les travaux de recherche déjà effectués sur cette classe de matériaux et leurs applications pratiques, notamment dans le domaine de la spintronique et de la thermoélectricité.

- **Le chapitre III** est consacré à la présentation du cadre théorique du mode de calcul dans lequel ce travail est effectué. D'une façon générale, il explique l'origine et le principe des techniques du premier principe ab initio. De plus, il expose les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et mis l'accent sur la partie échange et corrélation de

l'énergie, qui conditionne de façon cruciale la qualité des résultats obtenus. A travers ce chapitre, nous expliquons comment les différentes avancées de la physique ont progressivement permis l'étude des matériaux solides. Puis, nous le clôturerons par une description du code de calcul utilisé : WIEN2K.

- **Le chapitre IV** est dédié à l'étude des alliages demi-Heusler NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs. Après une explication des détails de calculs, nous allons présenter et discuter les résultats des propriétés structurales (paramètre de maille, le module de compressibilité et sa dérivée, etc.), électroniques (la structure de bande, la densité d'états totale et partielle, etc.), magnétiques, élastiques, et ainsi les propriétés dynamiques.

- **Le chapitre V** étudie les propriétés thermodynamiques des quatre alliages sous l'influence de hautes pressions et de hautes températures. Nous commençons par la description du modèle de Debye quasi-harmonique, implémenté dans le code GIBBS et nous procédons ensuite à l'interprétation et la discussion des différents résultats obtenus.

- **Le chapitre VI** porte sur l'étude des propriétés thermoélectriques des composés demi-Heusler étudiés. Il introduit d'abord les bases de la thermoélectricité en termes d'effets thermoélectriques. Ensuite, Il apporte un soin tout particulier à la théorie du transport de Boltzmann telle que mise en œuvre dans le code BoltzTraP. En fin, il expose les résultats de la conductivité électrique, la conductivité thermique, le coefficient de Seebeck ainsi que le facteur de mérite.

Enfin, l'ensemble des résultats et discussions acquis sur les propriétés structurales électroniques, magnétiques, élastiques, thermodynamiques, thermoélectriques et dynamiques de quatre alliages ternaires demi-Heusler NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs est dévoilée dans la conclusion générale ainsi que les perspectives envisagées.

Références bibliographiques

- [1] M. T. Bohr, *IEEE Transactions on Nanotechnology* **156** 62 (2002).
- [2] M. Youcef, thèse de doctorat « *Recherche de nouveaux matériaux à propriétés spécifiques pour la spintronique* », (USTO : Oran, Algérie), (2019).
- [3] S.D. Bader et S.S.P. Parkin, *Annual Review of Condensed Matter Physics* **1** 71 (2010).
- [4] M. N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F.N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, et J. Chazelas, *Physical Review Letters* **61** 2472 (1998).
- [5] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, et W. Zinn, *Physical Review B* **394** 828 (1989).
- [6] K. Yakushiji, K. Saito, S. Mitani, K. Takanashi, YK. Tanashaki, K. Hono, *Appl Phys Lett* **88** 222504 (2006).
- [7] K. Nikolaev, P. Kolbo, T. Pokhil, X. Peng, Y. Chen, T. Ambrose, O. Mryasov, *Appl Phys Lett* **94** 222501 (2009).
- [8] Dieny, B., Prejbeanu, I.L., Garello, K. *et al.*, *Nat Electron* **3** 446 (2020).
- [9] J.De Boeck, W. Van. Roy, J .Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessen et G. Borghs ,*Semicond. Sci. Technol* **17** 342 (2002).
- [10] W. E. Pickett et J. S. Moodera, *Phys. Today* **54** 39 (2001).
- [11] K. Schwarz, *J. Phys. F: Met. Phys* **16** L211 (1986).
- [12] M. S. Park, S. K. Kwon, S. J. Toun et B.I Min, *Phys. Rev.* **B59** 10018 (1999).
- [13] S. Terkhi, R. Bentata, F. Bendahma, T. Lantri, S. Bentata, Z. Aziz et B. Abbar, *Indian J Phys* (2020), doi: 10.1007/s12648-020-01736-0
- [14] S. Haid, B. Bouadjemi, S. Bentata, et al., *J. Supercond. Nov. Magn* **31** 3965 (2018).
- [15] F. Heusler, *Phys. Ges* **5** 219 (1903).
- [16] M. Khodami, F. Ahmadian, *J Supercond Nov Magn* **28** 3027 (2015).
- [17] L. Hongzhi, L. Guodong, M. Fanbin, W. Lingling, L. Enke, W.Guangheng, Z. Xiaoxi, J.Chengbao,*Computational Materials Science* **50** 3119 (2011),
- [18] M. Hammou, F. Bendahma, M. Mana, S. Terkhi, N. Benderdouche, Z. Aziz et B. Bouhafs, *SPIN* **10** 2050029 (2020).
- [19] P. Hermet, K. Niedziolka et P. Jund, *RSC Adv* **3** 22176 (2013).
- [20] M. A. Bennani, Z. Aziz, S. Terkhi, E.H. Elandaloussi, B. Bouadjemi, D. Chenine, M. Benidris, O. Youb et S. Bentata, *J. Supercond. Nov. Magn* **34** 211 (2021).
- [21] B. Bouadjemi, T. Lantri, M. Matougui, M. Houari, R. Bentata, Z. Aziz et S. Bentata, *Spin* **10** 2050010 (2020).
- [22] R. Bentata, S. Cherid, S. Terkhi, B. Bouadjemi, D. Chenine, M. Houari, M. Matougui, S. Bentata, Z. Aziz, *Journal of Computational Electronics* (2021), doi: 10.1007/s10825-021-01702-x.
- [23] M. Shakil, Sharjeel Hassan, Hafsa Arshad, M. Rizwan, S.S.A. Gillani, M. Rafique, M. Zafar, A. Shabbir, *Physica B: Condensed Matter* **575** 411677 (2019).

- [24] M. T. Yin and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **25** 7403 (1982).
- [25] K M Wong, S M Alay-e-Abbas, A Shaukat, Y Fang and Y Lei *J. Appl. Phys* **113** 014304 (2013).
- [26] S. J.Poon, *J. Phys. D: Appl. Phys* **52** 493001 (2019).
- [27] G. Rogl, A. Grytsiv, M. Gürth, A. Tavassoli, C. Ebnerd et al. *Acta Mater* **107** 178 (2016).
- [28] T. Zhu, C. Fu, H. Xie, Y. Liu, X. Zhao, *Advanced Energy Materials* **5** 1500588 (2015).
- [29] C. Fu, S. Bai, Y. Liu, et al., *Nat Commun* **6** 8144 (2015).
- [30] L. Chen, S. Gao, X. Zeng, *Applied Physics Letters* **107** 041902 (2015).
- [31] R. Bude, thèse de doctorat « *Synthèses et caractérisations de matériaux thermoélectriques nanostructurés* » (Université Paris-Saclay : Paris, France) (2018).
- [32] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, *WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. (Techn. Universitat Wien: Austria) (2001).
- [33] M. A. Blanco, E. Francisco et V. Luaña, *Comput. Phys. Commun* **158** 57 (2004).
- [34] G. K Madsen et D. J. Singh, *Comput. Phys. Commun* **175** 67 (2006).

Chapitre I

Aperçu sur le magnétisme et la spintronique dans les matériaux

I.1 Introduction

Depuis l'âge de pierre, les matériaux font partie de la vie quotidienne et de l'histoire de l'Homme. Au fil du temps, ils sont devenus plus résistants et plus intelligents, conférant aux objets qui nous entourent de nouvelles fonctions. La recherche et le développement de nouveaux matériaux aux propriétés physiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, car elle est la clé des avancées scientifiques et des innovations technologiques de demain. L'un des meilleurs exemples est la technologie de l'électronique de spin ; cette branche de la physique, qui pourrait déclencher la prochaine révolution dans le monde de l'électronique, occupe une place de choix dans la société contemporaine et ses multiples utilisations ont un impact considérable sur notre vie quotidienne. La conception, la fabrication et les performances d'un dispositif spintronique dépendent principalement de la qualité des matériaux utilisés. Le choix d'un matériau nécessite la connaissance et la maîtrise de son comportement vis-à-vis du courant électrique, ou lorsqu'il est soumis à un champ magnétique, à la chaleur, à la pression... etc. D'où l'intérêt de la science des matériaux qui se focalise sur l'étude de la composition, la structure, la caractérisation, la transformation et les propriétés des matériaux. C'est dans ce cadre que ce premier chapitre vise à aborder le contexte scientifique de notre travail de thèse en termes de recherche fondamentale sur des matériaux prometteurs qui pourraient conduire au développement d'une nouvelle génération de dispositifs multifonctionnels.

I.2 Magnétisme et matériaux magnétiques

Les matériaux magnétiques fonctionnels, également appelés les matériaux intelligents du futur, sont un groupe de matériaux ayant des propriétés physiques intéressantes, qui peuvent être affectées lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué. La recherche sur ces matériaux est devenue un sujet brûlant ces dernières années en raison de leur réponse rapide, à longue portée et précise dans différents environnements. De nombreuses technologies basées sur les matériaux magnétiques ont déjà été développées et beaucoup d'autres sont en cours de développement afin de faciliter la vie humaine et la rendre plus confortable. Avant d'entrer dans le vif du sujet nous devons faire un rappel sur l'histoire du magnétisme.

I.2.1 Aperçu historique des phénomènes magnétiques

Le magnétisme préoccupe l'humanité depuis la nuit des temps et à travers les âges. Il a toujours passionné les esprits, considéré comme l'un des grands prodiges de la nature.

Il existe une légende sur les matériaux magnétiques, qui remonte à leur découverte par les Chinois en 2500 avant J.-C., à cette époque ils fabriquèrent des boussoles rudimentaires à

base de de pierre de magnétite (Fe_3O_4) guidant les voyageurs à travers les déserts et qui deviendraient un outil indispensable pour la navigation maritime. Selon les récits historiques, les premières indications sur le magnétisme remontent au VI^e siècle, lorsque Thalès de Milet remarqua que certains petits minerais de magnésie (Asie mineure) attiraient le fer.

Les sources du magnétisme sont restées longtemps mystérieuses et inexplicables jusqu'au XIX^e siècle où Coulomb (1736-1806) fut le premier à parler de masses magnétiques à l'origine du magnétisme, ce que l'on appelait alors l'approche coulombienne (Coulomb imaginait l'existence de masses magnétiques. Il observa la forte analogie, à grande distance, entre l'induction magnétique produite par une boucle de courant et le champ électrique produit par un doublet électrique) ^[1].

Jusqu'en 1820, l'électricité était connue grâce à la pile de Volta et à la balance de Coulomb. Le magnétisme était également connu par Poisson (1781-1840) ^[2] qui introduisit la notion de champ magnétique. Cependant, aucune relation n'avait été établie entre ces deux ordres de phénomènes, et, ignorant leur nature intime, on ne savait même pas comment déterminer et régler leurs manifestations. En 1820, le physicien Oersted montra qu'un courant électrique dévie l'aiguille magnétique d'une boussole proche ^[3]. Cette découverte était révolutionnaire car elle liait l'électricité et le magnétisme, que l'on croyait indépendants l'un de l'autre. Partant de cette expérience simple que personne, pas même Oersted, n'avait pu comprendre et exploiter, Ampère (1775-1836) la répéta avec une boucle de courant et chercha l'origine du magnétisme ^[4]. En quelques semaines, il posa les bases de toute une science à laquelle il donna le nom d'électromagnétisme.

En 1821, Faraday (1791-1867) fit sa première grande découverte en électricité, les rotations électromagnétiques continues, qu'il annonça dans le journal de la Royal Institution. Au moyen de deux réservoirs remplis de mercure, d'aimants cylindriques et de conducteurs en cuivre, il montra qu'un courant électrique apparaissait dans un enroulement si l'on approchait un aimant ; la variation du flux magnétique créait une force électromotrice dans l'enroulement ^[4, 5].

En 1864, Maxwell (1831-1879) réussit à modéliser l'observation d'Oersted par quatre équations qui unifient les phénomènes magnétiques et électriques dans le cas d'une onde électromagnétique ^[5-7]. Enfin, Curie (1859-1906) répartit les matériaux en trois catégories selon leurs propriétés magnétiques : diamagnétique, paramagnétique et ferromagnétique ^[8].

Le XXe siècle voit naître l'étude théorique des matériaux magnétiques sur les bases établies par les physiciens du XIXe siècle. Le domaine du magnétisme est donc une science fraîche, encore en pleine évolution aujourd'hui. Bohr (1885-1962) expliqua par la classification périodique des éléments la raison pour laquelle le magnétisme est présent dans les éléments de transition, comme le fer et le chrome [1]. Ensuite, Langevin (1872-1940) établit le phénomène du diamagnétisme [8]. Puis, Weiss (1865-1940) introduisit les concepts de domaines magnétiques et put mettre en équation le phénomène du ferromagnétisme [8]. Enfin, Néel (1904-2000), mit au point l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme [3, 9].

Aujourd'hui, les origines du magnétisme sont bien mieux appréhendées et ces travaux constituent nos bases de calculs pour décrire l'effet du champ magnétique et ses interactions avec la matière.

I.2.2 Origine du magnétisme à l'échelle microscopique

On se demande toujours d'où vient l'énergie qui fait que l'aimant attire les métaux. Il ne s'agit ni de magie ni de superstition, mais de science. Pour mieux comprendre le fonctionnement d'un aimant, il faut d'abord saisir le lien intime entre le magnétisme et l'électricité. De manière général, le courant électrique est le mouvement des électrons libres, autour du noyau de l'atome ou dans un fil, de sorte que chaque atome constitue un minuscule aimant permanent. Les électrons dotés d'énergie se rassemblent et tournent sur leur orbite, et d'après la loi d'Ampère, il résulte de ces orientations un moment magnétique perpendiculaire au plan de l'orbitale. En parallèle, les électrons effectuent un mouvement de rotation sur eux-mêmes qui génère un autre moment magnétique appelé moment de spin [10], similaire au mouvement de rotation de la terre, autour de son propre axe (**Figure I. 1**). Les normes de ces moments peuvent donc s'écrire de la façon suivante :

- Le moment magnétique orbital : $\vec{m}_0 = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{l}$ où $\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{A} \cdot \text{m}^2$ est le magnéton de Bohr et \hbar la constante de Planck réduite.
- Le moment magnétique de spin : $\vec{m}_s = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{s}$ où g est le facteur de Landé qui est de l'ordre de 2 dans le cas de l'électron.

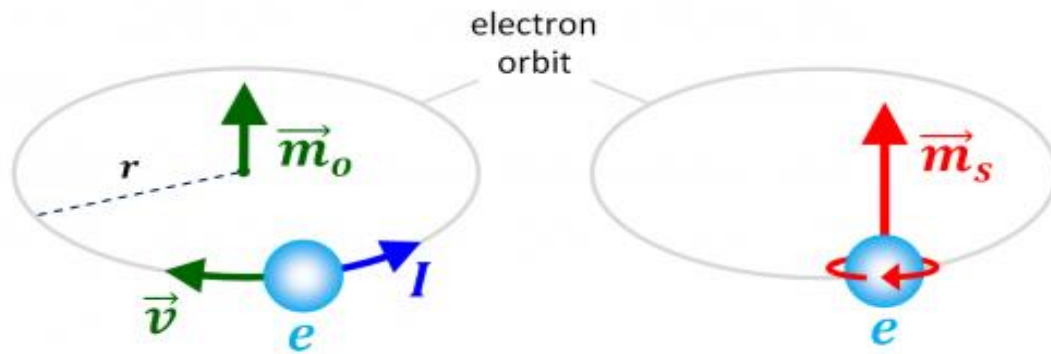


Figure I. 1: Mouvement de rotation d'un électron au tour d'un noyau et de lui-même ^[3].

La somme des moments orbitaux et des moments de spin des électrons périphériques donnent lieu au moment magnétique atomique total, mesuré en magnétons de Bohr (μ_B). Tout atome porte un certain moment magnétique qui dépend de sa configuration électronique. En particulier, les atomes qui se caractérisent par des couches internes électroniques complètes ont un moment magnétique nul, car la somme de tous les moments magnétiques est égale à zéro. Cependant, certains atomes possèdent des couches internes électroniques non complètes comportant des électrons célibataires. Il en résulte un moment magnétique permanent non nul.

I.2.3 Systèmes d'unité et grandeurs magnétiques utilisées

Avant d'aller plus loin, nous devons revoir les notions de base du magnétisme. Le concept fondamental permettant la description scientifique des phénomènes magnétiques est la notion de champ magnétique. Il s'agit d'une grandeur possédant des caractéristiques distinctives : une direction, un sens et une intensité quantifiée en Tesla ^[11] dans le système MKS « Mètres- Kilogramme-Seconds », actuellement adopté comme unités moderne dans le système international d'unités « S.I. ». Cependant, pour diverses raisons historiques remontant aux travaux de Charles de Coulomb et à l'équivalence numérique de l'induction magnétique (B) et du champ appliqué (H) ^[12], il est plus fréquent de le mesurer en système gaussien, basé sur les unités CGS « Centimètres -Grams-Seconds » où Gauss est 10000 fois plus petit que Tesla. Un champ magnétique peut être produit par l'aimantation d'un matériau en lui appliquant un champ extérieur appelé champ appliqué (H), qui représente le champ total s'il était appliqué au vide. En physique, l'aimantation (M) habituelle, est définie comme densité volumique de moment magnétique, mais elle peut aussi être exprimée par unité de masse et est alors appelée aimantation spécifique (σ). L'induction magnétique (B) ou la densité de flux magnétique est un phénomène important qui se manifeste par une altération de l'environnement provoquée par la présence de courants électriques. L'induction magnétique (B) à l'intérieur du matériau, la

magnétisation (M) et le champ magnétique appliqué (H) peuvent être combinés selon les deux équations mathématiques suivantes, respectivement en S.I et CGS noté :

$$B = \mu_0(H + M) = \mu_0 H + J \quad (I.1)$$

$$B = H + 4\pi M \quad (I.2)$$

Où le terme $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{HM}^{-1}$ représente la perméabilité magnétique du vide et (J) est la polarisation magnétique, parfois dite intensité de l'aimantation (I). Cette grandeur est effectivement la participation à l'aimantation du matériau sous l'effet de l'excitation H exprimée en Tesla, vérifiant l'équation linéaire :

$$J = \mu_0 \cdot M \quad (I.3)$$

Selon la définition, un milieu magnétique soumis à un champ magnétique acquiert un vecteur d'aimantation M comme suit:

$$M = \chi \cdot H \quad (I.4)$$

Où (χ), signifie la susceptibilité magnétique du milieu, qui est un paramètre indiquant la catégorie d'un matériau selon son comportement lorsqu'on lui applique un champ magnétique. À partir de cette susceptibilité, nous pouvons également définir la perméabilité magnétique du matériau tel que :

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (I.5)$$

La perméabilité peut être reliée à la susceptibilité et à la perméabilité relative (μ_r), cette dernière exprime la capacité d'un matériau magnétique à capter, canaliser et amplifier le champ magnétique en induction. Les relations sont les suivantes :

$$\mu = \chi + 1 \quad (I.6.a)$$

$$\mu = \mu_0 \cdot \mu_r \quad (I.6.b)$$

Les unités de chaque paramètre pour les deux systèmes CGS et SI sont classées dans le tableau **(I.1)**.

Tableau I. 1: unités des systèmes SI et CGS utiles en électromagnétisme.

Désignation	Symbole	S.I. Unités KMS	Gaussien Unité CGS
Induction magnétique	(B)	T	G
Champ appliqué	(H)	Am ⁻¹	Oe
Magnétisation	(M)	Am ⁻¹	emu cm ⁻³
Polarisation magnétique	(J)	T	-
Magnétisation spécifique	(σ)	JT ⁻¹ Kg ⁻¹	emu g ⁻¹
Perméabilité	(μ)	Hm ⁻¹	Adimensionnelle
perméabilité relative	(μ _r)	Adimensionnelle	-
Susceptibilité	(χ)	Adimensionnelle	emu cm ⁻³ Oe ⁻¹

I.2.4 Classification magnétique des matériaux

Quand un matériau est soumis à un champ magnétique externe, sa structure microscopique interagit avec le champ lorsqu'il pénètre dans le matériau. Elle peut avoir tendance à s'aligner sur ce champ ou à y résister, la réponse variant en fonction de la nature des atomes et des forces de liaison entre eux. L'analyse de cette réponse est la meilleure façon de classer les différents types de magnétisme. La mesure de la susceptibilité magnétique (χ) fournit une indication simple et rapide sur le comportement magnétique du corps étudié, elle est donc considérée comme un degré de réponse. Cela peut paraître surprenant pour certains, mais toute matière est magnétique. C'est juste que quelques matériaux soient beaucoup plus magnétiques que d'autres. La principale distinction est que dans certains matériaux, il n'y a pas d'interaction collective des moments magnétiques atomiques, alors que dans d'autres matériaux, il y a une très forte interaction. De manière sommaire les principaux types de manifestations magnétiques que l'on peut rencontrer dans la matière sont classés en cinq grands groupes :

- Diamagnétisme
- Paramagnétisme
- Ferromagnétisme
- Ferrimagnétisme

- Antiferromagnétisme

Les matériaux des deux premiers groupes sont ceux qui présentent un magnétisme non coopératif et sont magnétiquement désordonnés. Ils ne présentent aucune interaction magnétique collective et constituent les propriétés magnétiques de la plupart des éléments du tableau périodique à température ambiante (**Voir la figure I. 2**). En général, on les qualifie de non-magnétiques. Les matériaux des trois derniers groupes sont magnétiquement ordonnés, et correspondent au magnétisme coopératif. Les ferromagnétiques sont habituellement les matériaux que nous considérons comme magnétiques. À température ambiante L'antiferromagnétisme est le seul type de magnétisme que l'on observe dans les éléments purs, bien que dans le ferrimagnétisme, il ne se manifeste dans aucun élément pur mais seulement dans des composés, tels que les oxydes mixtes, appelés ferrites, d'où le ferrimagnétisme tire son nom [13].

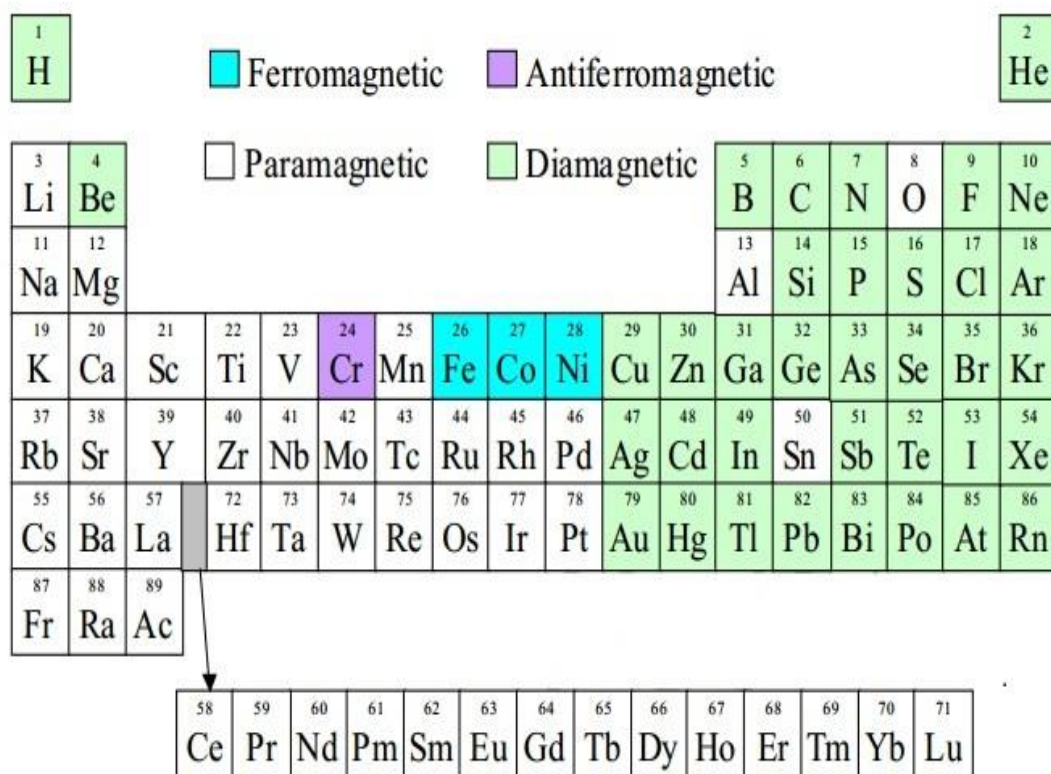


Figure I. 2: Tableau périodique illustrant le type de comportement magnétique de chaque atome à température ambiante [12].

En fonction de leur réponse à un champ magnétique externe, les matériaux sont classés en cinq grands types que nous allons maintenant détailler comme suit :

I.2.4.1 Diamagnétiques

Les matériaux diamagnétiques n'ont pas de moment magnétique net sans la présence d'un champ magnétique externe appliqué (H). Cependant, lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué à un matériau diamagnétique, les électrons en rotation subissent un mouvement, appelé transformation, produisant un courant électrique et donc une magnétisation (M), proportionnelle au champ magnétique externe, comme le montre schématiquement la figure (I.3). Par conséquent, les matériaux diamagnétiques ont une petite susceptibilité magnétique négative (χ) et une perméabilité (μ) légèrement inférieure à celle du vide (μ_0). Bien que l'effet diamagnétique se produise dans tous les matériaux, il est trop faible par rapport aux autres effets magnétiques. La valeur de la susceptibilité est indépendante de la température.

I.2.4.1 Paramagnétiques

Les moments magnétiques des atomes sont orientés aléatoirement en raison de l'agitation thermique. Lorsqu'un champ magnétique extérieur est appliqué, quelques moments magnétiques alignés produisent une faible aimantation dans le même sens que lui. La susceptibilité d'un matériau paramagnétique est faiblement positive.

I.2.4.3 Ferromagnétiques

Les substances qui peuvent acquérir une aimantation considérable, beaucoup plus forte que pour les diamagnétiques et paramagnétiques, même sans l'application d'un champ magnétique externe, sont appelées ferromagnétiques. Ces matériaux ont des moments magnétiques permanents identiques [14], qui interagissent entre eux et tendent à s'aligner parallèlement les uns aux autres. Les alignements de ces moments diminuent avec l'augmentation de la température d'agitation jusqu'à une valeur spécifique de température, dite température de Curie (T_c). Dans toutes les températures inférieures à cette dernière, nous avons un comportement ferromagnétique. Par contre toutes celles au-dessus, les moments magnétiques sont redistribués de façon aléatoire, ce qui réduit leur aimantation, dans ce cas nous décelons un comportement paramagnétique. Certains éléments tels que Fe, Co et Ni confirment un effet ferromagnétique. La susceptibilité est importante dans cette classe de matériaux. L'aimantation est positive ($M > 0$).

I.2.4.4 Antiferromagnétiques

Dans les matériaux antiferromagnétiques, une interaction d'échange magnétique se produit entre les atomes voisins, ce qui entraîne un alignement antiparallèle [15] des moments magnétiques. Les champs magnétiques des spins dans l'alignement antiparallèle s'annulent

mutuellement et le moment magnétique net est très faible comme pour les matériaux paramagnétiques. La susceptibilité est toujours faible et positive.

I.2.4.5 Ferrimagnétiques

Le ferrimagnétisme n'est pas observé dans les éléments purs mais plutôt dans les composés qui ont une structure cristalline plus complexe. Le moment magnétique total est différent de zéro ($M > 0$), la valeur de la susceptibilité est positive mais plus faible. Une telle structure cristalline peut présenter un alignement parallèle des moments magnétiques d'un côté et un alignement antiparallèle de l'autre côté [12]. L'aimantation dans un matériau ferrimagnétique est inférieure à celle d'un matériau ferromagnétique.

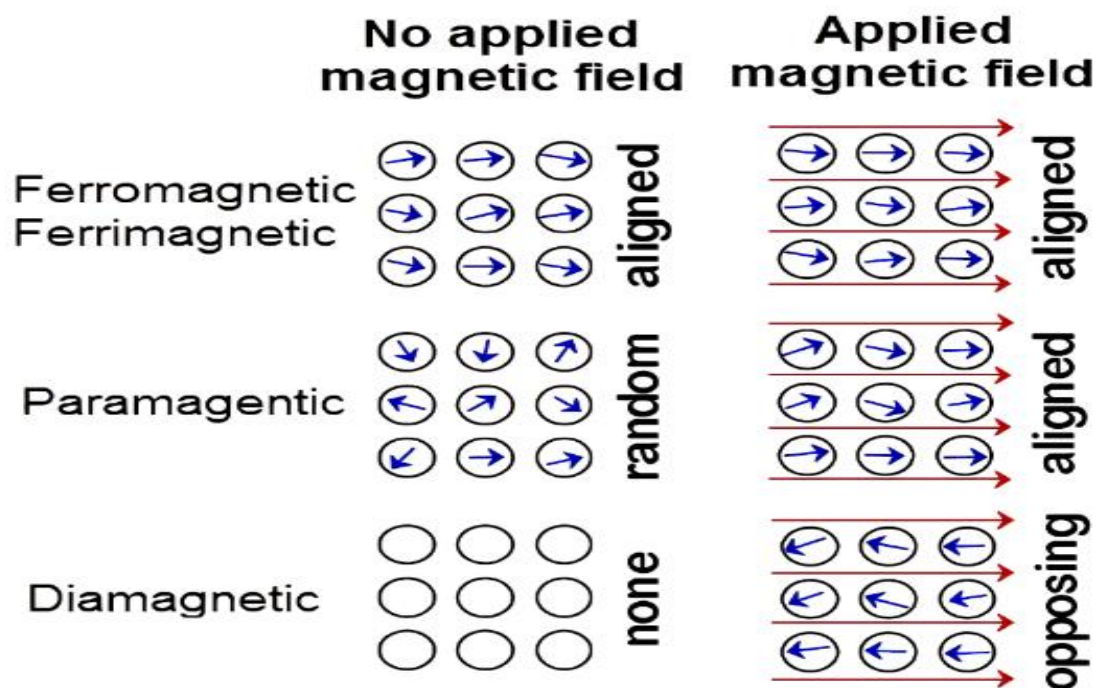
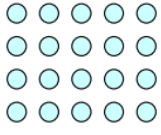
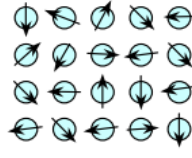
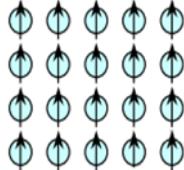
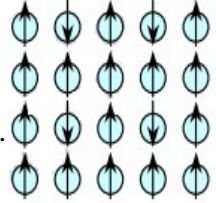
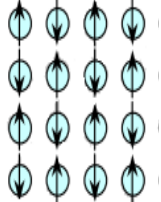


Figure I. 3: Schématisation de l'aimantation des différents types de matériaux magnétiques [16].

Par mesure de la susceptibilité, nous résumons dans le tableau (I.2) les différents types de magnétisme avec quelques exemples.

Tableau. I. 2 : Les différences entre les différents matériaux magnétiques.

Type de magnétisme	Susceptibilité	Comportement atomique/ magnétique	Exemple	
Diamagnétisme	χ est faible et négative, de -10^{-6} à -10^{-5}	Les atomes n'ont pas de moment magnétique.		Au $-2.47 \cdot 10^{-6}$ Cu $-0.77 \cdot 10^{-6}$
Paramagnétisme	χ est faible et positive, de 10^{-5} à 10^{-3}	Les atomes ont des moments Magnétiques aléatoirement orientés.		Pt $21.04 \cdot 10^{-6}$ Mn $66.1 \cdot 10^{-6}$
Ferromagnétisme	χ est grande et positive (inférieure à T_c)	Les atomes ont des moments magnétiques alignés parallèlement.		Fe Jusqu'à 10^2
Antiferromagnétisme	χ est faible et positif 10^{-5} à 10^{-3}	Les atomes ont des moments magnétiques alignés antiparallèlement.		Cr $2.7 \cdot 10^{-4}$
Ferrimagnétisme	χ est importante (inférieure à T_c)	Les atomes ont un mélange d'alignement parallèle et anti-parallèle des moments magnétiques.		Ba Ferrite Jusqu'à 3

I.2.5 Interactions d'échanges

Du fait de leurs nombreuses applications, les matériaux magnétiques ont à l'échelle mondiale une place primordiale. L'élaboration de ces matériaux nécessite de cerner la nature des interactions d'échange ainsi que l'anisotropie magnétique, qui sont les principales caractéristiques contrôlant le magnétisme dans la plupart des systèmes moléculaires magnétiques synthétisés.

I.2.5.1 Principe générale

Il est bien connu que le couplage dipolaire entre les moments magnétiques est beaucoup trop faible pour expliquer les magnitudes typiques des interactions d'échanges dépendantes du spin. La force motrice derrière ces interactions est le principe d'exclusion de Pauli qui empêche deux électrons ayant le même spin d'apparaître simultanément au même site. En particulier dans les matériaux ferromagnétiques, cette interaction détermine l'orientation des spins, c'est-à-dire si les spins sont alignés parallèlement (ferro) ou en antiparallèle (anti-ferro). L'interaction d'échange entraîne une force répulsive entre les spins parallèles. En revanche, elle est attractive pour les spins antiparallèles. La force résultante totale dans un matériau peut être exprimée comme l'addition vectorielle des forces électrostatiques de Coulomb et des forces d'échange quantiques. L'une est le résultat des distributions de charges classiques, et l'autre est le résultat des distributions de spins. Il peut y avoir d'autres interactions telles que l'anisotropie magnétique, associée aux effets spin-orbite, qui sont particulièrement importants pour quelques configurations électroniques des métaux de transition de la première rangée, et deviennent plus importants pour les métaux plus lourds. L'interaction spin-orbite peut affecter le moment magnétique total des électrons.

I.2.5.2 Interactions magnétiques mises en jeu

Afin d'expliquer les interactions de base sur lesquelles s'appuient les modèles décrivant le magnétisme, on fait appel à deux mécanismes : super-échange et double échange ^[17]. Ces deux interactions ont un aspect indirect, ou l'échange peut conduire à un ordre ferromagnétique.

I.2.5.2.1 Super échange

Le super échange (ou super échange de Kramers-Anderson) est un couplage antiferromagnétique fort (généralement) entre deux cations voisins par l'intermédiaire d'un anion non magnétique. En ce sens, il diffère de l'échange direct dans lequel il existe un couplage entre les cations voisins les plus proches n'impliquant pas d'anion intermédiaire. Le super-échange résulte du fait que les électrons proviennent du même atome donneur et sont couplés

aux spins des ions récepteurs. Si les deux ions positifs voisins sont reliés à l'anion non magnétique intermédiaire, l'interaction peut être une interaction ferromagnétique.

Le super échange a été proposé par Hendrik Kramers en 1934^[18] lorsqu'il a remarqué que dans des cristaux comme le MnO, il y a des atomes de Mn qui parviennent à interagir entre eux malgré la présence d'atomes d'oxygène non magnétiques (**Voir la Figure I. 4.a**). Phillip Anderson a ensuite affiné le modèle de Kramers en 1950^[19].

Un ensemble de méthodes semi-empiriques a été mis au point par John B. Goodenough et Junjiro Kanamori dans les années 1950 ^[20-22]. Ces méthodes, aujourd'hui connues sous le nom de méthodes Goodenough-Kanamori GKA ^[23], se sont avérées très efficaces pour rationaliser qualitativement les propriétés magnétiques d'un large éventail de matériaux. Ils sont basés sur les relations de symétrie et l'occupation électronique des orbitales atomiques en chevauchement, en partant du principe que le modèle localisé de la théorie de la liaison de valence est plus représentatif de la liaison chimique que le modèle délocalisé, de la théorie des bandes, telles que les liaisons ionique, les liaisons métalliques et les liaisons semi-covalente,

Le principe d'exclusion de Pauli stipule qu'entre deux ions magnétiques dont les orbitales sont à moitié occupées et qui se couplent par l'intermédiaire d'un ion non magnétique (par exemple, O_2^-), le super échange sera fortement anti-ferromagnétique, tandis que le couplage entre un ion dont l'orbitale est remplie et un ion dont l'orbitale est à moitié remplie sera ferromagnétique. Le couplage entre un ion dont l'orbitale est remplie ou à moitié remplie et un ion dont l'orbitale est vacante peut être soit antiferromagnétique, soit ferromagnétique, mais favorise généralement le caractère ferromagnétique ^[24].

I.2.5.2.2 Double échange

C'est un type d'échange magnétique qui peut se produire entre des ions de différents états d'oxydation. Proposée pour la première fois par Clarence Zener^[25], cette théorie prédit la facilité relative avec laquelle un électron peut être échangé entre deux espèces et a des implications importantes pour déterminer si les matériaux sont ferromagnétiques, antiferromagnétiques ou ni l'un ni l'autre.

Par exemple, considérons l'interaction à 180 degrés de Mn-O-Mn (**Voir la Figure I. 4.b**) dans laquelle les orbitales " e_g " de Mn interagissent directement avec les orbitales " $2p$ " de O, et l'un des ions Mn a plus d'électrons que l'autre. Selon la règle de Hund, à l'état fondamental, les électrons de chaque ion Mn sont alignés. Si O cède son électron de spin up à Mn^{+4} , son orbitale vacante peut alors être remplie par un électron de Mn^{+3} . À la fin du processus, un

électron s'est déplacé entre les ions métalliques voisins, en conservant son spin. Le double échange prédit que ce déplacement d'électrons d'une espèce à l'autre sera plus facile si les électrons n'ont pas à changer de direction de spin pour se conformer aux règles de Hund lorsqu'ils se trouvent sur l'espèce réceptrice. La capacité à se délocaliser réduit l'énergie cinétique. L'économie d'énergie globale peut donc conduire à un alignement ferromagnétique des ions voisins.

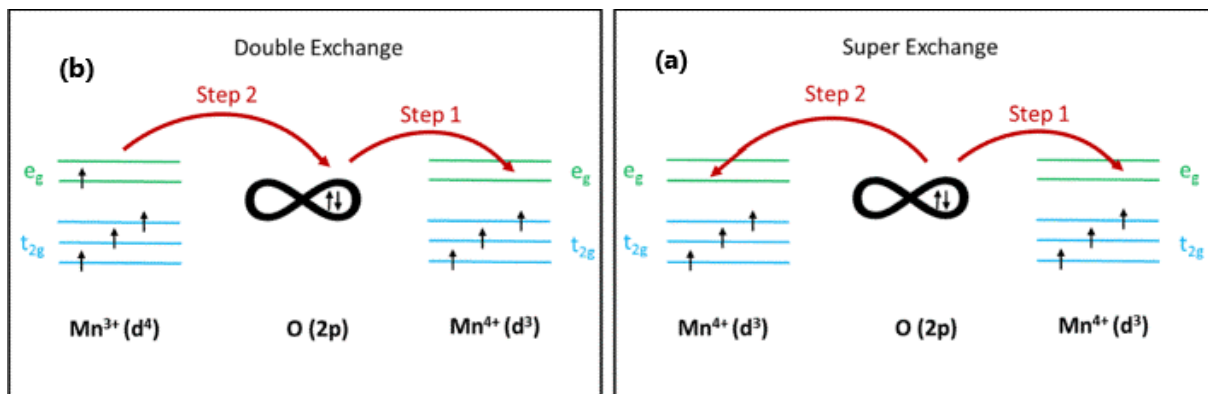


Figure I. 4: Représentation schématique du super échange (a) et double-échange (b) pour des ions manganèse [26].

I.2 Application des matériaux magnétiques

Les matériaux magnétiques fonctionnels jouent un rôle crucial dans les progrès du développement industriel et de la croissance scientifique. Ils sont dotés de propriétés physiques uniques, qui peuvent être affectées lorsqu'ils sont soumis à une excitation appliquée, telle qu'un champ magnétique. Ces propriétés ont donné lieu à un certain nombre d'applications technologiques importantes. La spintronique [27] en particulier pourrait tirer son épingle de jeu avec des avantages considérables en alliant plus grande rapidité d'exécution et basse consommation d'énergie. Les petites particules magnétiques sont des candidats prometteurs pour une nouvelle augmentation de la densité des dispositifs de stockage magnétique, qui pourrait atteindre $100 \text{ G}_{\text{bit}}/\text{inch}^2$ ou quelques $\text{T}_{\text{bit}}/\text{inch}^2$ [28]. Outre le stockage, d'autres applications sont bien connus tel que : la catalyse, l'imagerie par résonance magnétique (IRM), la transmission d'énergie, les dispositifs électroniques, les dispositifs médicaux, la thérapie magnétique, les capteurs et les équipements scientifiques, etc.

Les matériaux magnétiques sont également utilisés dans de nombreuses applications biologiques et médicales telles que le ciblage des médicaments, la thérapie du cancer, l'imagerie des ganglions lymphatiques ou l'hyperthermie [29-31]

Un matériau peut être employé dans des réfrigérateurs magnétiques lorsqu'un changement d'entropie par sa température d'ordre magnétique se produit. Il s'agit d'une caractéristique d'un matériau magnétique qui présente un énorme potentiel d'utilisation comme technologie de refroidissement et qui repose sur l'effet magnéto-calorique (MCE) [32], qui est un changement de température réversible dans un matériau magnétique lorsqu'un champ magnétique variable lui est appliqué. Cette fonctionnalité offre également la perspective d'une alternative compacte, très efficace et respectueuse de l'environnement au système de congélation par compression de vapeur, plus couramment utilisé.

I.3 Electricité et matériaux électrotechniques

À l'ère scientifique moderne, les matériaux de génie électrique jouent un rôle primordial. Il n'est pas abusif de dire que tous les problèmes auxquels les chercheurs sont confrontés et leurs solutions sont liés au développement et à la sélection de ces matériaux. Ils sont diversifiés en plusieurs catégories, certains d'entre eux présentent des propriétés idéales pour les machines et les fours, d'autres constituent la base des dispositifs spintroniques. Le choix d'un matériau pour une application donnée dépend essentiellement de ses propriétés électriques. En tant que tel, on présente dans cette partie les connaissances de base en lien avec les matériaux électrotechniques.

I.3.1 Classification électriques des matériaux

Sur la base des propriétés électriques, les matériaux peuvent être classés en trois familles distinctes. De manière simple, les matériaux qui permettent le passage du courant électrique sont appelés conducteurs (cuivre, fer, etc.), tandis que ceux qui le bloquent sont appelés isolants (verre, téflon, etc.). Il existe d'autres matériaux dont la conductivité est intermédiaire entre celles des conducteurs et des isolants, dénommés semi-conducteurs (silicium, germanium, etc.). Ces comportements électroniques sont expliqués par la théorie des bandes d'énergie [33].

I.3.1.1 Théorie des bandes d'énergie

En pénétrant dans la structure atomique de la matière, chaque atome du tableau périodique est composé d'un noyau autour de la quelle tourne les électrons. Il existe trois types d'électrons :

- Les électrons du cœur : ils sont proches du leur noyau et donc très fortement liés à ce dernier. Chimiquement inactifs et ne contribuent pas aux liaisons chimiques.
- Les électrons de valence : situés sur la couche externe d'un élément et déterminent ses propriétés. Ils participent également à la formation des liaisons chimiques.

- Les électrons de conduction : ils ont la capacité de se déplacer facilement d'atome en atome. C'est ce déplacement qui va générer le courant électrique.

Un cristal est constitué d'un réseau d'atomes. En partant d'un atome isolé, ses électrons possèdent des niveaux d'énergie bien définis et quantifiés, si un deuxième atome vient de se loger à côté, les électrons de deux atomes interagissent entre eux ce qui entraîne un léger décalage de leur niveau d'énergie. Ce décalage est une conséquence de principe de Pauli qui veut que deux électrons ne puissent pas avoir le même état quantique et donc pas le même état énergétique. Au fur et à mesure que les édifices cristallins se constituent, les niveaux d'énergie se démultiplient en étendue continue d'état possible. La notion de configuration électronique s'efface pour laisser la place à la théorie des bandes.

En prenant l'exemple d'atomes de silicium disposés dans un réseau périodique, mais avec un paramètre de réseau (distance inter-atomique) très grand, afin de considérer chaque atome comme isolé. Dans le cas de plusieurs atomes, de cristaux ou de particules à caractère massif, la dégénérescence des niveaux d'énergie forme des bandes d'énergie. Dans les semi-conducteurs, ces bandes d'énergie sont appelées bande de valence (BV: bande réceptrice d'électrons) et de conduction (BC: bande donneuse d'électrons). La figure (I. 5) illustre la formation de ces bandes en fonction de la distance inter-atomique. Les deux bandes sont séparées par une bande interdite de largeur E_g , inaccessible aux électrons. Cette région interdite est appelée "gap" ou "écart énergétique" et sa largeur E_g est une caractéristique particulière à chaque matériau. E_g correspond à la différence entre le niveau d'énergie le plus bas de la bande de conduction noté E_C et le niveau d'énergie le plus élevé de la bande de valence appelé E_V ; on a donc la relation $E_g = E_C - E_V$.

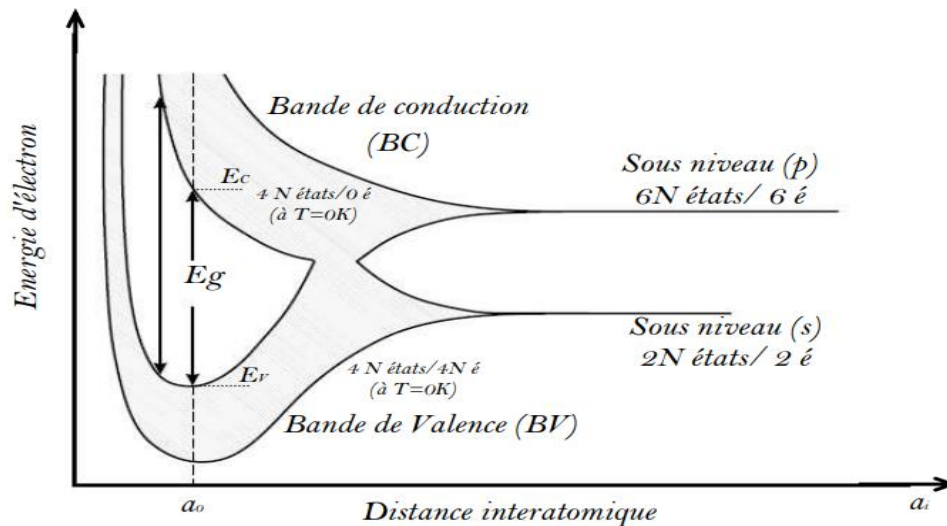


Figure I. 5: Formation des bandes d'énergie dans un atome de silicium [34].

La formation des bandes de valence et bande de conduction s'explique par le fait que la distance interatomique (d_i) diminue les niveaux d'énergie atomique, par exemple l'atome de silicium isolé des électrons de valence $3s^2 3p^2$, se couplent pour former $4N$ états électroniques dans la bande de valence et $4N$ états électroniques dans la bande de conduction (N est le nombre d'atomes). En effet, lorsque la distance diminue, les états s donnent lieu à N états liants occupés par N électrons et N états antiliants occupés par N électrons et les états p donnent lieu à $3N$ états de liaison occupés par $2N$ électrons et $3N$ états de non-liaison vides. Dans le cas du silicium massif (cristal), la distance a_0 correspond au paramètre de réseau. À cette distance, les deux bandes (BC) et (BV) sont séparées par une bande interdite de largeur E_g .

La théorie des bandes est très utile car elle nous permet de moduler le comportement électronique des matériaux, comme le dopage des semi-conducteurs en ajoutant de petites impuretés pour faire apparaître dans la bande interdite des niveaux d'énergie là où il n'y en avait pas. La bande interdite est une vanne électronique. Grâce à la théorie des bandes nous pouvons aussi moduler la conductivité en mesurant tout l'intérêt de ces vannes qui permettent d'imposer la valeur du courant est donc créer les fameux circuits électroniques apparus dans les années 1960 et que nous utilisons tous les jours tels que les transistors, les diodes, les ordinateurs, les appareils ménagers, les détecteurs de lumière et de température, etc.

I.3.1.2 Conducteur, isolant, semi-conducteur

C'est la position respective des bandes de conduction et de valence qui va classer le matériau soit conducteur, soit isolant, soit encore semi-conducteur (**Figure I. 6**):

- 1) **Conducteur** : les bandes de conduction et de valence sont chevauchées et il n'y a pas de gap énergétique. La bande de conduction est alors partiellement occupée (même à basse température), ce qui entraîne une conductivité électrique élevée $\sigma > 10^3 S/cm$.
- 2) **Isolant** : dans un isolant, la bande de valence est riche en électrons et la bande de conduction est vide. Les deux bandes sont séparées par une large bande interdite et un gap d'environ 6 eV. Comme la conduction électrique est directement liée au nombre d'électrons dans la bande de conduction (vide) et au nombre de trous dans la bande de valence (entièrement occupée), on peut s'attendre à ce que la conductivité électrique d'un isolat soit très faible $\sigma < 10^{-8} S/cm$.
- 3) **Semi-conducteur** : la bande de valence est légèrement remplie, tandis que la bande de conduction est légèrement vidée. La bande interdite existe encore mais sa largeur est beaucoup plus faible. La valeur de la conductivité est entre celle d'isolant et du conducteur $10^{-8} S/cm > \sigma < 10^3 S/cm$

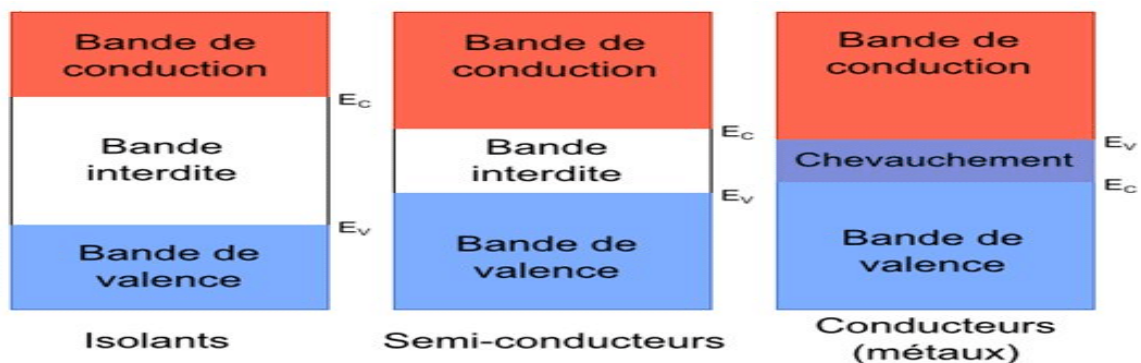


Figure I. 6: schéma de structure en bande d'énergie en cas d'un matériau conducteur, isolant et semi-conducteur ^[35].

I.3.2 Les semi-conducteurs à gap direct et indirect

Il existe deux principaux groupes de semi-conducteurs parmi lesquels on peut choisir : un semi-conducteur direct et un semi-conducteur indirect. La notion de gap direct et indirect est liée à la représentation de la dispersion énergétique d'un semi-conducteur E en fonction du vecteur d'onde k .

On parle d'un semi-conducteur direct lorsque les deux bandes permises se déplacent de manière synchronisée en créant un écart énergétique. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction correspondent à une valeur proche de k dans la zone de Brillouin (ZB) (**Figure I. 7(a)**). Ce phénomène est fréquent dans les appareils électroniques et les appareils à faible consommation.

Dans le cas où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas à la même valeur de k , on a affaire à un semi-conducteur indirect. Le déplacement de deux bandes s'effectue séparément, de sorte que la conduction descend à un moment donné, tandis que la valence remontera ensuite (**Figure I. 7(b)**).

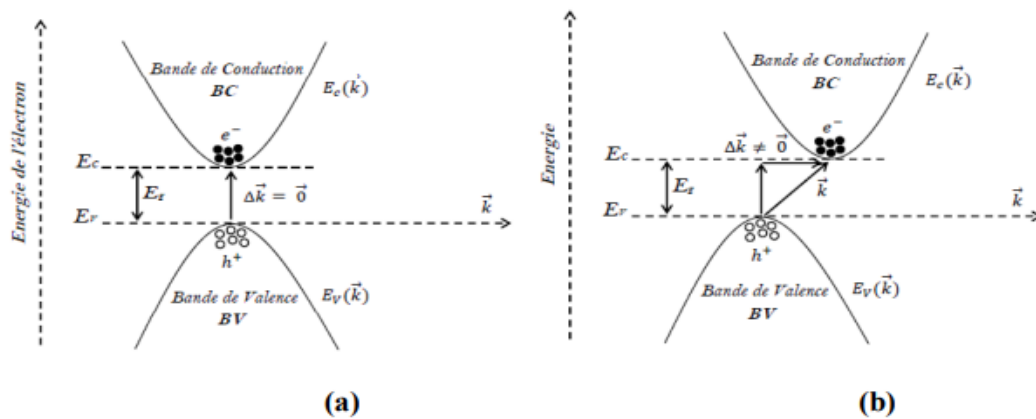


Figure I. 7: Structure de bandes comparées d'un semi-conducteur (a) à gap direct et (b) un semi-conducteur à gap indirect ^[34].

I.4 La spintronique

I.4.1 Esprit de la spintronique

Les capteurs, les mémoires et les systèmes électroniques conventionnels exploitent uniquement la charge d'un électron pour leurs opérations. Cependant, en plus de sa charge, un électron est également caractérisé par un moment angulaire propre appelé spin, qui se manifeste sous la forme du magnétisme que nous observons dans les objets magnétiques. Le spin agit comme l'aiguille d'une boussole, qui pointe soit vers le haut «spin up», soit vers le bas «spin down» ^[36] (**Voir figure I. 8**).

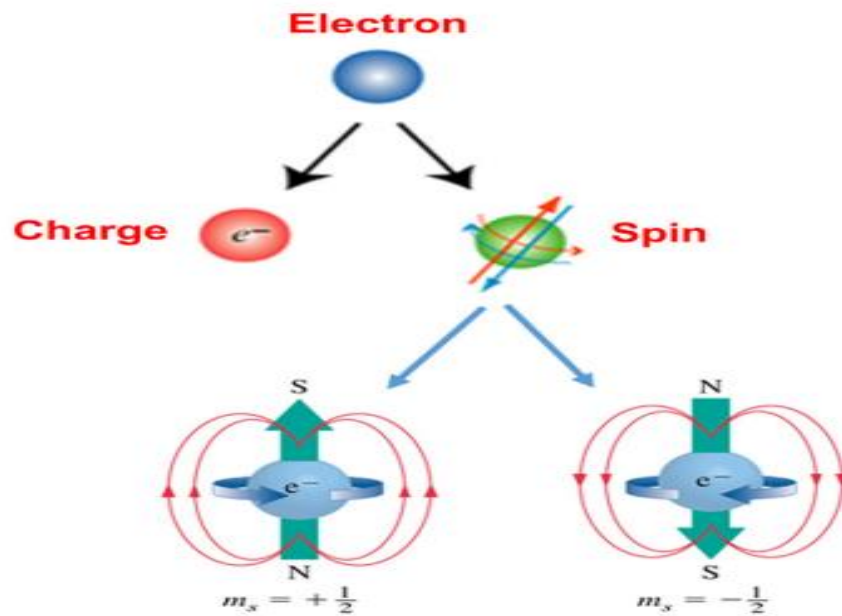


Figure I. 8: Orientations de l'électron: vers le haut donnant lieu à un moment magnétique de signe positive $+1/2$ (spin-up) ou vers le bas produisant un moment magnétique de signe opposé $-1/2$ (spin down) [37].

Il y a de nombreuses années, les deux propriétés de l'électron étaient maîtrisées indépendamment, la charge pour faire circuler un courant électrique et le spin pour les enregistrements magnétiques. En 1988, le monde a été témoin d'une véritable révolution basée sur la magnétorésistance géante (GMR) [38, 39], connue sous le nom de la spintronique (*SPIN TRansport électRONIQUE*) ou l'électronique de spin [40], qui manipule à la fois le couple spin-charge, afin d'obtenir des fonctionnalités bien améliorées. Le concept de la spintronique c'est de jouer à explorer les interactions qui existent entre les spins des électrons du courant et l'aimantation du matériau magnétique. À partir d'un conducteur électrique, un matériau magnétique est placé sur le trajet des électrons du courant pour arrêter ou ralentir le flux d'électrons d'une certaine orientation, ce qui induit la création d'un courant polarisé en spin. (**Figure I. 9**). Deux polarisations de spin opposées constituent des états logiques binaires pour le codage, le traitement et le stockage des données. L'électronique basée sur les charges d'électrons va disparaître dans un proche avenir. Le monde se tourne petit à petit vers l'électronique de spin car elle apportera de la polyvalence aux futurs produits électroniques. On assiste déjà à l'apparition d'une nouvelle génération de dispositifs, plus compacts, plus puissants et plus robustes que leurs équivalents traditionnels.

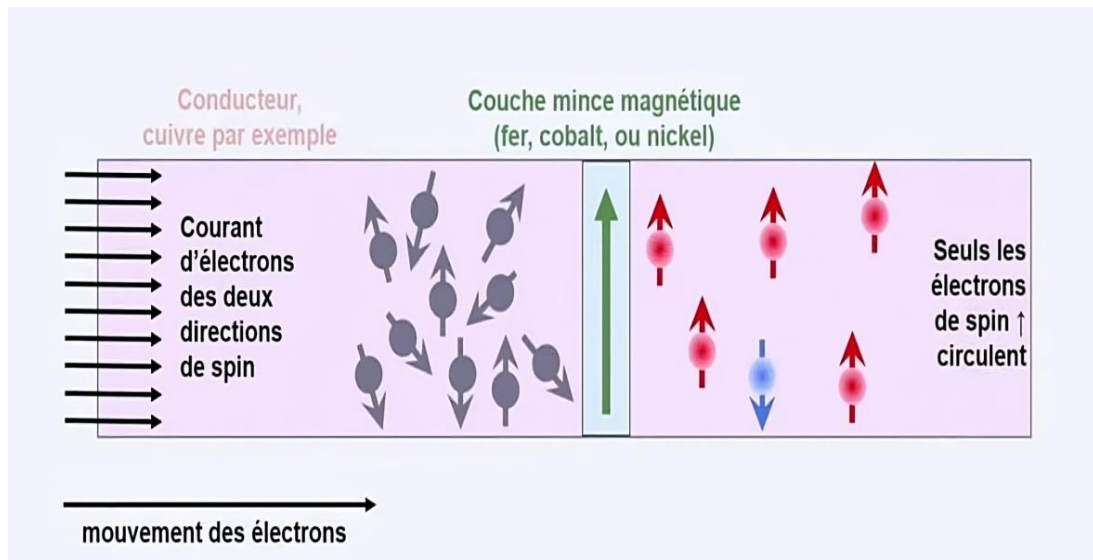


Figure I. 9: Principe de la spintronique.

I.4.2 Les piliers de la spintronique

Actuellement, la spintronique est l'un des domaines les plus fascinants, on cite ici les quatre briques ^[41] sur lesquelles elle est fondée qui, lorsqu'ils sont combinés, sont à l'origine de toutes les propriétés intrinsèques observées dans les matériaux ferromagnétiques (**Voir figure I. 10**) :

- 1) **Asymétrie de spin (électrons d)**: Dans la densité d'états des électrons d localisés d'un matériau non magnétique, le nombre de spin up (\uparrow) des électrons d est le même que celui des électrons de spin down (\downarrow). Contrairement, à un matériau ferromagnétique où le nombre de spin up et down est différent. C'est cette différence de spins qui est la source du moment magnétique intrinsèque du matériau.
- 2) **L'approximation de Mott** : le spin de l'électron est conservé (faible probabilité d'inversion de spin après diffusion des électrons sur les défauts de la couche). Par conséquent, deux canaux de conduction existent en parallèle pour le spin up et le spin down ^[42]. Le mécanisme diffusif peut être dû à plusieurs interactions, notamment avec des phonons, des magnons ou des impuretés dans la couche ferromagnétique.
- 3) **La diffusion dépendante du spin** : En conséquence de l'asymétrie de spin, il y aura une probabilité de diffusion différente pour les électrons de spin up et spin down (les électrons de conduction) lorsqu'ils sont parallèles ou antiparallèles au moment magnétique du matériau.
- 4) **Accumulation de spin** : le phénomène d'accumulation de spin inhérent à la circulation d'un courant électrique à l'interface entre un matériau ferromagnétique ayant un nombre

d'électrons des états parallèles et antiparallèles différents et non magnétique à nombre d'électrons identique. En raison de la différence entre les états d'équilibre et de déséquilibre des spins, l'asymétrie de ceux-ci diminue, ce qui aboutit à leur diffusion dans une zone de transition magnétique/non magnétique

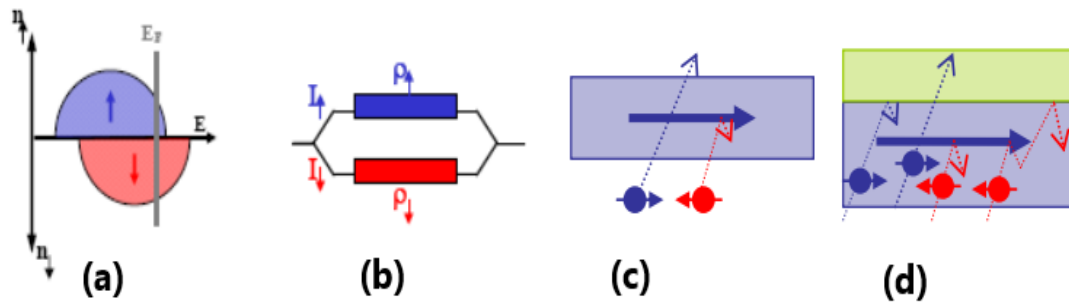


Figure I. 10 : les quatre briques de la spintronics : (a) : asymétrie de spin, (b): approximation de Mott, (c): diffusion dépendante du spin, (d) : accumulation de spin ^[41].

I.4.3 La polarisation en spin

La spintronique, cette jeune discipline issue d'un mariage de l'électronique et le magnétisme, consiste à construire des dispositifs qui manipulent le spin de l'électron. Par conséquent, l'une des propriétés clés importantes pour les matériaux spintroniques est la forte polarisation en spin. Cette dernière est définie comme le degré auquel les spins sont orientés dans une direction spécifique. Elle est liée au moment magnétique des électrons conducteurs dans les matériaux ferromagnétiques, ce qui donne lieu à des courants polarisés en spin. Les matériaux prometteurs pour la spintronique sont ceux où l'asymétrie de spin peut atteindre sa limite de telle sorte qu'un seul canal de spin possède des états disponibles au niveau du fermi et que la conduction se produit que dans un seul canal de spin. En d'autres termes, la définition du degré de polarisation en spin P est la suivante ^[43] :

$$P (\%) = \frac{N_{E_F} \uparrow - N_{E_F} \downarrow}{N_{E_F} \uparrow + N_{E_F} \downarrow} \times 100 \quad (I.7)$$

Où : $N_{E_F} \uparrow$ et $N_{E_F} \downarrow$ sont les densités des états électroniques des spins majoritaires \uparrow et minoritaires \downarrow aux alentours du niveau de Fermi (E_F). Les électrons de conduction de ses matériaux sont caractérisés par une polarisation en spin de 100 % ($P=1$).

I.4.4 Les effets quantiques de la spintronique

La spintronique moderne, un domaine interdisciplinaire émergent à l'intersection de la physique, de la science des matériaux et des technologies de l'information, utilise des technologies interchangeables. La validation de cette discipline en tant que domaine impératif à poursuivre a été propulsée par la découverte expérimentale de la magnétorésistance géante (MRG) [44, 45] et de la magnétorésistance à effet tunnel (MRT) [46-48]. Ces effets magnétorésistifs ont eu le plus grand impact sur la physique fondamentale et appliquée.

I.4.4.1 La Magnétorésistance Géante (MRG)

La naissance de la spintronique est liée à la découverte de la magnétorésistance géante (MRG) en 1988 suite à la collaboration franco-allemande entre A. Fert et P. Grunberg [49-51], qui leur a valu le prix Nobel de physique 2007 [52]. La MRG peut être observée dans un empilement ferro/métal/ferro. Son principe consiste à la modification de la résistance électrique de certains matériaux en présence d'un champ magnétique appliqué. En effet, il a été découvert que l'application d'un champ magnétique à des multicouches ferromagnétiques telles que Fe/Cr et Co/Cu, dans lesquelles ils sont séparées par des couches intercalaires non magnétiques de quelques nm d'épaisseur, entraîne une réduction significative de la résistance de la multicouche [53]. Le changement de la résistance électrique est une fonction importante de l'alignement (parallèle ou antiparallèle) de l'aimantation des couches magnétiques. Cet effet peut être expliqué par le mécanisme de la diffusion dépendante du spin. En l'absence de champ magnétique, les aimantations des couches ferromagnétiques sont antiparallèles, de sorte que les électrons ayant un spin parallèle/antiparallèle seront tous deux diffusés à travers le composant multicouche, ce qui entraîne un état de haute résistance. La présence d'un champ magnétique aligne les aimantations en parallèle et, par conséquent, seuls les électrons dont le spin est parallèle à l'aimantation peuvent traverser le composant, ce qui donne lieu à un état de faible résistance. La figure (I. 11) présente un cas simplifié de deux couches ferromagnétiques (FM) séparées par une couche métallique non magnétique (NM)

Sur le plan applicatif, la découverte de la MRG a fait naître un nouveau concept de capteur magnétique : la valve de spin [55], offrant une sensibilité beaucoup plus élevée à l'échelle nanométrique que les capteurs inductifs ou même les capteurs à magnétorésistance anisotrope. Les valves de spin ont été rapidement intégrées dans les têtes de lecture et écriture des disques durs (HDD) [56] car ils ont permis d'améliorer le signal de lecture de ces derniers et, par conséquent, une forte augmentation de la capacité de leur mémoire.

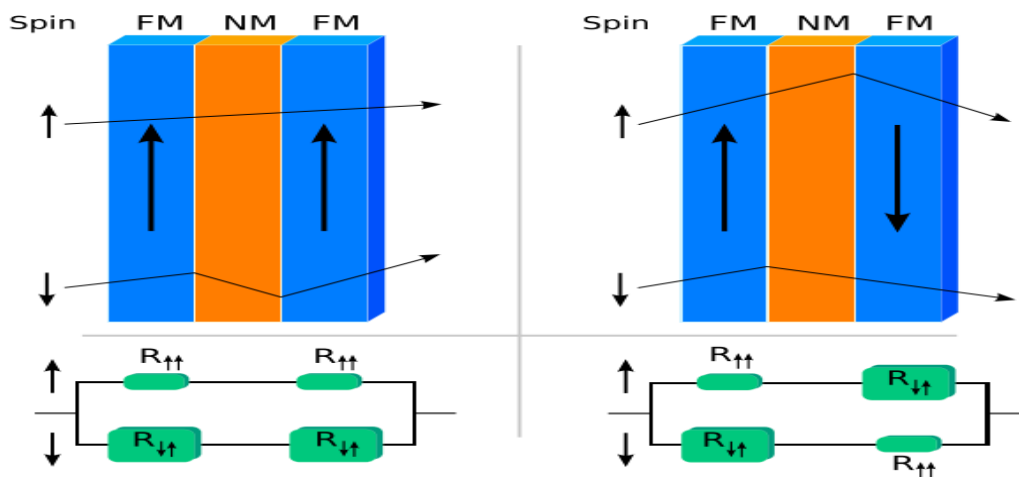


Figure I. 11: Schéma explicatif de l'effet MRG [54].

I.4.4.2 La Magnétorésistance Tunnel (MRT)

La magnétorésistance tunnel (MRT), est un effet magnétorésistif qui se produit dans les jonctions tunnel magnétiques (MTJ) [57-59]. Il s'agit d'un composant constitué de deux couches ferromagnétiques séparées par un isolant mince (oxyde). Si la couche isolante est suffisamment fine (généralement quelques nanomètres), les électrons peuvent passer par effet tunnel d'un ferromagnétique à l'autre. Les dispositifs MTJ ont un signal de sortie plus élevé que les valves de spin, ce qui les rend très intéressants pour les applications industrielles. La différence dans la résistance entre les configurations parallèle et antiparallèle des couches magnétiques peut être utilisée pour le codage binaire, ce qui permet de créer de nouvelles applications de supports d'enregistrement ou de circuits logiques. La figure (I. 12) illustre Principe de l'effet MRT dans une jonction tunnel.

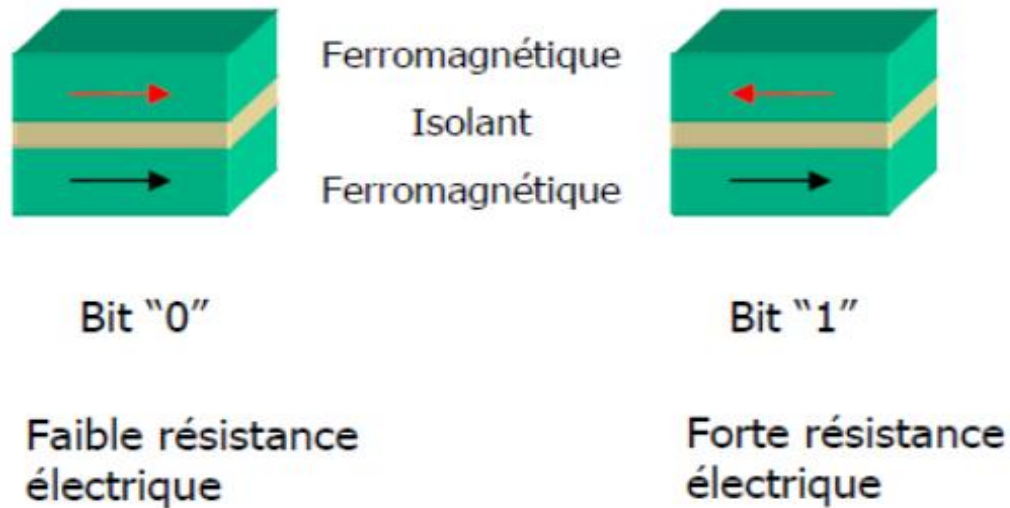


Figure I. 13: Principe de l'effet MRT dans une jonction tunnel : les aimantations des deux couches ferromagnétiques peuvent être parallèles, ce qui entraîne une faible résistance électrique, ou antiparallèles, ce qui se traduit par une résistance électrique élevée ^[60]

Les ordinateurs d'aujourd'hui disposent de quatre gadgets de stockage des données : la mémoire vive dynamique (DRAM) ^[61] ; une mémoire à haute densité mais avec une forte consommation d'énergie, une mémoire vive statique (SRAM) ^[62] avec des cycles de lecture et d'écriture rapides mais elle est volatile, les mémoires Flash; non volatiles mais avec un faible accès en écriture, et les disques durs (HDD), avec une densité élevée mais reposant sur des pièces mobiles, ce qui impose des limites de taille et de vitesse. Reposant sur l'effet de la MRT, La spintronique nous offre un candidat souvent appelé la mémoire parfaite, une combinaison des avantages des mémoires existantes : la mémoire magnétique à accès aléatoire (MRAM) ^[63]. C'est une sorte de mémoire à faible cout, de petite taille, non volatile, persistante avec une vitesse de lecture-écriture très élevée, une endurance illimitée et une faible consommation d'énergie. Elle consiste à stocker des bits de données à l'aide d'états magnétiques au lieu de charges électriques, contrairement à la mémoire à accès aléatoire dynamique (DRAM) et à la mémoire à accès aléatoire statique (SRAM), qui les deux conservent les données uniquement tant que l'alimentation est appliquée. Grace à la technologie MRAM, la spintronique pourrait bien être la prochaine révolution de la microélectronique.

I.4.5 Applications de la spintronique

Avec les progrès rapides des technologies informatiques, l'augmentation des investissements dans les appareils électroniques et l'adoption croissante de la numérisation dans l'industrie, la spintronique a suscité un regain d'intérêt car elle promet une grande variété de nouveaux dispositifs performants qui combinent des applications de logique, de stockage, de calcul et de détection. Le transistor à vanne de spin (SVT) ^[64] est en particulier un dispositif polyvalent pour le stockage des données numériques, le traitement des signaux, la robotique et l'automatisation. Les SVT peuvent être utilisés comme processeurs de signaux magnétiques pour le contrôle du courant continu. Ils sont suffisamment puissants pour produire des résultats en consommant beaucoup moins d'énergie et en générant moins de chaleur.

Les capteurs magnétiques ^[65] sont également des dispositifs basés sur l'électronique de spin, utilisés pour détecter la position, l'angle, la rotation et les champs magnétiques. Ces capteurs sont construits principalement sur la base de la MRG. Un capteur magnétique très sensible est employé en magnétoencéphalographie pour cartographier le cerveau.

L'oscillateur spintronique (STO) ^[66] est un nouveau dispositif issu d'études sur les couches minces magnétiques. Ses performances en termes de puissance, de taille et de bruit en font un candidat potentiel pour le traitement direct de l'information, dans les radios, les télévisions, les drones, les téléphones portables ; les détecteurs de métaux et bien d'autres appareils.

En raison de la croissance de l'électronique grand public, la spintronique a développé la technologie des mémoires magnéto résistives MRAM qui combinent plusieurs avantages bénéfiques pour les microcontrôleurs portables à faible consommation d'énergie, les jeux et les dispositifs (internet des objets) IoT ^[67].

Au-delà de l'informatique, la spintronique a réussi à pénétrer dans le domaine médical en fournissant une nouvelle génération de capteurs très sensibles, précis et à faible bruit ^[68]. Ces capteurs sont utilisés pour des tests de diagnostic non invasifs du sang, des fluides corporels et des tissus pour des conditions médicales telles que l'hypoxie et le diabète.

I.4.6 Matériaux spintroniques

En dépit de ses avantages potentiels, la spintronique est aujourd'hui confrontée à un certain nombre de défis, tels que la génération d'un courant entièrement polarisé en spin (spins

purs), l'injection de spin dans les dispositifs, le transport de spin sur de longues distances, ainsi que la manipulation et la détection de l'orientation du spin des électrons [69]. Les solutions à ces problèmes reposent sur le développement de techniques de fabrication et d'optimisation des dispositifs, d'une part, et sur la conception de nouveaux matériaux spintroniques avec des propriétés spécifiques, d'autre part. Pour surmonter ces obstacles, divers matériaux spintroniques ont été conçus. En fonction de leurs propriétés électriques et magnétiques, les matériaux spintroniques peuvent être classés en métaux magnétiques, isolants topologiques (TI) et semi-conducteurs magnétiques [69].

I.4.6.1 Métaux ferromagnétiques

Les métaux ferromagnétiques comprennent les métaux Fe, Pb, Ni, ainsi que leurs alliages. Ce sont les matériaux spintroniques les plus anciens qui ont été utilisés pour construire des valves de spin et des jonctions tunnel magnétiques. Ces matériaux sont abondants et peu coûteux, et facile à manipuler. Cependant, ils ne peuvent fournir que des électrons partiellement polarisés en spin en raison de leur faible degré de polarisation.

I.4.6.2 Isolants topologiques

Les isolants topologiques (ITs) sont un type spécial d'isolants, qui sont isolants dans leur masse mais métalliques sur leur surface. De plus, les états métalliques de la surface sont protégés par symétrie. Il est intéressant de noter que les électrons de spin-up et de spin-down se propagent dans la direction opposée sur la surface [70]. Ainsi, ces matériaux sont idéaux pour la génération et le transport de spin pur, sans apporter de courant de charge net. Des exemples typiques des isolants topologiques sont HgTe [71] et Bi_{1-x}Sb_x [72]. Tous les ITs réalisés jusqu'à présent ne peuvent fonctionner qu'à basse température, et ont encore un long chemin à parcourir avant leurs applications pratiques.

I.4.6.3 Semi-conducteurs magnétiques

Les semi-conducteurs magnétiques, qui combinent les propriétés et les avantages des aimants et des semi-conducteurs, constituent la base de la spintronique. Les semi-conducteurs magnétiques peuvent être utilisés pour la génération et l'injection de spin, ainsi que pour sa manipulation et sa détection [73]. Par rapport à d'autres matériaux spintroniques, les semi-conducteurs magnétiques peuvent être facilement mis en œuvre dans des dispositifs en utilisant la technologie des semi-conducteurs bien développée de nos jours. Malheureusement, la plupart de ces matériaux souffrent de faibles températures d'ordre magnétique, ce qui entrave leurs applications pratiques.

Ces matériaux se heurtent à des limites, ce qui freine le développement de la spintronique. D'autres systèmes avancés ont été développés pour contourner ces défis. Les demi-métaux ferromagnétiques en particulier pourraient s'imposer grâce à des propriétés exceptionnelles qui les qualifient de matériaux prospectifs pour les applications spintroniques.

I.4.6.4 Les demi-métaux ferromagnétiques (HMFs)

Depuis son introduction par Groot et Mueller au début des années 1980 [74]. Le concept de ferromagnétisme demi-métallique a suscité un grand intérêt. Sa propriété fondamentale réside dans la structure électronique (**Figure I. 13**) où un canal de spin (soit un spin up ou un spin down) possède une conduction métallique tandis qu'il est isolant ou semi-conducteur pour la direction de spin opposé. Par conséquent, les HMFs peuvent intrinsèquement fournir un seul canal des densités d'états électroniques, avec une polarisation de spin atteignant 100% au niveau de Fermi (E_F) [75].

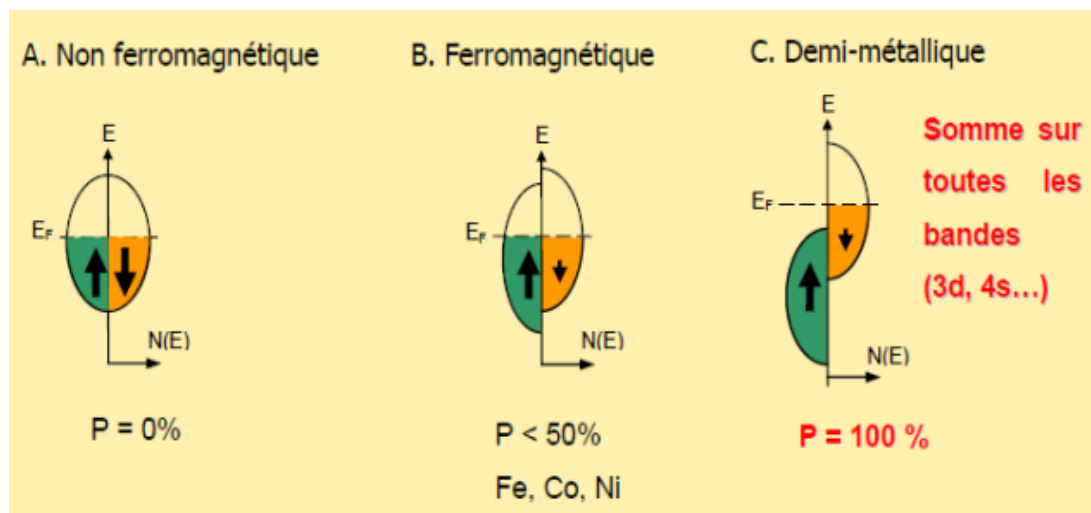


Figure I. 14 : Comparaison des densités d'états et la polarisation en spin pour les trois catégories de matériaux : (A) non ferromagnétique, (B) ferromagnétique et (C) demi-métallique [60].

La propriété physique exotique que possèdent les HMFs pourrait avoir un effet significatif sur les applications technologiques liées au magnétisme et à la spintronique, notamment pour la génération et l'injection de spin pur. Afin de développer des dispositifs spintroniques efficaces basés sur des matériaux HMFs, outre la forte polarisation en spin, une température de Curie élevée est nécessaire, et le gap demi-métallique doit être suffisamment large pour empêcher efficacement le retournement de spin (spin-flip) induit par la chaleur et préserver la demi-métallicité à température ambiante. Les HMFs typiques sont les pérovskites [76], les rutiles [77], les ferrites [78], et les alliages de Heusler [79]. La particularité de ces derniers est de démontrer à la fois une polarisation en spin de 100% à température ambiante [80], une

forte aimantation ^[81] et une température de curie T_C assez élevée ($> 900\text{k}$) ^[82]. Leur température de cristallisation a récemment été réduite de $>400\text{ °C}$ à $<235\text{ °C}$ ^[83], ce qui évite le mélange interfacial pendant la fabrication. Ces propriétés remarquables font des alliages de Heusler des candidats de choix pour les applications spintroniques.

I.5 Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons évoqué le contexte scientifique dans lequel s'inscrit notre travail de thèse, en particulier la spintronique. Il s'agit d'une interface entre l'électronique et le magnétisme. Avant d'aborder ce sujet et d'aller plus loin, il était nécessaire de comprendre comment les matériaux se comportent et pourquoi leurs propriétés diffèrent.

En première partie, nous avons exposé les matériaux en suivant leurs propriétés magnétiques. Nous avons expliqué l'origine du magnétisme, ses différentes formes et quelques notions de base. Nous avons pu regrouper les matériaux en cinq catégories : diamagnétiques, paramagnétiques, ferromagnétiques, antiferromagnétiques et ferrimagnétiques. Nous avons ensuite décrit les phénomènes qui se produisent à l'échelle microscopique lorsque le matériau considéré est soumis à une excitation magnétique. Quelques applications dans différents secteurs, notamment en spintronique, ont ensuite été présentées.

Dans la deuxième partie nous avons classé les matériaux en fonction de leurs propriétés électriques. En basant sur la théorie des bandes d'énergie, un matériau peut être conducteur, isolant ou semi-conducteur. Certains nombres de semi-conducteurs sont à gap direct tandis que d'autres sont à gap indirect. Les deux types ont été expliqués d'une manière schématisée et simplifiée.

Après avoir acquis les connaissances de base liées aux matériaux cités au-dessus, nous avons mis le point sur la spintronique. C'est un vaste domaine de recherche regroupant l'exploration de nouveaux matériaux et de phénomènes physiques mettant en jeu une propriété quantique des électrons, le spin. Dans cette partie, nous avons expliqué le principe fondamental de la spintronique, les raisons pour lesquelles ce domaine est si prometteur ainsi que les quatre pierres angulaires essentielles pour son développement. Nous avons décrit par la suite l'aspect de l'effet magnétorésistance géante et tunnel tout en soulignant leurs usages dans les systèmes spintroniques. Nous avons donné un aperçu sur l'impact applicatif et quelques exemples de dispositifs déjà réalisés. En dernier, nous avons abordé les challenges rencontrés par la spintronique et les matériaux qui ont été proposés comme solution à ces limitations. Nous avons constaté que les demi-métalliques ferromagnétiques sont des matériaux spintroniques

exceptionnelles et certains types ont été cités à la fin. Du fait de leur caractéristique avantageuse, nous avons accordé une certaine attention aux alliages de Heusler qui sont la clé de notre thèse et seront le sujet principal de deuxième chapitre.

Références bibliographiques

- [1] R. Elliott, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **384** 44 (2007).
- [2] J. M. D. Coey, *History of Magnetism and Basic Concepts. In handbook of Magnetism and Magnetic Materials* 3 (Springer: Cham) (2021).
- [3] R. M. Bozorth, *Rev. Mod. Phys* **19** 29 (1947)
- [4] M. Faraday, *Experimental Researches in Electricity* **3** (Bernard Quartrich: London) (1855).
- [5] F. James, *the British Journal for the History of Science* **46** 168 (2013).
- [6] F. Achard, *Rev Synth* **119** 511 (1998).
- [7] J.C. Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism* **2** (Clarendon Press: Oxford) (1873).
- [8] D.C. Mattis, *History of Magnetism. In The Theory of Magnetism I* **17** 1 (Springer-Verlag: Berlin) (1981).
- [9] N. M. Prévot, D. Dunlop, *Louis Néel: forty years of magnetism. In Physics of the Earth and Planetary Interiors* **126** 3 (Elsevier) (2001).
- [10] W. Gerlach, and O. Stern, *Zeitschrift für Physik* **9** 353 (1922).
- [11] A. Roguin, *Journal of Magnetic Resonance Imaging* **19** 369 (2004).
- [12] I.R. Harris et A.J. Williams, *magnetic materials. In Materials science and engineering* **2** (Eloss publishers: Oxford, U.K) (2009).
- [13] S. Haid, thèse de doctorat « *Etude AB – Initio des Propriétés Structurales, Electronique et Thermodynamique des Matériaux Doubles Pérovskite* » (Université Abdelhamid Ibn Badis: Mostaganem, Algérie) (2019).
- [14] H. Ohno, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **200** 110 (1999).
- [15] G. Lucarini, V. Iacovacci, L. Ricotti, N. Comisso, P. Dario, & A. Menciassi, *Magnetically driven microrobotic system for cancer cell manipulation, 37th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society (EMBC)* (2015).
- [16] A.M.O. Mohamed, E.K. Paleologos, *Magnetic Properties of Soils. In Fundamentals of Geoenvironmental Engineering Understanding Soil, Water, and Pollutant Interaction and Transport*, Chapter 15 (Elsevier Science) (2018).
- [17] T. Dietl, *Physics Series; Timisoara* **53** 24 (2009).
- [18] H.A Kramers, *Physica* **1** 182 (1934).
- [19] P. W. Anderson, *Physical Review* **115** 2 (1959).
- [20] J. B. Goodenough, *Physical Review* **100** 564 (1955).
- [21] J. B. Goodenough, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **6** 287 (1958).
- [22] J. Kanamori, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **10** 87 (1959).
- [23] S. D'Ambrosio, thèse de doctorat « *L'échange dans le ZnO:Co* », (Université d'Aix-Marseille: Marseille, France) (2013).
- [24] W. Pauli, *Exclusion Principle and Quantum Mechanics. In Writings on Physics and Philosophy* (Springer: Berlin, Heidelberg) 165 (1994).
- [25] C. Zener, *Physical Review* **82** 403 (1951).
- [26] N. Ahmed, S. Khan, A. A. Khan, et al., *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **31** 4079 (2018).
- [27] W. Kang, Y. Zhang, J-O. Klein, C. Chappert, et D. Ravelosona, *ACM Journal on Emerging Technologies in Computing Systems* **12** 1 (2015).

- [28] A. Moser, K. Takano, D. T. Margulies, M. Albrecht, Y. Sonobe, Y. Ikeda, et al, *Journal of Physics D* **35** R157 (2002).
- [29] C. C. Berry, A.S.G.Curtis, *Journal of Physics D: applied physics* **36** R198 (2003).
- [30] P.Tartaj, M. d. Puerto. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. González-Carreño et C. J.Serna, *Journal of Physics D: applied physics* **36** R182 (2003).
- [31] F. Bersani, *Electricity and magnetism in biology and medicine* (Springer Science & Business Media: NY) 557 (2012).
- [32] S. M. Abdelbasir, A. E. Shalan, *Intriguing properties and applications of functional magnetic materials. In Functional Materials* (IntechOpen: UK) (2019).
- [33] M. H. El-Saba, *Energy Band Theory – Update. In Electronic Engineering Materials*, Chapter 5 (Hakim Press: Cairo) (2018).
- [34] D. A. Souici, *Physique des Semi-conducteurs* (Faculté des Sciences Exactes. Université de Bejaia : Bejaia, Algérie) (2014).
- [35] V.Vandenbussche, thèse de doctorat « *Etude et développement d'un imageur TEP ambulatoire pour le suivi thérapeutique individualisé en cancérologie* », (Université Paris-Sud : Paris, France) (2014).
- [36] P.A. Andreev, *Physical Review E* **91** 033111 (2015).
- [37] S. C. Ray, *Magnetism and Spintronics in Carbon and Carbon Nanostructured. The fundamental aspects of spintronics. In Micro and Nano Technologies* 47 (Elsevier) (2020).
- [38] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, & W. Zinn, *Physical Review B* **39** 4828 (1989).
- [39] M. N. Baibich J. M Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, J. Chazelas, *Physical Review Letters* **61** 2472 (1988).
- [40] G. A. Prinz, *Physics Today* **48** 58 (1995).
- [41] L.E. N, thèse de doctorat « *Jonctions tunnel magnétiques a aimantation perpendiculaire: anisotropie, magnétorésistance, couplages magnétiques et renversement par couple de transfert de spin* », (Université de Grenoble : France) (2011).
- [42] N.F. Mott, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **153** 699 (1936).
- [43] R. J. Soulen, *Science* **282** 85 (1998).
- [44] J. M. Daughton, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **192** 2 (1999).
- [45] S. M. Thompson, *Journal of Physics D: Applied Physics* **41** 093001 (2008).
- [46] J.S. Moodera, L.R Kinder, T.M. Wong and R. Meservey, *Physical. Review Letter* **74** 3273 (1995).
- [47] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima,Y. Suzuki, & K. Ando, *Nature. Materials* **3** 868 (2004).
- [48] S. S. Parkin, C. Kaiser,A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes,M. Samant, & S.H. Yang, *Nature Materials* **3** 862 (2004).
- [49] A. Fert, *Review of Modern Physics* **80** 1517 (2008).
- [50] P. A. Grünberg, *Review of Modern Physics* 80 1531(2008).
- [51] P. A. Grünberg, *Physics Today* **54** 31 (2001).
- [52] E Gerstner, *Nature Physics* **3** 754 (2007).

- [53] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, H. Sowers, *Phys. Rev. Lett*, **57** 2442 (1986).
- [54] C. Bourouis, thèse de doctorat « *Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) : Cd_{1-x}Fe_xS* », (Université 8 Mai 1945 Guelma: Algérie) (2016).
- [55] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit, & D. Mauri, *Physical Review B* **43** 1297 (1991).
- [56] B. Gurney, et al., *Spin Valve Giant Magnetoresistive Sensor Materials for Hard Disk Drives*. In *Ultrathin Magnetic Structures IV*, Chapter 6 149 (Springer: Heidelberg, Berlin) (2005).
- [57] J.P. Singh, R. Bhardwaj, A. Sharma, B. Kaur, S. O. Won, S. Gaut, *Fabrication of Magnetic Tunnel Junctions*. In *Advanced Applications in Manufacturing Engineering*, Chapter 2 53 (Woodhead Publishing: Cambridge, United Kingdom) (2019).
- [58] T. Kishi, et al., *Lower-current and fast switching of a perpendicular TMR for high speed and high density spin-transfer-torque MRAM*, *Electron Devices Meeting IEEE 1* (San Francisco: USA) (2008).
- [59] Z. Diao, et al., *Journal of Physics: Condensed Matter* **19** 16 (2007).
- [60] A. Abada, thèse de doctorat « *Calcul ab-initio des Propriétés Physiques des Matériaux Demi-métalliques* », (Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf : Oran, Algérie) (2016).
- [61] K. Kim, C. Hwang, & J. G. Lee., *IEEE Transactions on Electron Devices* **45** 598 (1998).
- [62] S. Mittal, G. Verma, B. Kaushik, F.A. Khanday, *Journal of Systems Architecture* **119** 102276 (2021).
- [63] J.M Slaughter, R.W Dave, M. DeHerrera, et al., *Journal of Superconductivity* **15** 19 (2002).
- [64] S. Sugahara, & J. Nitta, *Proceedings of the IEEE* **98** 2124 (2010).
- [65] J. Lenz, & S. Edelstein, *IEEE Sensors Journal* **6** 631 (2006).
- [66] Y. Sakuraba, K. Takanashi, *Giant Magnetoresistive Devices with Half-Metallic Heusler Compounds*. In *Heusler Alloys. Springer Series in Materials Science* **222** (Springer: Cham) (2016).
- [67] S. Senni, L. Torres, G. Sassatelli, & A. Gamatie, *ACM Journal on Emerging Technologies in Computing Systems* **13** 1 (2016).
- [68] S. Sakib et al., *Noise-Removal from Spectrally-Similar Signals Using Reservoir Computing for MCG Monitoring*, *ICC 2021- IEEE International Conference on Communications* (Montreal: Canada) (2021).
- [69] X. Li, J. Yang, *National Science Review* **3** 365 (2016).
- [70] C. L. Kane and E. J. Mele, *Physical Review Letters* **95** 146802 (2005).
- [71] M. König, S. Wiedmann, C. Brune, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, S.-C Zhang, *Science* **318** 766 (2007).
- [72] D. sieh, D. Qian, L. Wray, et al., *Nature* **452** 970 (2008).
- [73] J.M.D. Coey and S. Sanvito, *Journal of Physics. D: Applied Physics* **37** 988 (2004).
- [74] R.A. De Groot and F. M. Mueller, *Review Letter* **50** 2024 (1983).
- [75] C. M. Fang, *Journal of Applied Physics* 91 8340 (2002).

- [76] O.O. Erten, N. Meetei, A. Mukherjee, M. Randeria, N. Trivedi, and P. Woodward, *Physical. Review Letter* **107** 257201 (2011).
- [77] K.Schwarz, *Journal of Physics F: Metal Physics* **16** 211 (1986).
- [78] M. Bohra, R. Arras, J. F. Bobo, V. Singh, N. Kumar, H. Chou, *Journal of Alloys and Compounds* **895** 162425 (2022).
- [79] H.Luo, *Computational Materials Science* **50** 3119 (2011).
- [80] A.Hirohata, W.Frost, , M. Samiepour, & J. Y. Kim, *Materials* **11** 105 (2018).
- [81] X. Wang, Z. Cheng, & G. Liu, *Materials* **10** 1078 (2017).
- [82] F.Mende, J.Noky, S. N.Guin, G. H.Fecher, K.Manna, P.Adler, C.Felser, *Advanced Science* **8** 2010782 (2021).
- [83] J.Sagar, et al., *Appl. Phys. Lett.* **105** 032401 (2014).

Chapitre II
Les alliages Heusler

II.1 Introduction

A l'heure où le nombre de données à stocker et à traiter connaît une augmentation exponentielle, la spintronique, principalement fondée sur la manipulation du spin est devenue incontournable. L'avenir de cette technologie repose sur le développement de matériaux ayant des propriétés magnétiques et électroniques remarquables. Dans ce contexte, une intense activité de recherche sur les matériaux ferromagnétiques demi-métalliques s'est développée. Depuis des années, de nombreuses équipes se sont intéressés aux oxydes tels que les rutilés (CrO_2) [1], les spinelles (FeCr_2S_4) [2], les magnétites ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) [3], les pyrites (CoS_2) [4] et les doubles pérovskites ($\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$) [5] afin de les incorporer en tant qu'électrodes magnétiques dans les dispositifs de l'électronique de spin. Ces matériaux sont prédits demi-métalliques ayant une polarisation en spin atteignant les 100% ; malheureusement du fait de leur faible température de Curie [6], ce record n'est obtenu qu'à très faibles températures, ce qui limite leur utilisation dans le domaine de la spintronique. Face à ce problème, une famille de matériaux appelés les alliages de Heusler se présente comme une solution alternative pour remplacer les oxydes. Depuis leur découverte les alliages de Heusler ont ouvert de nouvelles opportunités en termes de fonctionnalités et de performances pour les dispositifs spintroniques. D'une part, ils ont la particularité de générer un courant de spin fortement polarisé ($P=1$ au niveau de Fermi) ainsi qu'une forte aimantation, accompagné d'un faible facteur d'amortissement magnétique ($\alpha < 10^{-3}$) [7,9]. D'autre part, ils se caractérisent par une grande température de Curie (pouvant aller jusqu'à 1300K) qui leur confère une bonne stabilité thermique et permet de les utiliser même dans des gammes de température plus élevées [10]. L'ensemble de ces caractéristiques fait de ces composés des candidats à fort potentiel pour la réalisation des jonctions tunnel magnétiques, les vannes de spin ou encore les dispositifs hyperfréquences [11].

Ce chapitre a pour vocation d'élargir le savoir théorique sur cette classe exceptionnelle des matériaux. Après avoir dressé un bref historique sur leur découverte, les structures cristallines des différents sous familles sont présentés. Ensuite, le procédé d'élaboration de tels matériaux est décrit en détail. La dernière partie du chapitre est consacrée à un état de l'art sur les prédictions théoriques et réalisations expérimentales des demi-Heusler, leur différente propriété physique ainsi que leur intérêt pour les applications des technologies actuelles.

II.2 La découverte

L'histoire de l'une des classes de matériaux les plus passionnantes remonte à 1903, lorsque l'ingénieur allemand Friedrich Heusler a découvert qu'un alliage de composition

Cu_2MnAl se comporte comme un ferromagnétique, bien qu'aucun de ses éléments constitutifs ne soit magnétique en lui-même [12, 13].

En 1934, une étude par diffraction de rayons X, effectuée par Bradley et Rogers, a montré que la phase ferromagnétique à température ambiante est une structure parfaitement ordonnée de type L2_1 [14]. Il s'agit d'une structure cubique primitive formée par les atomes de cuivre, avec un paramètre de maille de 5,95 Angströms, dont le centre est occupé alternativement par les atomes de manganèse et d'aluminium.

C'est en 1963 qu'il a été démontré que le Mn pur, ayant un ordre antiferromagnétique, est le principal élément contribuant au moment magnétique de spin dans cet alliage [15]. Par la suite, il a été prouvé que les propriétés magnétiques des Heuslers dépendent fortement de leur structure cristalline, car c'est l'arrangement des atomes entre eux qui fait apparaître le ferromagnétisme.

En 1983, à l'aide de calculs de premiers principes, de Groot et ses collaborateurs [16] ont prédit la présence d'un comportement demi-métallique dans l'alliage demi-Heusler NiMnSb , ce qui a été confirmé plus tard expérimentalement [17]. La demi-métallicité se caractérise par la présence d'une bande interdite pour une des deux directions de spin, et un chevauchement entre les deux bandes permises pour la direction du spin opposé. Cette propriété électronique est fortement demandée par la communauté de l'électronique de spin, car elle permet de générer un courant entièrement polarisé en spin ($P = 100\%$ au niveau de Fermi), ce qui maximise l'efficacité des dispositifs spintroniques. Depuis lors, les composés Heusler ont suscité un grand intérêt scientifique et une série d'efforts théoriques a été lancée dédiés à la prédiction du ferromagnétisme demi-métallique dans d'autres systèmes d'alliages Heusler. Aujourd'hui, les alliages Heusler comprennent une vaste collection de plus de 1500 composés qui présentent une large gamme de propriétés physiques.

II.3 La nomenclature des alliages Heusler

Sur la base de leur composition chimique, les alliages d'Heusler sont classés en deux principales catégories : les alliages Heusler complets (*full-Heusler*) et les alliages demi-Heusler (*half-Heusler*). La première catégorie n'est pas l'objet de cette thèse, mais par souci d'exhaustivité, nous tenons quand même à la mentionner dans les sections II.3.2 et II.4.

II.3.1 Les alliages Heusler complets

En raison de leur caractéristique d'ordre atomique, Les composés Heusler complets ont souvent été considérés comme des alliages intermétalliques. Ces composés ont la formule

générale X_2YZ , où X et Y sont souvent des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V du tableau périodique (**Voir figure II. 1**). Toutefois, dans certains cas, Y est remplacé par un élément de terre rare ou un métal alcalino-terreux. D'une manière classique, le métal, qui existe deux fois, est placé au début de la formule, tandis que l'élément du groupe III, IV ou V est mis à la fin, par exemple Co_2MnSi , Fe_2VAl [18, 19]. Il existe néanmoins une exception pour les composés dans lesquels un élément peut être défini comme étant le plus électropositif, tels que $LiCu_2Sb$ et YPd_2Sb [20]. Dans ce cas, cet élément est placé au début, en suivant la règle de nomenclature de l'UIPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)

II.3.2 Les alliages demi-Heusler

Les alliages appartenant à cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ. Généralement, ils sont constitués d'une partie covalente et d'une partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme la contrepartie anionique. La nomenclature dans la littérature est très variée, allant du classement des éléments par ordre alphabétique, en fonction de leur électronégativité ou de manière aléatoire, et donc, les trois permutations possibles peuvent être trouvées. Dans un ordre reflétant l'électronégativité, l'élément le plus électropositif est placé au début de la formule lorsqu'il s'agit d'un élément du groupe III, IV ou V, un métal de transition ou un élément des terres rares. S'il est placé à la fin, alors il s'agit d'un élément du groupe principal de la deuxième partie du tableau périodique, par exemple $LiAlSi$, $ZrNiSn$, $LuAuSn$ [21-23]. Il est important de souligner que l'occupation du réseau ne peut pas être directement dérivée de cette nomenclature et qu'il faut faire attention à bien affecter correctement les paramètres atomiques. Souvent, les positions atomiques incorrectes utilisées dans les modèles théoriques conduisent à des résultats et des prédictions erronés. Cette famille d'alliages constitue le sujet principal de cette thèse et sera présentée tout au long de ce chapitre.

PERIODIC TABLE OF HEUSLER COMPOUNDS

ATOMIC NUMBER

SYMBOL

ELECTRONEGATIVITY

X_2YZ Full Heusler*

XYZ Half Heusler*

1	H	2	He																																
3	Li	4	Be																																
5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne																								
11	Na	12	Mg	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar																				
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Te	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
55	Cs	56	Ba	57-71	LANTHANIDE	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn
87	Fr	88	Ra	89-103	ACTINIDE																														
				LANTHANIDE																															
				57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu		
				ACTINIDE																															
				89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr		

Figure II. 1: Tableau périodique des éléments chimiques. Les composés demi-Heusler XYZ et Heusler-complets X_2YZ peuvent être formés par la combinaison des différents éléments selon le code de couleurs ^[24].

II.4 La structure cristalline

Les composés de la famille demi-Heusler ont la formule générale XYZ avec la composition 1:1:1. Ces alliages se cristallisent dans une structure cubique non centrosymétrique de type $C1_b$ avec le groupe spatial n° 216, $F\bar{4}3m$. Cette dernière est une variante ternaire ordonnée de la structure CaF_2 et peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage du réseau octaédrique (Voir figure II. 2). La maille cristalline est formée par trois sous-réseaux *fcc* interpénétrés, chacun d'entre eux étant occupé par les atomes X, Y et Z ^[25]. Les positions occupées de Wyckoff correspondantes sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure, comme l'illustre le tableau (II. 1).

Tableau II. 1: Occupations de sites non équivalents dans la structure de type $C1_b$.

Type	4a	4b	4c
I	X	Y	Z
II	Z	X	Y
III	Y	Z	X

En général, la structure de demi-Heusler peut être considérée comme un sous-réseau de ZnS (Les atomes sur les positions de Wyckoff 4a et 4c) dans lequel les sites octaédriques sont occupés par les atomes (4b). Cette description met l'accent sur l'interaction covalente entre deux des éléments contenus, qui joue un rôle majeur dans les propriétés électroniques du matériau. En revanche, les atomes en position (4a) et (4b) construisent un sous-réseau de type NaCl, ce qui signifie que leur interaction a un fort caractère ionique. L'ordre spécifique des atomes dépend beaucoup de la nature chimique des éléments. En général, un ordre atomique selon deux types I et II présentées dans le tableau (II. 1) est fréquemment observé. Dans MgAgAs l'Ag et l'As anionique constituent le sous-réseau covalent ZnS, tandis que le Mg et l'Ag forment un sous-réseau ionique de type NaCl [26]. Par conséquent, l'As est coordonné huit fois par des cations monovalents et divalents. Même si MgAgAs est le prototype assigné de tous les composés de demi-Heusler, il faut préciser que ce matériau cristallise en fait avec un ordre atomique différent de celui de la plupart des autres composés de demi-Heusler [27]. Dans ce cas, une situation particulière est présente : Le prototype attribué est lui-même une exception, MgCuSb est un exemple qui représente correctement l'arrangement atomique de la plupart des matériaux de Demi-Heusler [26, 28] ; ici, le Cu et l'anionique Sb forment le sous-réseau de ZnS, et le Mg électropositif et le Sb électronégatif occupent le sous-réseau ionique de type NaCl. Ainsi, le Cu est coordonné par quatre atomes de Mg et quatre atomes de Sb sous la forme d'un cube idéal. Le choix préférentiel de l'un de ces deux arrangements atomiques décrits dépend d'une part de la différence de taille entre les atomes impliqués, et d'autre part du type d'interaction interatomique. Si la différence de taille des cations impliqués est plutôt faible (Mg, Ag), l'anion a huit cations dans cette sphère de coordination et chaque cation est entouré de quatre anions. En chimie métallo-organique, il est bien connu que certains métaux ont une forte tendance à former des liaisons covalentes, par exemple Mg, Ag ou Li. Cette propriété favorise la formation du réseau covalent de type ZnS si de tels éléments sont contenus dans les composés. Parmi les exemples LiAlSi, LiMgSb et MgAgAs sont mentionnés ci-dessus. Cependant, si les cations présentent des différences de taille distinctes et que l'interaction métal-métal est dominante, comme c'est le cas dans MgCuSb, l'anion (Sb) est coordonné par quatre cations (Cu), Cu pour sa part par quatre anions et quatre cations, et Mg par quatre cations. D'autres exemples de ce type d'ordre sont tous les composés de demi-Heusler contenant deux métaux de transition. Cependant, la plupart de ces composés sont désignés par une structure de type MgAgAs [27], ce qui est en réalité faux. Il est important de souligner que les positions correctes du réseau sont essentielles pour comprendre les relations entre la structure et les

propriétés de ces matériaux lors de la réalisation d'études théoriques afin d'obtenir des résultats corrects.

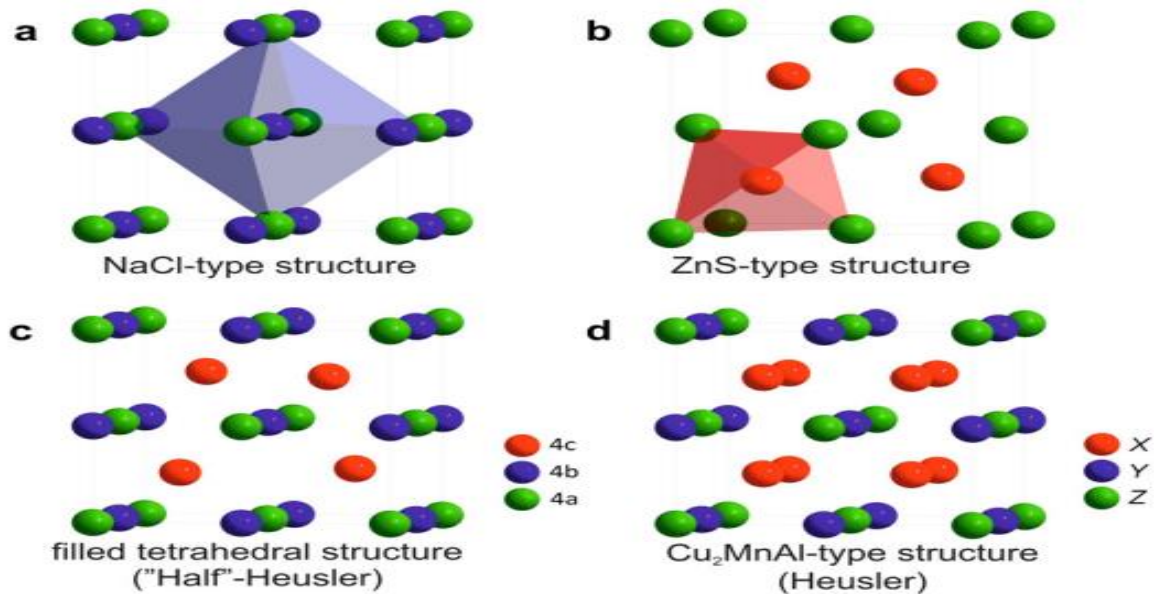


Figure II. 2: (a) Structure rock-salt, (b) structure zinc-blende et leurs relations avec la structure de demi-Heusler (c), et la structure de Heusler-complets (d) ^[29].

D'un autre côté, les composés de Heusler-complets X_2YZ avec la stœchiométrie 2:1:1, cristallisent dans le groupe spatial cubique $Fm\bar{3}m$ n°225 avec Cu_2MnAl ($L2_1$) comme prototype ^[12, 13, 30, 31]. Les atomes X occupent la position de Wyckoff 8c ($1/4, 1/4, 1/4$), les atomes Y et Z sont situés à 4a (0, 0, 0) et 4b ($1/2, 1/2, 1/2$), respectivement. Similaire aux matériaux de Demi-Heusler, cette structure est constituée de quatre sous-réseaux *fcc* interpénétrés, dont deux sont occupés par X. Un réseau de type rock salt est formé par l'élément le moins et le plus électropositif (Y et Z). En raison de la nature ionique de leur interaction, ces éléments sont coordonnés en octaèdre. D'autre part, tous les orifices tétraédriques sont remplis par X. Cette structure peut également être comprise comme un sous-réseau de zinc blende, construit par un X et un Z, le second X occupant les orifices tétraédriques restants, tandis que Y est situé dans les orifices octaédriques. Ces relations sont illustrées dans la figure (II. 2). Dans la littérature, les composés de Heusler-complets sont souvent décrits par une superstructure de type CsCl. Ceci est raisonnable dans l'hypothèse d'un désordre sur les sites Y et Z et si les bords de la cellule unitaire de Heusler sont décalés de ($1/4, 1/4, 1/4$) par rapport à la cellule $Fm\bar{3}m$. La combinaison des deux réseaux *fcc* du site X conduit à un réseau cubique simple. Les atomes Y et Z occupent les centres du réseau cubique simple, ce qui donne lieu à une superstructure de

type CsCl. Ce type de désordre entre le site Y et le site Z est souvent observé dans les systèmes demi-métalliques de Heusler-complets mais heureusement, il n'affecte pas les propriétés de manière significative. La cellule de Heusler-complet décalée, ainsi que la structure du CsCl, sont présentées dans la figure (II. 3). Cette description permet une compréhension intuitive d'une règle de conception : La combinaison de deux alliages binaires cristallisant dans une structure de type CsCl conduit à la formation de cellules de Heusler-complet [32].

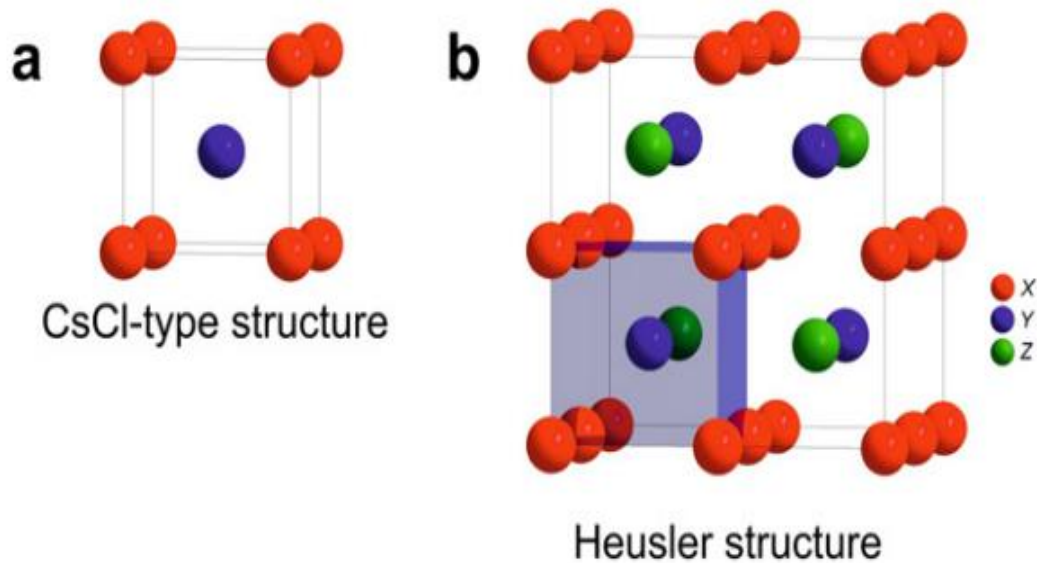


Figure II. 3: (a) Structure du CsCl et (b) la structure de Heusler-complet qui est décalée de $(1/4, 1/4, 1/4)$ par rapport à la cellule standard pour rendre visible la superstructure du CsCl [29].

II.5 Procédé d'élaboration des composés Heusler

Aujourd'hui de nombreuses nouvelles techniques, notamment le compactage à chaud [33], la déformation à chaud [34], le frittage par plasma d'étincelles (SPS : **Spark Plasma Sintering**) [35], le frittage par micro-ondes (MW) [36] et le compactage par choc [37] ont été employées avec succès pour fabriquer des matériaux magnétiques nanostructurés. Ces techniques offrent les avantages d'un chauffage rapide et de l'application simultanée d'une pression, ce qui permet d'obtenir une densité presque totale avec un contrôle de la qualité. Cependant, nous concentrons uniquement sur la technique (SPS) qui a été adoptée pour la fabrication des alliages Heusler [38, 39]. Ces derniers ont toutes été synthétisées de cette manière : une fusion par induction [40] permet d'obtenir des lingots qui sont ensuite réduits en poudre par broyage, celle-ci est ensuite frittée par frittage SPS afin d'obtenir une pastille dense et polycristalline.

La SPS, également appelée frittage par courant électrique pulsé (PECS) ou technique de frittage assisté par champ (FAST), est une sorte de frittage assisté par champ qui permet la consolidation de la poudre contenant les éléments en question en un matériau en vrac en conservant la structure nanométrique et submicronique après la consolidation. Dans cette technique, un grand courant continu pulsé et une pression élevée sont appliqués simultanément à la poudre, ce qui génère des effets de plasma, de chauffage par effet joule, d'électromigration et d'électroplasticité. Ces effets permettent d'obtenir une forte densification en peu de temps. La croissance des particules pendant la consolidation est limitée dans le SPS en raison de l'application d'un temps de frittage court, d'un chauffage rapide et d'un frittage à basse température. Les pastilles frittées Heusler sont polies et coupées pour être caractérisées. La représentation schématique de SPS est illustrée dans la figure (II. 4).

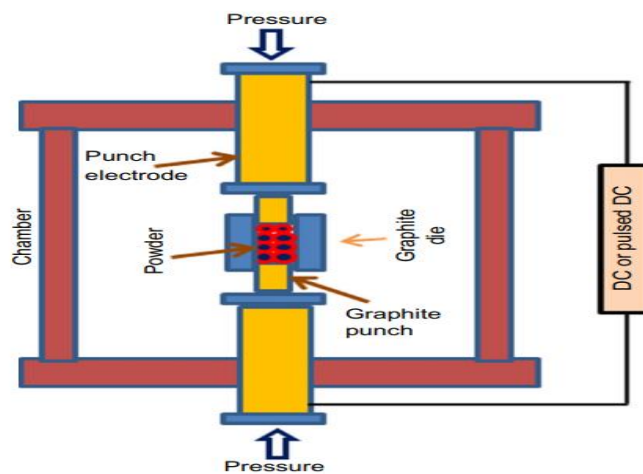


Figure II. 4: Représentation schématique de la technique SPS ^[41].

II.6 Propriétés des alliages demi-Heusler

II.6.1 Propriétés structurales et phénomène d'ordre-désordre atomique

Les propriétés des matériaux Heusler dépendent fortement de l'arrangement atomique des atomes. Un mélange partiel peut déjà modifier la structure électronique de manière distincte. Comme déjà décrit, les composés de demi-Heusler sont des structures remplies de tétraèdre, qui sont étroitement liées aux semi-conducteurs binaires. L'interaction de la liaison covalente joue un rôle important et leur ordre cristallin est conservé jusqu'à la température de composition ^[42]. Ainsi, un désordre structural conduisant à l'occupation d'un site vacant du réseau ne se produit que rarement dans les composés de demi-Heusler, tandis que les phases X_2YZ présentent souvent des quantités considérables de désordre atomique. C'est principalement la raison qui justifie notre choix pour la famille demi-Heusler.

Au sein de la structure d'un demi-Heusler, différents types de désordre atomique sont possibles. Le tableau (II. 2) présente un résumé des différents types de structure et des différentes notations selon la base de données des structures cristallines inorganiques (ICSD), les Strukturberichte (SB), la base de données Pearson et le groupe spatial. Un mélange des atomes sur les positions de Wyckoff 4a et 4b conduit à une structure de type CaF_2 (C1, groupe spatial $Fm\bar{3}m$, n° 225). Ainsi, une occupation partielle des sites 4d accompagnée de vides sur les sites 4c donne une structure de type Cu_2MnAl (L2₁, groupe spatial $Fm\bar{3}m$, n°225), et un mélange supplémentaire d'atomes sur les positions 4d et 4c conduit à un désordre de type CsCl (B2, $Pm\bar{3}m$, n° 221). D'autre part, si le site vacant du réseau est partiellement occupé par des atomes du site 4b accompagné d'un mélange des positions 4a et 4c, on obtient une structure de type NaTl (B32a, $Fd\bar{3}m$, n° 227). Enfin, une distribution complètement aléatoire des trois atomes sur les quatre positions possibles donne lieu à un désordre de type tungstène (W, $Im\bar{3}m$, n° 229). Pour une meilleure visualisation, les différents types de désordres atomiques sont présentés dans la figure (II. 5).

Tableau II. 2: Occupation du site et formule générale pour le différent ordre des composés demi-Heusler. La position de Wyckoff 4d (3/4, 3/4, 3/4) indique le deuxième site du réseau.

Occupation du site	Formule général	Structure type ICSD	SB	Pearson	Groupe spatial
4a, 4b, 4c	XYZ	LiAlSi (MgAgAs)	C1 _b	cF16	$F\bar{4}3m$ (n° 216)
4a ¼ 4b, 4c	XZ ₂	CaF ₂	C1	cF12	$Fm\bar{3}m$ (n° 225)
4a, 4b, 4c ¼ 4d	X ₂ YZ	Cu ₂ MnAl	L2 ₁	cF16	$Fm\bar{3}m$ (n° 225)
4a ¼ 4b, 4c ¼ 4d	XZ	CsCl	B2	cP2	$Pm\bar{3}m$ (n°221)
4 a ¼ 4c, 4b ¼ 4d	YZ	NaTl	B32a	cF16	$Fd\bar{3}m$ (n°227)
4a ¼ 4b ¼ 4c ¼ 4d	X	W	A2	cI2	$Im\bar{3}m$ (n° 229)

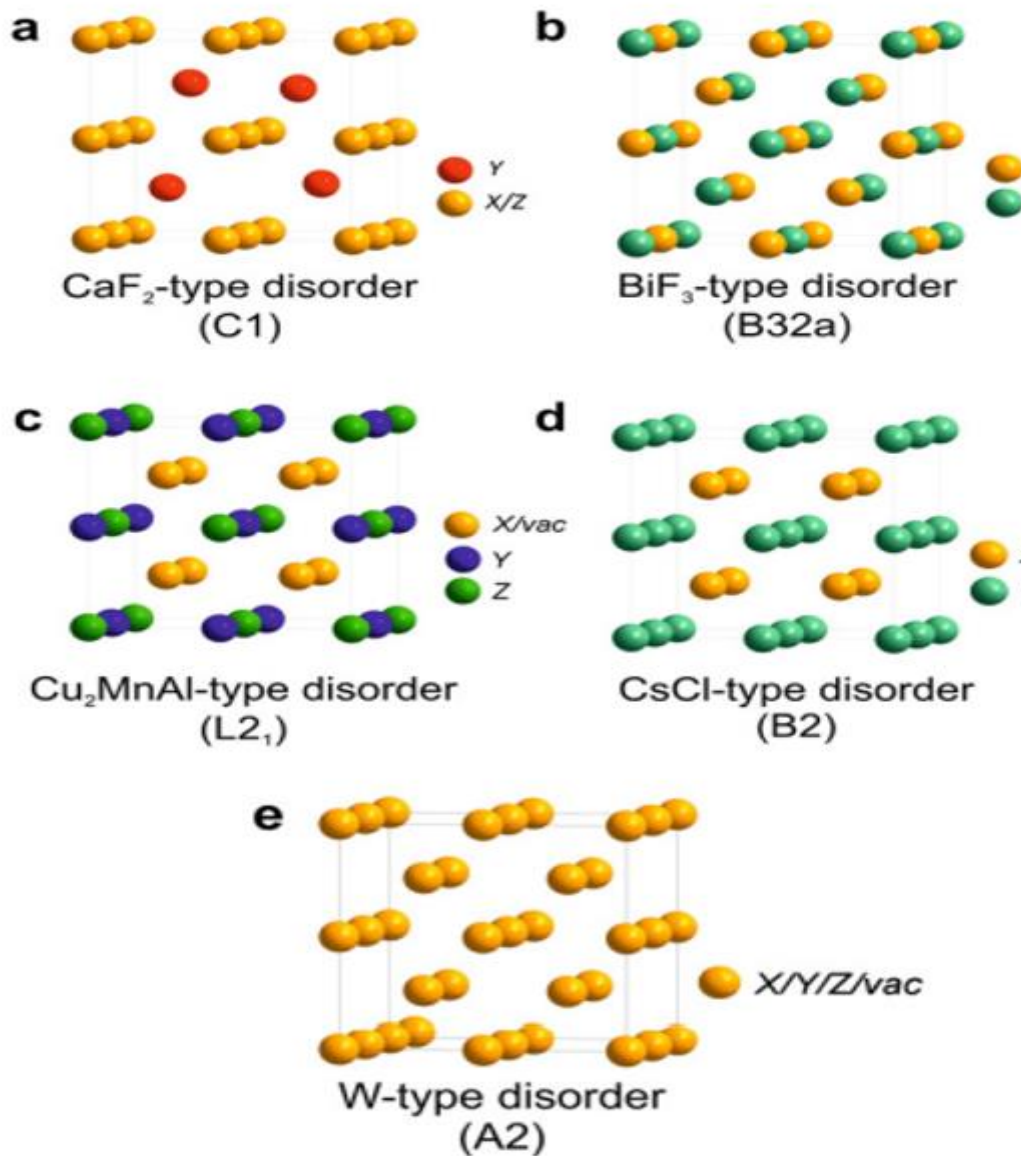


Figure II. 5: Présentation des principaux types de désordre apparaissant dans la structure de demi-Heusler ^[29].

Comme mentionné dans la section II.4, la structure électronique d'un solide est liée à sa structure cristalline. Par conséquent, les propriétés physiques des composés demi-Heusler dépendent fortement de l'ordre et de la distribution des atomes dans le réseau cristallin. Pour cette raison, une analyse minutieuse de la structure cristalline est essentielle pour comprendre, voire prédire les propriétés d'un matériau. Les calculs de la structure de bande montrent que la taille de la bande interdite diminue avec l'augmentation du pourcentage de désordre atomique, et finit par se fermer complètement, comme le montre la figure (II. 6) pour le composé TiNiSn.

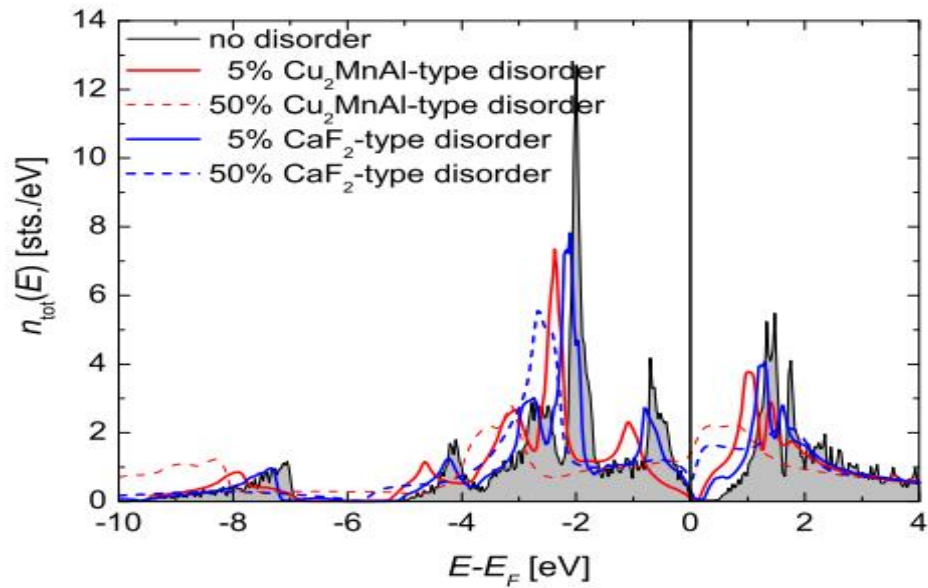


Figure II. 6: Densité d'états (DOS) pour le TiNiSn. La zone grisée correspond au DOS du composé ordonné. 5% de désordre de type CaF₂ ou Cu₂MnAl entraîne une diminution significative de la taille de gap (lignes droites). Pour 50% de désordre, la bande interdite est complètement fermée (lignes pointillées) [29].

La méthode expérimentale la plus simple pour examiner la structure cristalline d'un composé est la diffraction des rayons X (DRX). Les composés bien ordonnés de demi-Heusler bien ordonnés sont caractérisés par l'existence de la réflexion (111) et (200) dans le diagramme DRX de la poudre, tel qu'illustré à la figure (II. 7).

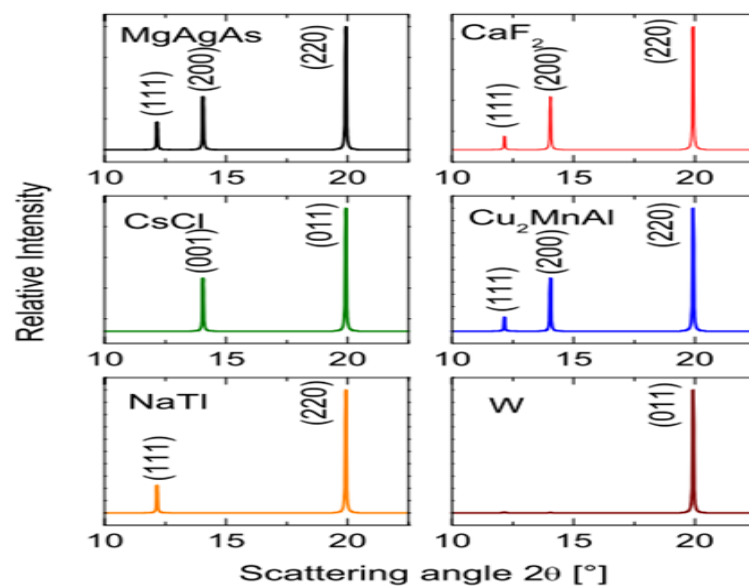


Figure II. 7: Diagrammes de diffraction des rayons X simulés pour le TiNiSn basés sur différents types de structure [29].

Cependant, pour les désordres de type CaF_2 et Cu_2MnAl , les diagrammes de diffraction ne diffèrent pas significativement les uns des autres. Les positions individuelles sont identiques, mais il y a une différence considérable entre les rapports d'intensité des réflexions (111) et (200) comme indiqué dans le tableau (II. 3).

Tableau II. 3 : Intensités relatives des réflexions pour le TiNiSn dans différentes structures.

Structure	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(400)
Cl_b	11.14	43.23	100	5.75	6.42	17.09
CaF_2	15.44	15.65	100	8.20	4.74	17.09
Cu_2MnAl	5.70	43.23	100	3.11	6.42	17.09
CsCl	–	43.23	100	–	6.42	17.09
NaTl	11.22	–	100	5.67	–	17.09
Tungsten	0.40	0.42	100	0.22	0.06	17.09

D'autre part, pour les cristaux présentant un désordre de type CsCl la réflexion (111) disparaît complètement (Notez que les indices des réflexions changent en raison des différents groupes d'espace). Enfin, pour un désordre de type NaTl , seule la réflexion (111) est présente, alors que pour le désordre de type tungstène, seule la réflexion principale cubique subsiste.

II.6.2 La demi-métallicité

Au début des années 1980, l'intérêt pour les dispositifs de mémoire de stockage rapides et non volatiles a suscité une énorme activité de recherche dans le domaine de la magnéto-optique. Presque tous les solides magnétiques existants ont été étudiés du point de vue de l'effet Kerr magnéto-optique (MOKE), ce qui a mené à une rotation MOKE maximale de $1,27^\circ$ pour PtMnSb [43].

Les propriétés magnéto-optiques inhabituelles de plusieurs composés de Heusler ont motivé l'étude de leurs propriétés électroniques, ce qui a abouti à un résultat inattendu : Selon la direction du spin, certains matériaux de Heusler présentent des propriétés métalliques et semi-conductrices en même temps, une caractéristique appelée demi-métallique ferromagnétisme [44, 45]. La figure (II. 8) montre une illustration schématique de la densité d'états (DOS) de (a) d'un métal avec une densité d'états finie au niveau de Fermi, (b) d'un métal avec spin résolu: les deux canaux de spin sont identiques et également occupés, (c) d'un ferromagnétique, dans lequel les états majoritaires et minoritaires sont décalés l'un par rapport à l'autre, conduisant à

une aimantation nette du matériau. Un ferromagnétique demi-métallique (HMF) se comporte comme un métal pour une direction de spin et comme un isolant ou conducteur pour l'autre direction (**Figure II. 8 (d)**). Formellement, la polarisation de spin totale des porteurs de charge dans un HMF n'est atteinte que dans le cas limitatif de température zéro et interactions spin-orbite nulles. Étant donné que la plupart des composés de Heusler contenant uniquement des éléments 3d ne présentent pas de couplage spin-orbite, ils sont donc des candidats idéaux pour faire preuve de ferromagnétisme demi-métallique.

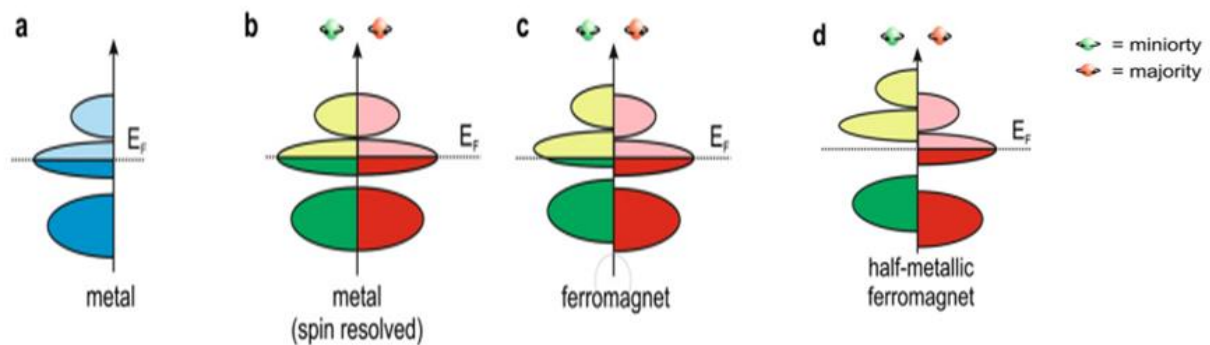


Figure II. 8: Schéma illustrant la densité d'états (a) d'un métal, (b) d'un métal (à spin résolu), (c) d'un ferromagnétique, (d) d'un ferromagnétique demi-métallique ^[29].

II.6.2.1 Origine de gap

En 1983, Groot et ses collègues ^[46, 47] ont prédit que le demi-Heusler NiMnSb était le premier matériau demi-métallique ferromagnétique. De nombreux auteurs ont vérifié cette prédiction et plusieurs explications de la structure électronique ont été données ^[48- 52]. En effet, Galanakis et al. ont expliqué l'origine du caractère demi-métallique dans les composés XMnSb (avec X= Ni, Pd, Pt et Co, Rh, Ir) ^[53, 54]. En particulier, ils ont expliqué le rôle de chaque élément dans le processus d'hybridation qui donne lieu à un gap de spin minoritaire en utilisant la théorie du groupe. D'après leurs études, le gap de spin a pour origine de l'hybridation des bandes entre les métaux de transition X et Y. L'élément Z n'est pas impliqué dans un tel phénomène puisque ses bandes sont situées bien en dessous de l'énergie de Fermi. Néanmoins, l'élément Z est essentiel pour stabiliser la structure de demi-Heusler.

Pour une meilleure compréhension, la figure (**II. 9**) présente les contributions locales à la densité d'états (LDOS) pour chaque atome de NiMnSb. Il est bien clair que la DOS à proximité du gap est dominé par les états *d*: dans la bande de valence (au-dessous de E_F) par les orbitales 3-*d* de Ni et dans la bande de conduction (au-dessus de E_F) par 3-*d* de Mn.

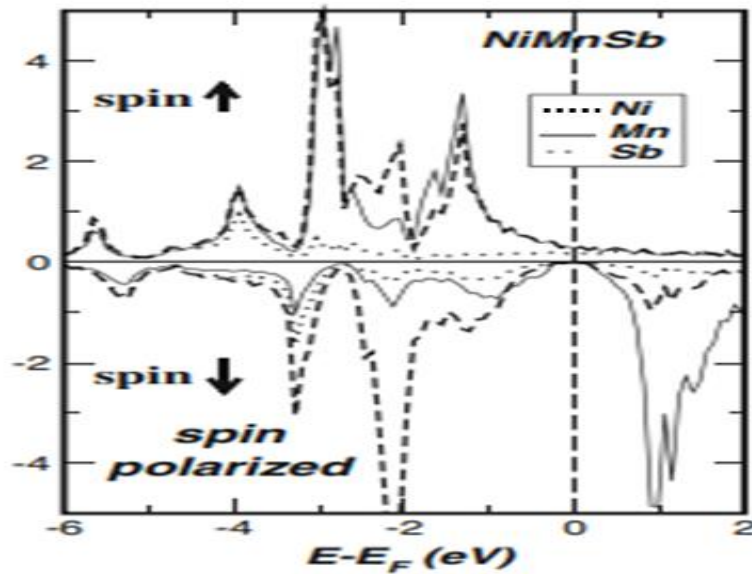


Figure II. 9: Densités d'états de NiMnSb. La valeur d'énergie zéro correspond au niveau de Fermi E_F [53].

Par conséquent, Le gap provient principalement d'une forte hybridation covalente entre les états 3- d de plus basse énergie de métal de transition MT de haute valence Ni et les états 3- d de plus haute énergie de MT de valence inférieure Mn. Le mécanisme d'hybridation est schématisé dans la figure (II. 10).

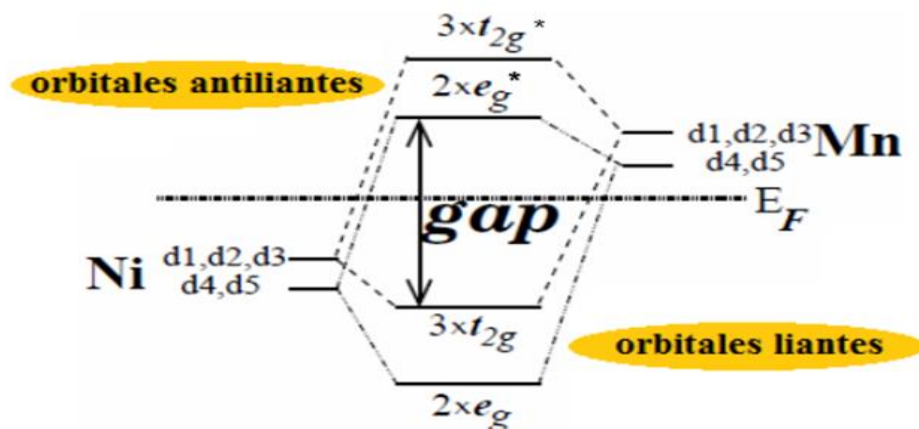


Figure II. 10: L'origine du gap dans les états minoritaires pour un alliage demi-Heusler NiMnSb. Les signes e_g , e_g^* , t_{2g} et t_{2g}^* sont utilisés comme nomenclature chimique qui décrit la forme (moment angulaire) de l'orbitale hybride [53].

Pour des raisons de lisibilité, les signes d_1 au d_5 sont utilisés pour indiquer les orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, respectivement. En chimie, les complexes chimiques ont des groupes

d'atomes qui partagent un ou plusieurs de leurs électrons par une liaison covalente avec un atome central, dits ligands. Les orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} sont dirigées entre les ligands. Si un électron occupe l'une des orbitales, il subira une répulsion moindre par les ligands et au final, l'énergie de ces orbitales est diminuée. Les orbitales d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ sont orientés directement vers les ligands, dans ce cas l'électron qui occupe une de ces orbitales subira une répulsion plus forte de la part des ligands et donc l'énergie des orbitales est augmentée. La théorie des champs des ligands envisage un recouvrement entre les orbitales atomiques de valence de l'atome central et les orbitales atomiques de valence des ligands pour aboutir à des orbitales moléculaires liantes et antiliantes.

Les orbitales d_1 , d_2 , d_3 de Ni et Mn s'hybrident pour créer une orbitale liante triplement dégénérée t_{2g} et une orbitale antiliante triplement dégénérée t_{2g}^* . Les orbitales d_4 , et d_5 s'hybrident pour former une orbitale liante doublement dégénérée e_g et une orbitale antiliante doublement dégénérée e_g^* . Le processus d'hybridation conduit à la formation de cinq orbitales occupées, liantes, principalement de caractère Ni et cinq orbitales inoccupées, antiliantes de caractère Mn. Il est intéressant de mentionner que les structures demi-métalliques sont particulièrement stables lorsque seuls les états liants sont occupés.

L'hybridation covalente n'est pas suffisante pour former un gap, du moins pas pour les structures compactes des alliages de métaux de transition, pour ces raisons les éléments sp comme Sb jouent un rôle important pour l'existence des alliages demi-Heusler avec un gap au niveau de Fermi.

II.6.2.2 Le rôle des éléments sp

Bien que les éléments sp ne soient pas responsables de l'existence du gap minoritaire, ils sont néanmoins très importants pour les propriétés physiques des alliages de Heusler et la stabilité structurale de la structure $C1_b$. un atome de Sb possède 5 électrons de valence ($5s^2$, $5p^3$), dans le composé NiMnSb chaque atome de Sb introduit une bande s profonde, à environ -12 eV, et trois bandes p sous le centre des bandes d . Ces bandes accueillent un total de 8 électrons par cellule unitaire, de sorte que, Sb se comporte comme un ion Sb^{3-} , réduisant ainsi efficacement la charge d des atomes du métal de transition. L'atome sp est très important pour la stabilité structurale des alliages Heusler. Il est difficile d'imaginer que le demi-métallique NiMn à structure de zinc blende existe réellement, puisque les alliages métalliques préfèrent les structures hautement coordonnées telles que les structures fcc , bcc , etc. Les éléments sp sont donc décisifs pour la stabilité des composés $C1_b$.

Une autre propriété des éléments *sp* mérite d'être mentionnée : la substitution de l'atome Sb dans NiMnSb par In ou Te détruit la demi-métallicité contrairement à la substitution de Ni par Co ou Fe [53]. Le moment magnétique total de $4 \mu_B$ pour NiMnSb est réduit à $3 \mu_B$ dans CoMnSb et à $2 \mu_B$ dans FeMnSb, préservant ainsi la demi-métallicité. En revanche, dans le cas du composé NiMnTe, le moment magnétique total n'augmente que à $4,7 \mu_B$ (au lieu de 5). Par conséquent, en changeant l'élément *sp*, il est plutôt difficile de préserver la demi-métallicité [53].

II.6.3 Magnétisme et comportement de Slater Pauling

II.6.3.1 Le magnétisme

Les alliages Heusler sont des systèmes qui possèdent un large éventail de propriétés magnétiques, allant du magnétisme localisé ou itinérant à l'antiferromagnétisme et au paramagnétisme de Pauli [55]. Ce comportement magnétique varié traduit la nature complexe des interactions d'échange de ces structures. Cependant, les alliages de Heusler sont en majorité ferromagnétiques etaturent à de faibles champs magnétiques appliqués. La présence du ferromagnétisme demi-métallique dans ces alliages Heusler soulève des questions subtiles et son explication est loin d'être complètement comprise. Récemment, Galanakis et al. ont discuté le phénomène d'interactions magnétique en détail [53]. En fonction du nombre d'atomes magnétiques présents dans la cellule élémentaire, différents mécanismes d'échange peuvent exister et se mêler les uns aux autres. On prend l'exemple d'un système à base de Mn (XMnZ) où le moment magnétique total provient principalement de l'atome Mn. En raison de la grande distance entre les moments magnétiques du Mn, le mécanisme d'échange indirect est le plus probable. L'hypothèse d'une interaction entre deux atomes Mn par les électrons de conduction permet d'expliquer qualitativement l'origine du magnétisme dans les alliages d'Heusler. Cependant, dans certains composés Heusler de cette famille (XMnZ , X= Ni, Pd, Co, Pt), les atomes X possèdent un moment magnétique considérable. Dans ce cas, la situation devient plus compliquée car il existe de nombreuses interactions d'échange entre les différents atomes magnétiques, dont chacune participe de manière coopérative à la création de l'état magnétique [53].

En conclusion, les propriétés magnétiques des alliages Heusler sont régies par les différentes interactions d'échange, l'origine de ces derniers reste un problème complexe et leur description exacte n'est pas vraiment acquise. Dans ce qui suit, nous allons présenter une brève discussion des propriétés magnétiques des alliages demi-Heusler.

II.6.3.2 La règle de Slater-Pauling

Les alliages de demi-Heusler sont généralement des ferromagnétiques à température de Curie élevée. Bien qu'il s'agisse de composés à base de métaux de transitions $3d$, ils présentent un magnétisme plutôt localisé et des moments magnétiques entiers en termes de $\mu_B/f.u.$

Le magnétisme des alliages est une caractéristique complexe, mais l'évolution du magnétisme des demi-Heusler $3d$ en fonction du nombre d'électrons de valence s par atome (N_V) peut être décrite de manière simple à l'aide de la courbe de Slater-Pauling [56] (Voire la figure II. 11). La courbe comprend deux régions : une zone positive ($+\mu_B/1e$) de faible concentration d'électrons de valence ($N_V \leq 8$) et une zone négative ($-\mu_B/1e$) de forte concentration d'électrons de valence ($N_V \geq 8$). Les alliages situés sur la partie négative présentent un magnétisme itinérant, tandis que ceux qui se situent sur la partie positive présentent un caractère localisé prédominant. Ce comportement de Slater-Pauling est une conséquence de la structure électronique spécifique des métaux de transition $3d$ [57].

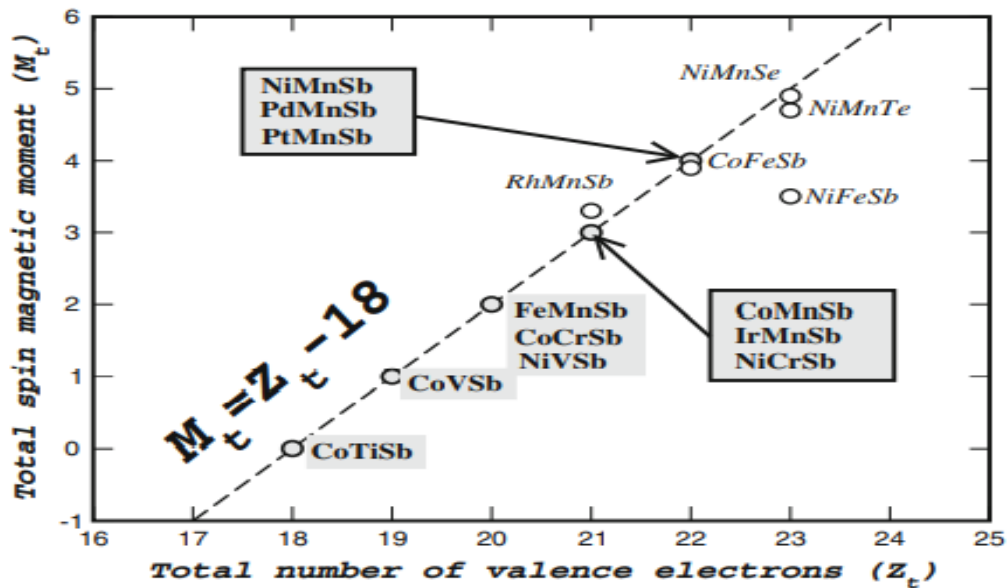


Figure II. 11: La courbe de Slater-Pauling pour les alliages de demi-Heusler en fonction du nombre d'électrons de valence [56].

Les composés demi-Heusler sont situés dans la partie localisée de la courbe. Par conséquent, nous nous concentrons seulement sur cette région. Le moment magnétique en magnéton de Bohr μ_B est donné par la relation :

$$M = n_{\uparrow} - n_{\downarrow} \quad (II. 1)$$

Avec $n_{\uparrow, \downarrow}$, représentent le nombre d'électrons qui remplissent les bandes de valence en spin majoritaire et minoritaire. Le nombre total d'électrons de valence se traduit par :

$$N_V = n_{\uparrow} + n_{\downarrow} \quad (II.2)$$

Le moment magnétique peut alors être exprimé comme suit :

$$M = N_V - 2n_{\downarrow} \quad (II.3)$$

Où $2n_{\downarrow}$ désigne le nombre d'électrons dans les états minoritaires. Galanakis et al. ont montré que dans le cas de composés de demi-Heusler XYZ, $n_{\downarrow} = 9$, avec quatre états sp de l'élément Z qui ne sont pas comptés dans la structure du gap, et cinq états d (un état triplement dégénéré de plus basse énergie e_g et un état triplement dégénéré t_{2g} de plus haute énergie) provenant de l'hybridation X et Y des métaux de transition. Enfin, nous avons un total de neuf états minoritaires occupés par maille. Dans ce cas la règle de Slater-Pauling est assumée être donnée par la relation [56]:

$$M_{XYZ} = N_V - 18 \quad (II.4)$$

Dans le cas des alliages demi-Heusler avec un seul métal de transition, la règle de Slater-Pauling s'écrit sous la forme [58]:

$$M_{XYZ} = N_V - 8 \quad (II.5)$$

Suivre la courbe de Slater-Pauling est condition obligatoire pour que l'alliage soit un demi-métal ferromagnétique. Ceci vient du fait que tout est lié, si les bandes ne sont pas remplies de la bonne manière et donc avec un moment magnétique différent de celui de la courbe de Slater-Pauling, l'hybridation sera différente et aucun gap n'apparaîtra. La valeur du moment magnétique est donc un paramètre important à contrôler lors de l'élaboration des composés demi-Heusler ferromagnétiques demi-métalliques.

II.6.4 Les demi-Heusler à mémoire de forme ferromagnétique

Les demi-Heusler sont des matériaux dits intelligents qui présentent un attrait unique en raison de leurs propriétés particulières de détection et de réaction prévisibles à l'environnement qui les entoure. Ils peuvent permettre de modifier leur forme en fonction de différents champs externes, tels qu'un champ électrique, magnétique, thermique ou même la pression, allant d'une structure cubique centrée à haute température, vers une structure tétragonale, orthorhombique voire monoclinique à basse température. Ce changement de structure entraîne la modification de l'arrangement atomique, qui influe sur l'état magnétique du matériau et donne naissance à une propriété fonctionnelle : la mémoire de forme ferromagnétique. Par conséquent, les demi-Heusler à mémoire de forme ont de nombreuses applications en tant qu'actionneurs ou capteurs

potentiels dans divers domaines, tels que le médical, le génie civil, l'aérospatiale et la marine [59, 60].

Les alliages à mémoire de forme conventionnels à base de nitinol (NiTi) peuvent supporter des contraintes élevées, jusqu'à 600 MPa, et présentent des déformations par transition de phase d'environ 6%. Cependant, les temps de réponse de ces alliages sont relativement longs : de l'ordre d'une seconde. Les demi-Heusler à base de nickel (en particulier le composé Ni-Mn-Ga) présente une déformation beaucoup plus importante : l'application d'un champ magnétique relativement faible entraîne un allongement du matériau allant jusqu'à 10%, avec des temps de réponse de l'ordre de la dizaine de millisecondes [61]. Ces derniers ont été utilisés pour plusieurs applications telles que les micro-vannes de régulation de débit (pour les implants), les micro-pinces, etc.

Au cours de la dernière décennie, les demi-Heusler de type NiMnZ, avec $Z = \text{In, Sn ou Sb}$, ont suscité un intérêt considérable, notamment pour leurs propriétés magnétiques d'alliage à mémoire de forme. Cette famille a la particularité d'avoir une phase martensitique beaucoup moins magnétique que la phase principale austénitique. Ceci implique des propriétés fonctionnelles intéressantes dans les domaines de la magnéto-calorique et de la magnéto-résistance ou pour la conception de nouveaux capteurs ou activateurs sensitifs [59].

II.6.5 Les demi-Heusler et la thermodynamique

Le domaine des alliages demi-Heusler aspire toujours à progresser et à innover pour atteindre des performances qualitatives et quantitatives, notamment avec l'émergence de nouvelles technologies modernes. L'étude des transformations de phases structurales et le comportement de ces matériaux sous compression et sous l'effet de la température est d'une importance primordiale pour la conception et le développement de nouveaux dispositifs. Marcel Gueltig et ses collaborateurs [62] ont étudié thermodynamiquement les alliages ternaires demi-Heusler NiMnX ($X = \text{Ga, In, Sn, ...}$). Ils ont constaté des transformations de phase multiferroïques avec des changements importants et brusques des paramètres de réseau de plusieurs pour cent, ainsi que des variations abruptes de l'état ferromagnétique à proximité des températures de transition. En fin de compte, ils estiment que ces demi-Heusler permettent une nouvelle génération de générateurs thermomagnétiques qui convertissent la chaleur en électricité avec une petite différence de température de moins de 5 K. S. Singh et al. [63] ont établies la première estimation théorique du composé LuAuPb, qui présente une capacité calorifique C_V proche de la limite de Dulong-Petit, particularité courante pour tous les solides soumis à des températures élevées. Dans son projet de recherche, Yin Ming [64] a mesuré les

enthalpies standard de formation et les capacités calorifiques des composés de demi-Heusler $XY\text{Sn}$ ($X = \text{Au, Co, Fe, Ir, Ni, Pd, Pt, Rh, Y} = \text{Hf, Mn, Ti, Zr}$) de la température ambiante à 1500K, en utilisant la calorimétrie à réaction directe à haute température. Les enthalpies standard de formation relevées ont été confrontées à celles prédites par les calculs ab-initio et le model semi-empirique de Miedema.

La **Calorimétrie Différentielle à Balayage** a été utilisée pour déterminer la température à laquelle certaines transitions de phase surviennent, notamment la température de transition vitreuse, ainsi que point de fusion et de cristallisation. Les liens entre les phases ont été étudiés en utilisant la microscopie électronique à balayage avec un spectromètre à dispersion d'énergie. Ils ont établi une relation entre la variation de l'enthalpie standard de formation à la classification périodique des éléments chimiques. Yintao Song et al ^[65] ont étudié la transition de la phase non ferromagnétique à la phase ferromagnétique. Cette recherche est basée sur la notion d'énergie libre liée aux mesures magnétiques et calorimétriques du comportement magnétique et de la transformation de la phase martensitique. Ils ont associé l'énergie libre à la structure cristallographique de l'état martensitique.

A ce jour, de nombreuses études thermodynamiques basées sur l'approximation quasi-harmonique de Debye ont été réalisées dans le but de déterminer avec précision la chaleur de formation, la capacité thermique, les points de fusion, les équilibres de phase et les paramètres de réseau. Leurs résultats ont été comparés aux valeurs expérimentales et aux modèles mathématiques. En cas de convergence, ils seront ensuite introduits dans le code de Gibbs basé sur la méthode ab initio pour étudier les propriétés thermodynamiques des matériaux.

II.7 Applications technologiques des alliages demi-Heusler

En raison de leurs propriétés physiques extrêmement variées, les composés demi-Heusler constituent une classe impressionnante de matériaux présentant un énorme potentiel pour diverses applications, allant de la spintronique à la thermoélectricité passant par l'optique. Ici nous allons décrire les principales applications des demi-Heusler qui ont marqué la décennie.

II.7.1 Les demi-Heusler pour la spintronique

La spintronique est l'une des disciplines émergentes qui continuent de révolutionner le domaine florissant des technologies de l'information. Jusqu'à présent, son impact commercial s'est principalement manifesté dans le domaine des valves de spin utilisées dans les disques durs. Bien que les dispositifs spintroniques actuels sont de petite taille, ultrarapides avec une

densité de stockage de données assez élevée, l'augmentation continue de la demande de ces derniers nécessite des investissements et de la recherche pour développer de nouveaux concepts permettant d'ouvrir la porte à de nouvelles applications de dispositifs nanométriques et alimenter la croissance du marché.

Dans les 50 dernières années, la seule façon de commuter ou d'exciter le spin était d'utiliser un champ magnétique, qui est extrêmement nuisible du point de vue du dispositif. Le problème est qu'au fil de la réduction de sa taille, des anisotropies magnétiques de plus en plus fortes sont nécessaires pour l'empêcher d'être perturbé par des fluctuations thermiques à l'approche de la limite superparamagnétique, ce qui signifie que des champs magnétiques plus grands sont également indispensables pour de meilleures fonctionnalités. L'exploration des effets de couple de transfert de spin (STT : Spin-Transfer Torque) dans les jonctions tunnel magnétiques (JTM) a ouvert de nouvelles perspectives d'applications pour l'électronique de spin, en particulier à travers les mémoires magnétiques (MRAM). Les MRAM peuvent résister à un rayonnement élevé, fonctionner dans des conditions de température extrêmes et sont inviolables, ce qui les rend adaptées aux applications industrielles. Les progrès continus dans le domaine de la spintronique restent fortement tributaires de l'exploration et la découverte de nouveaux systèmes de matériaux. Des matériaux magnétiques dotés de propriétés spécifiques et dédiées sont nécessaires, tels qu'une température de Curie élevée et une anisotropie magnétique appropriée pour la stabilité thermique, une polarisation de spin élevée à l'énergie de Fermi pour obtenir des courants entièrement polarisés en spin, et un faible amortissement magnétique pour générer facilement la précession de la magnétisation. Les candidats potentiels comprennent les métaux ferromagnétiques demi-métalliques, tels que les composés demi-Heusler. L'un de ces matériaux est l'alliage demi-Heusler NiMnSb qui présente non seulement l'une des valeurs d'amortissement les plus faibles connues de tous les matériaux magnétiques [66], mais présente également une combinaison intéressante et accordable d'une double anisotropie dans le plan [67] et d'une anisotropie modérée hors du plan [68], autant de propriétés potentiellement intéressantes pour une utilisation à la fois dans les oscillateurs de couple de spin basés sur des nanocontacts [69-74] et dans les nano-oscillateurs de Hall de spin [75-77].

Ces dernières années, de nombreuses entreprises ont pris conscience des résultats exceptionnels de la recherche et la grande capacité des matériaux demi-Heusler.

Par conséquent, de plus en plus d'entreprises se lancent dans le domaine des composés demi-Heusler. Le nombre croissant de brevets délivrés sur des découvertes basées sur des demi-

Heusler reflète leur impact pour la recherche industrielle et le développement de nouveaux produits.

Aujourd'hui, les composés demi-Heusler sont principalement étudiés dans le domaine de l'enregistrement magnétique [78, 79]. Les têtes de lecture utilisant la géométrie du courant dans le plan (cip) ont récemment été remplacées par des têtes basées sur le courant perpendiculaire au plan (cpp) à effet MRT [80]. Le rapport signal-bruit accru des capteurs MRT a été l'une des principales raisons de cette transition. Comme la densité d'enregistrement continue d'augmenter et que les dimensions des capteurs se réduisent, le cpp-MRG apparaît comme un candidat pour les têtes de lecture de la prochaine génération, car la faible résistivité de ces dispositifs métalliques permet des débits de données plus élevés. En outre, les composés demi-Heusler ont été intensivement étudiés dans le domaine de l'injection de spin. L'injection de courant polarisé en spin dans les semi-conducteurs tel que GaAs est un point clé de la spintronique. Dans ce contexte, le développement du matériau de demi-Heusler NiMnSb sur des substrats semi-conducteurs offre une autre opportunité pour construire des dispositifs d'injection de spin [81, 82].

II.7.2 Les demi-Heusler et la thermoélectricité

La recherche de technologies énergétiques alternatives s'est accélérée au cours des 50 dernières années en raison de l'inquiétude croissante provoquée par le changement climatique. En effet, la controverse sur le recours à l'énergie nucléaire dans de nombreux pays et la nécessité de réduire l'utilisation des combustibles fossiles ont suscité un intérêt croissant pour de nouvelles technologies permettant de fournir un approvisionnement durable en énergie verte. Dans cette quête de nouvelles sources d'énergie, il est intéressant de souligner qu'aujourd'hui, une grande partie de l'énergie est gaspillée sous forme de chaleur rejetée dans l'environnement. Comme solution potentielle, les générateurs thermoélectriques pourraient être utilisés pour transformer la chaleur perdue en énergie électrique utile. Ces derniers transforment directement la chaleur en électricité et vice versa. Ils sont constitués d'un assemblage de semi-conducteurs de type n et p connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle. Une différence de température appliquée entre les côtés n et p entraîne le déplacement des porteurs de charge dans le matériau (électrons pour un matériau de type n et trous pour un type p), ce qui conduit à leur diffusion du côté chaud vers le côté froid. Un courant est donc généré dans le circuit. De nombreux matériaux thermoélectriques ont été étudiés au cours des 20 dernières années. Les matériaux demi-Heusler s'avèrent être les meilleurs candidats pour les applications thermoélectriques. En raison de leur structure de bande semblable à celle des semi-conducteurs,

ils présentent un coefficient Seebeck important, une conductivité électrique élevée et des valeurs de facteur d' mérite ZT optimales dans différentes plages de température. En effet, les alliages de demi-Heusler présentent toujours un avantage par rapport aux matériaux thermoélectriques conventionnels car ils présentent une structure cristalline complexe optimisée et leur composition chimique incorpore une grande variété d'atomes, ce qui limite le libre parcours moyen des phonons. En outre, ils sont facilement synthétisés, non toxiques, peu coûteux, possèdent de bonnes propriétés mécaniques et une stabilité thermique et chimique à long terme dans différents types d'environnements [38]. La figure (II. 12) présente un aperçu du ZT des dispositifs thermoélectriques conventionnels et ceux des alliages demi-Heusler les plus prometteurs.

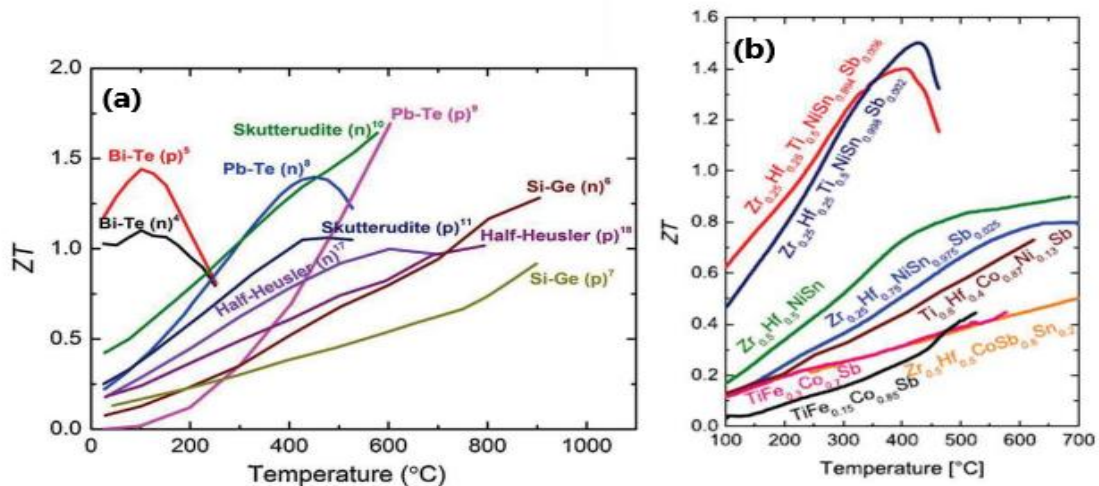


Figure II. 12: Les valeurs ZT en fonction de la température pour (a) les dispositifs thermoélectriques traditionnels de type n et p [83] et (b) les matériaux demi-Heusler [84].

Plusieurs applications de dispositifs thermoélectriques basés sur des matériaux de demi-Heusler sont observées dans les réfrigérateurs domestiques, les régulateurs de température dans les équipements médicaux et scientifiques et les dispositifs de chauffage ou de refroidissement des sièges de voiture. Un générateur thermoélectrique basé sur des matériaux thermoélectriques de demi-Heusler a été développé, conçu et fabriqué pour une application dans une berline à essence. Ce générateur a été installé sur le système d'échappement d'un moteur à essence dans une cellule de dynamomètre, et positionné immédiatement en aval du catalyseur à trois voies à couplage étroit. Le générateur a été caractérisé en utilisant une matrice de conditions en régime permanent représentant les parties importantes de la cartographie du moteur. Les résultats des

mesures indiquent que le générateur peut produire plus de 300 W de puissance avec des gaz d'échappement de 900 °C à des débits relativement élevés [85].

La composition de demi-Heusler de type n la plus étudiée est NiXSn (X= Ti, Zr, Hf), avec Sn substitué par Sb (dopage). Pour le type p, la plus populaire est XCoSb, où Co est substitué par Fe (dopage) et/ou Sb substitué par Sn (dopage). Cependant, plus récemment, les calculs de la structure de bande ont révélé que le composé de type p FeYSb (Y=V, Nb) pourrait être plus efficace comme matériau thermoélectrique en raison de sa structure de bande [86]. Le Ti [87] et, récemment, le Hf [88] se sont avérés être des dopants efficaces et ont l'avantage de diminuer la conductivité thermique du réseau via la diffusion des défauts ponctuels. Par exemple, un ZT élevé d'environ 1,5 à 930 °C a été rapporté pour la composition de type p $\text{FeNb}_{0,86-88}\text{Hf}_{0,12-0,14}\text{Sb}$ [88].

En 2015, Bartholome et al, ont publié sur des alliages de demi-Heusler en vrac synthétisés à grande échelle de production (lots de plusieurs kilogrammes) [89]. Les propriétés thermoélectriques des matériaux sont en accord avec ce qui a été publié à l'échelle du laboratoire sur des compositions similaires. Ensuite, des modules thermoélectriques ont été assemblés à partir d'un matériau $\text{Zr}_{0,4}\text{Hf}_{0,6}\text{NiSn}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}$ de type n ayant une valeur ZT d'environ 0,8 à 500 °C et d'un matériau $\text{Zr}_{0,5}\text{Hf}_{0,5}\text{CoSb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}$ de type p ayant une valeur ZT d'environ 0,5 à 500 °C, conduisant à une puissance de sortie de 2,8 W [89].

Aujourd'hui, des générateurs thermoélectriques à base de demi-Heusler ont été développés et ont commencé à être commercialisés. Par exemple, depuis 2015, Isabellenhiütte (l'un des principaux fabricants mondiaux de systèmes de mesure de précision, de résistances et de matériaux thermoélectriques, ainsi que de résistances de haute puissance) travaille sur le développement de modules thermoélectriques intégrant deux matériaux demi-Heusler (un de type n et un de type p) pour un rendement de conversion autour de 5 % [90]. GMZ Energy (récemment acquise par Evident Thermoelectrics, Troy, NY, US), développe et commercialise des modules incorporant des composés de demi-Heusler nanostructurés en vrac efficaces pour des températures comprises entre 500°C et 700°C [91].

L'un des problèmes cruciaux à résoudre actuellement est la forte teneur en hafnium incorporée dans les matériaux développés. Isabellenhiütte et Evident Thermoelectrics travaillent actuellement sur des compositions sans hafnium ou à faible teneur en hafnium, afin de réduire de manière significative le coût des modules thermoélectriques. En effet, le hafnium étant relativement cher (environ 160 €/kg) par rapport aux autres composants (0,7 €/kg pour le

nickel, par exemple), la réduction de sa concentration dans les composés NiYSn et CoYSb bien connus, avec Y = Ti, Zr, Hf, devient l'un des défis les plus importants. En 2016, Giürth et al ont obtenu des résultats intéressants avec une formulation de demi-Heusler de type n sans hafnium ayant une valeur ZT jusqu'à 1,2 à 530 °C [92].

Finalement, le projet européen INTEGRAL (H2020-NMBP-PILOTS-2016) vise également l'utilisation de matériaux demi-Heusler combinant de faibles conductivités thermiques avec une incorporation faible ou nulle de hafnium, pour des applications de récupération de la chaleur résiduelle. Par exemple, une partie de ce projet se concentre sur le développement de matériaux demi-Heusler pour les générateurs thermoélectriques dans l'industrie automobile (partenariat avec Valeo Systèmes Thermiques SAS France) et les poids lourds (partenariats avec Ricardo UK Limited et TitanX Engine Cooling Holding AB) [93].

II.6.6.3 Les demi-Heusler pour la spincaloritronique

L'objectif fondamental de toute technologie énergétique est de transformer une source d'énergie (par exemple, la chaleur) en une forme plus désirable (par exemple, l'électricité) par une combinaison de processus ciblés, efficaces et rentables. Alors que la science et l'ingénierie continuent de faire progresser l'efficacité, la flexibilité, la vitesse et la taille de ces processus, de nouveaux concepts apparaissent occasionnellement et donnent accès à des mécanismes jusqu'alors inexploités pour contrôler ces flux d'énergie. Récemment, la combinaison de la spintronique et de la thermoélectricité est apparue comme le nouveau domaine de la spincaloritronique [94- 96]. Elle se concentre sur le couplage du transport de spin avec la dissipation de chaleur et les excitations mécaniques dans les nanostructures magnétiques. Cette approche a généré de nombreuses découvertes passionnantes ces dernières années, notamment la prédiction et l'observation que l'injection thermique de spin via l'effet Seebeck de spin peut produire des densités de courant de spin 100 fois supérieures à celles produites par des approches d'excitation électronique ou résonante. Plusieurs applications technologiques créatives pour les effets spincaloritroniques ont déjà été proposées par Y.S.Gui *et al.* [97] qui ont exploré la possibilité d'utiliser cette discipline dans les applications micro-ondes. De nouveaux horizons se dessinent grâce à l'utilisation de ces capteurs constitués de jonctions à effet tunnel magnétiques, qui peuvent être adaptés aux approches d'imagerie micro-ondes radar et tomographique existantes ainsi qu'à la procédure de conception d'antenne standard. Les progrès récents en spincaloritronique ont stimulé la recherche de nouveaux matériaux pour leur intégration dans ce nouveau secteur.

Cependant, seuls quelques matériaux ont été étudiés jusqu'à présent avec des tensions Seebeck de seulement quelques μV , ce qui entrave les applications. Les alliages demi-Heusler, qui ont été salués comme des matériaux thermoélectriques et magnétiques, ont connu un véritable essor grâce à leurs propriétés appropriées pour la caloritronique de spin. R. Pokar ^[98] et ses collègues ont démontré que les composés demi-métalliques de demi-Heusler sont de bons candidats pour augmenter la valeur des effets thermoélectriques dépendant du spin et suggèrent que le NbCoSb est un matériau prometteur pour l'application de la spincaloritronique, utilisé par exemple comme électrode dans les capteurs de chaleur et les recycleurs de chaleur résiduelle. J. Krieff et ses collaborateurs ^[99] ont développé expérimentalement le matériau demi-Heusler PtMnSb et les résultats de leur étude montrent que les hétérostructures basées sur cet alliage conviennent parfaitement à la réalisation de dispositifs spin-caloritroniques. Ces résultats et d'autres résultats de travaux expérimentaux et théoriques en caloritronique de spin réalisés au cours de la dernière décennie suggèrent qu'il existe un fort potentiel pour que les demi-Heusler soient exploités et utilisés dans diverses applications basées sur la spincaloritronique, en particulier les systèmes logiques de spin et les dispositifs de conversion d'énergie thermique.

II.8 Conclusion

Ce chapitre avait pour but de présenter les bases de la physique des alliages Heusler. Après avoir donné un aperçu sur leur découverte, La première partie a décrits la classification de ces matériaux en fonction de leur composition chimique. Nous avons distingué deux principales familles : les Heusler-complets et les demi-Heusler. Dans la partie qui suit, nous avons expliqué de manière générale leur Procédé de synthèse basée sur la méthode SPS. Ensuite, nous avons dressé un 'état de l'art pour les alliages de type demi-Heusler.

Bien que les demi-Heusler soient connus depuis plus d'un siècle, la recherche dans ce domaine a fait un véritable saut au cours de la dernière décennie. Ces alliages présentent des propriétés exceptionnelles, telles que l'effet à mémoire de forme ferromagnétique, l'effet magnéto-calorique, la demi-métallicité, une température de Curie élevée et un faible amortissement magnétique. Ces caractéristiques les rendent potentiellement adaptés à une large variété d'applications telles que les capteurs, les actionneurs, la spintronique et plus récemment, il a été démontré qu'il pouvait être utilisé pour la conversion directe de la chaleur en électricité.

Dans la conception des composés demi-Heusler, les calculs de premiers principes jouent un rôle très important pour minimiser les efforts expérimentaux nécessaires à l'identification de nouveaux matériaux fonctionnels. Nous verrons dans le prochain chapitre les différentes méthodes de calcul utilisées.

Références bibliographiques

- [1] K. Schwarz, *J. Phys. F: Met. Phys* **16** L211 (1986).
- [2] M.S. Park, S.K. Kwon, S.J. Toun, B.I. Min, *Phys. Rev. B* **59** 10018 (1999).
- [3] R.J. Soulen Jr, J.M. Byers, M.S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S.F. Cheng, P.R. Brousard, C.T. Tanaka, J. Nowak, J.S. Moodera, A. Barry, J.M.D. Coey, *Science* **282** 85 (1998).
- [4] T. Shishidou, A.J. Freeman, R. Asahi, *Phys. Rev. B* **64** 180401 (2001).
- [5] H. Kato, T. Okuda, Y. Okimoto, Y. Tomioka, K. Oikawa, T. Kamiyama, Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **69** 184412 (2004).
- [6] J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, T. Venkatesan, *Nature* **392** 794 (1998).
- [7] B. Pradines, R. Arras, I. Abdallah, N. Biziere, and L. Calmels, *Physical Review B* **95** 094425 (2017).
- [8] C. Liu, C. K. A. Mewes, M. Chshiev, T. Mewes, and W. H. Butler, *Applied Physics Letters* **95** 022509 (2009).
- [9] A. Sakuma, *Journal of Physics D: Applied Physics* **48** 164011 (2015).
- [10] H. J. Elmers, S. Wurmehl, G. H. Fecher, G. Jakob, C. Felser, and G. Schonhense. *Phys. Mater. Sci. Process* **79** 557 (2004).
- [11] B. Pradines, thèse de doctorat « *Structure électronique et propriétés magnétiques statiques et dynamiques d'alliages d'Heusler partiellement désordonnés et d'hétérostructures tout-Heusler* », (Université de Toulouse: Toulouse, France) (2017).
- [12] F. Heusler, W. Starck, and E. Haupt, *Verh. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* **5** 220 (1903).
- [13] F. Heusler, *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* **5** 219 (1903).
- [14] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser, S. C. Zhang, *Nat. Mat* **9** 541(2010).
- [15] K. Endo, T. Ohoyama, and R. Kimura, *Journal of the Physical Society of Japan* **19** 1494 (1964).
- [16] R. A. de Groot et F. M. Mueller, *Phys. Rev. Lett* **50** 2024-2027 (1983).
- [17] K. E. H. M. Hanssen, P. E. Mijnders, L. P. L. M. Rabou, et K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. B* **42** 1533 (1990).
- [18] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, *Phys Rev B* **68** 104330 (2003).
- [19] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, *Phys Rev Lett* **79** 1909 (1997).
- [20] M. Morcrette, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstrom, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, *Electrochim Acta* **52** 5339 (2007).
- [21] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, *Z.Naturforsch B* **31** 1540 (1976).
- [22] H. Hohl, A.P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, E. Bucher, *J Phys Condens Matter* **11** 1697 (1999).
- [23] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Solid State Sci* **8** 560 (2006).
- [24] Z. Bai, L. Shen, G. Han, & Y. P. Feng, *SPIN* **02** 1230006 (2012).
- [25] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **34** 1647 (1971).
- [26] H. Nowotny, W. Sibert, *Z. Metallkunde* **33** 391(1941).

- [27] P. Villars, L.D Calvert, *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases* (American Society of Metals: Ohio, USA) (1991).
- [28] J. Nuss, M. Jansen, *Z Anorg Allg Chem* **628** 1152 (2002).
- [29] T.Graf, C. Felser, S. S.P. Parkin, *Progress in Solid State Chemistry* **39** 1 (2011).
- [30] O. Heusler, *Ann Phys* **19** 155 (1934).
- [31] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, *Proc Roy Soc A* **144** 340 (1934).
- [32] W.H. Butler, C.K.A. Mewes, C. Liu, T. Xu, *arXiv* **1** 3855 (2011).
- [33] J. Wecker, K. Schnitzke, H. Cerva, W. Grogger, *Appl. Phys. Lett.* **67** 563 (1995).
- [34] W. Grünberger, D. Hinz, A. Kirchner, K.-H. Müller, L. Schultz, *J. Alloys Compd* **257** 293 (1997).
- [35] W.Q. Liu, Z.Z. Cui, X.F. Yi, M. Yue, Y.B. Jiang, D.T. Zhang, J.X. Zhang, X. B. Liu, *J. Appl. Phys* **107** 09A719 (2010).
- [36] M.Gjoka, D. Neil, G. Hadjipanayis, D.G. Niarchos, *IEEE Trans. Magn* **50** 1 (2014).
- [37] K.H. Chen, Z.Q. Jin, J. Li, G. Kennedy, Z.L. Wang, N.N. Thadhani, H. Zeng, S.- F. Cheng, J.P. Liu, *J Appl Phys* **96** 1276 (2004).
- [38] A. Visconti, thèse de doctorat « *Développement de matériaux thermoélectriques de types half- Heusler pour applications dans la gamme de température 300 à 500°C* », (Université de Grenoble alpes : Grenoble, France) (2017).
- [39] J. Kopeček, K.Bartha, R.Mušálek, Z.Pala, T.Chráska, P.Beran, M. Janeček, *Scientific Reports* **8** 11133 (2018).
- [40] F. de Souza Silva, M.R. de Brito, M.A. Correa, *et al*, *MRS Communications* **11** 336 (2021).
- [41] R. Madugundo, N. V. R. Rao, A. M. Schönhöbel, D. Salazar, A. A. El-Gendy, *Recent Developments in Nanostructured Permanent Magnet Materials and Their Processing Methods. In Micro and Nano Technologies Magnetic Nanostructured Materials*. Chapter 6, 157 (Elsevier) (2018).
- [42] I. Skovsen, L. Bjerg, M. Christensen, E. Nishibori, B. Balke, C. Felser, et al., *Dalton Trans* **39** 10154e9 (2010).
- [43] P.G. van Engen, K.H.J. Bushow, R. Jongebreuer, M. Erman, *Appl Phys Lett* **42** 202e4 (1983).
- [44] H. C. Kandpal, G. H. Fecher, et C. Felser, *Journal of Physics D: Applied Physics* **40** 1507 (2007).
- [45] P. Dowben, *J. Phys: Condens. Matter* **19** 310301 (2007).
- [46] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett* **50** 2024 (1983).
- [47] R.B. Helmholtz, R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, *J Magn Mater* **43** 249e55 (1984).
- [48] J. Kübler, *Physica B* **127** 257e63 (1984).
- [49] E. Kulatov, I.I. Mazin, *J Phys Condens Matter* **2** 343 (1990).
- [50] S.J. Youn, B.I. Min, *Phys Rev B* **51** 10436e42 (1995).
- [51] X. Wang, V.P. Antropov, B.N. Harmon, *IEEE Trans Magn* **30** 4458 (1994).
- [52] I. Galanakis, S. Ostanin, M. Alouani, H. Dreyse, J.M. Wills, *Phys Rev B* **61** 4093e102 (2000).
- [53] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, *Phys Rev B* **66** 134428 (2002).

- [54] I. Galanakis, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14** 6329-6340 (2002).
- [55] S. Naoui, thèse de doctorat, « *Les alliages d'Heusler demi-métallique: étude théoriques des propriétés magnétiques et électroniques* », (Université de Batna 1 : Algérie), (2019).
- [56] R. C. O'Handley, "Modern Magnetic Materials: Principles and Applications" (John Wiley & Sons: USA) (2000).
- [57] A. P. Malozemoff, A. R. Williams, and V. L. Moruzzi, *Phys. Rev. B* **29** 1620 (1984).
- [58] F. Bendahma, M. Mana, M. Hammou, S. Terkhi, N. Benderdouche, et S. Bentata, *Revista Mexicana de Física* **68** 061004 (2022).
- [59] G. Crouïgneau, thèse de doctorat « *Films de type Ni-Co-Mn-In : élaboration et étude de la transformation magnétostructurale* », (Université de Grenoble alpes : Grenoble, France) (2015).
- [60] Z. Li, thèse de doctorat « *Study on crystallographic features of Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys* », (Université de lorraine: France) (2011).
- [61] L. Hirsinger, *Les alliages à mémoire de forme magnétiques : de nouveaux actionneurs et/ou capteurs potentiels*, *Journal en direct* (Université de franche-comté : France).
- [62] M. Gueltig, F. Wendler, H. Ossmer, M. Ohtsuka, H. Miki, T. Takagi and M. Kohl, *Advanced energy materials* **7** 1400751 (2017).
- [63] S. Singh, R. Kumar, *Journal of Alloys and Compounds* **722** 544 (2017).
- [64] Y. Ming, thèse de doctorat « *Thermodynamic properties and phase equilibria of selected Heusler compounds* », (Illinois Institute of Technology: Chicago, USA) (2015).
- [65] Y. Song, K. PBhatti, V. Srivastava, C. Leighton and R. D. James, *Energy & Environmental Science* **4** (2013).
- [66] P. Dürrenfeld, F. Gerhard, J. Chico, R. K. Dumas, M. Ranjbar, A. Bergman, L. Bergqvist, A. Delin, C. Gould, L. W. Molenkamp, and J. Akerman, *PHYSICAL REVIEW B* **92** 214424 (2015).
- [67] F. Gerhard, C. Schumacher, C. Gould, and L. W. Molenkamp, *J. Appl. Phys* **115** 094505 (2014).
- [68] A. Koveshnikov, G. Woltersdorf, J. Q. Liu, B. Kardasz, O. Mosendz, B. Heinrich, K. L. Kavanagh, P. Bach, A. S. Bader, C. Schumacher, C. Ruster, C. Gould, G. Schmidt, L. W. Molenkamp, and C. Kumpf, *J. Appl. Phys* **97** 073906 (2005).
- [69] M. Tsoi, A. G. M. Jansen, J. Bass, W.-C. Chiang, M. Seck, V. Tsoi, and P. Wyder, *Phys. Rev. Lett* **80** 4281 (1998).
- [70] J. Slonczewski, *J. Magn. Magn. Mater* **195** 261 (1999).
- [71] T. J. Silva and W. H. Rippard, *J. Magn. Magn. Mater* **320** 1260 (2008).
- [72] M. Madami, S. Bonetti, G. Consolo, S. Tacchi, G. Carlotti, G. Gubbiotti, F. B. Mancoff, M. A. Yar, and J. Akerman, *Nat. Nanotechnol* **6** 635 (2011).
- [73] S. Bonetti, V. Tiberkevich, G. Consolo, G. Finocchio, P. Muduli, F. Mancoff, A. Slavin, and J. Akerman, *Phys. Rev. Lett* **105** 217204 (2010).
- [74] R. K. Dumas, E. Iacocca, S. Bonetti, S. R. Sani, S. M. Mohseni, A. Eklund, J. Persson, O. Heinonen, and J. Akerman, *Phys. Rev. Lett* **110** 257202 (2013).
- [75] V. E. Demidov, S. Urazhdin, H. Ulrichs, V. Tiberkevich, A. Slavin, D. Baither, G. Schmitz, and S. O. Demokritov, *Nat. Mater* **11** 1028 (2012).
- [76] R. H. Liu, W. L. Lim, and S. Urazhdin, *Phys. Rev. Lett* **110** 147601 (2013).

- [77] V. E. Demidov, H. Ulrichs, S. V. Gurevich, S. O. Demokritov, V. S. Tiberkevich, A. N. Slavin, A. Zholud, and S. Urazhdin, *Nat. Commun* **5** 3179 (2014).
- [78] T. Mizuno, Y. Tsuchiya, T. Machita, S. Hara, D. Miyauchi, K. Shimazawa, et al., *IEEE Trans Magn* **44** 3584e7 (2008).
- [79] K. Nikolaev, P. Anderson, P. Kolbo, D. Dimitrov, S. Xue, X. Peng, et al., *J Appl Phys* **103** 07F533 (2008).
- [80] S. Mao, Y. Chen, F. Liu, X. Chen, B. Xu, P. Lu, et al., *IEEE Trans Magn* **42** 97 (2006).
- [81] S.N. Holmes, M. Pepper, *J Supercond Nov Magn* **16** 191e4 (2003).
- [82] C.D. Damsgaard, M.C. Hickey, S.N. Holmes, R. Feidenhans'l, S.O. Mariager, C.S. Jacobsen, et al., *J Appl Phys* **105** 124502 (2009).
- [83] S.Chen, and Z. Ren, *Materials Today* **16** 387 (2013).
- [84] F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balke and C. Felser, *Semicond. Sci. Technol* **27** 063001 (2012).
- [85] J. Szybist, S.Davis, , J.Thomas, et B.C. Kaul, *SAE Technical Paper Series* (2018)
doi:10.4271/2018-01-0054
- [86] L. Jodin, J. Tobola, P. Pecheur, H. Scherrer, S. Kaprzyk, *Phys Rev B* **70** 184207 (2004).
- [87] C.G. Fu, T.J. Zhu, Y.T. Liu, H.H. Xie, X.B. Zhao, *Energ Environ Sci* **8** 216 (2015).
- [88] C.G. Fu, S.Q. Bai, Y.T. Liu, Y.S.Tang, L.D. Chen, X.B. Zhao, et al., *Nat Commun* **6** 8144 (2015).
- [89] K. Bartholome, B. Balke, D. Zuckermann, M. Kohne, M. Müller, K. Tarantik, J. König, *Journal of Electronic Materials* **43** 1775 (2014).
- [90] <http://www.isabellenhuetten.de/10/5/2022>.
- [91] <http://evidentthermo.com/10/5/2022>.
- [92] M. Gijrth, G. Rogl, V.V. Romaka, A. Grytsiv, E. Bauer, P. Rogl, *Acta Materialia* **104** 210 (2016).
- [93] <http://www.cea.fr/english/Pages/News/salvaging-waste-heat-into-electricity-INTEGRAL-thermoelectric-materials.aspx>. 15/7/2022.
- [94] H. Yu, S. D. Brechet, J.-P. Ansermet, *Phys. Lett. A* **381** 825 (2017).
- [95] X. S. Wang, X. R. Wang, *J. Phys. D: Appl. Phys* **51** 194001 (2018).
- [96] H. Yu, S. D. Brechet, J.-P. Ansermet, *Physics Letters A* **381** 825 (2017).
- [97] Y.S. Gui, A. Mehrabani, Daniel Flores-Tapia, L. Fu, L.H. Bai, S. Pistorius, L. Shafai, C.-M. Hu, *Solid State Communications* **198** 45 (2014).
- [98] R. Pokar, K.H. Mali, A. Dashora, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **171** 111025 (2022).
- [99] J. Krieff, J. Mendil, M. H. Aguirre, C. O. Avci, C.Klewe, K.Rott, T. Kuschel, *Phys. Status Solidi RRL* **11** 1600439 (2017).

Chapitre III

Calculs de Premiers Principes

III.1 Introduction

Les technologies de l'information régissent le monde scientifique contemporain. En effet, diverses solutions sont trouvées par des calculs et des méthodes numériques pour de nombreuses énigmes inconnues qui ne peuvent être résolues par des expériences. Au cours des trois dernières décennies, des progrès colossaux ont été réalisés par l'application de méthodes *ab initio* dans les domaines de la chimie théorique, de la physique moléculaire, de la physique des matériaux, etc. Ces approches sont utilisées pour dériver des observables macroscopiques dans les conditions contrôlées d'une "expérience computationnelle", avec un pouvoir de prédiction ancré dans la description de la mécanique quantique des atomes et des électrons en interaction. La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est devenue la méthode de choix par défaut pour la plupart des applications, en raison de sa combinaison d'une échelle raisonnable avec la taille du système et d'une bonne précision dans la reproduction de la plupart des propriétés de l'état fondamental.

Ce sont Hartree et Fock qui ont réussi à initier les éléments de base pour introduire la solution de la fonction d'onde de Schrödinger multiparticulaire à partir des fonctions d'onde d'une seule particule [1, 2]. Cette théorie est efficacement appliquée en physique atomique et nucléaire. Cependant, elle est limitée par son coût de calcul élevé lors de l'étude de grands systèmes. En 1964, Hohenberg et Kohn ont proposé une approche démontrant que la densité électronique peut fournir toutes les connaissances sur les propriétés de l'état fondamental d'un système, ce qui a donné naissance à la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [3]. Plus tard, en 1965, Kohn et Sham ont dérivé un ensemble d'équations autoconsistantes ainsi que des effets d'échange et de corrélation [4]. En 1998, Kohn a reçu le prix Nobel de chimie pour ses contributions et ses développements à la DFT [5].

Au fil des 20 à 30 dernières années, la DFT a été fortement sollicitée pour les calculs de la structure électronique. Elle constitue un outil puissant et efficace pour résoudre les problèmes de mécanique quantique tels que les énergies de liaison des molécules en chimie et le calcul des structures de bande des solides en physique [6]. Aujourd'hui, grâce au développement de la technologie informatique, des systèmes vastes et complexes sont désormais accessibles. Par exemple, le plus grand système simulé avec la DFT contient plus de 2 millions d'atomes [7].

Ce chapitre, présente le cadre théorique dans lequel ce travail est réalisé. Nous exposons les fondements de la DFT et nous mettons l'accent sur la partie échange et corrélation de l'énergie, qui conditionne crucialement la qualité des résultats obtenus.

III.2 Équation de Schrödinger

Les propriétés physiques d'un solide peuvent être décrites par les calculs de premiers principes dans le cadre de la théorie de la fonction de densité. En 1924, Louis-Victor de Broglie a proposé une hypothèse selon laquelle toute matière possède une nature ondulatoire similaire à celle de la lumière [8]. Plus tard, en 1926, Erwin Schrödinger [9] a utilisé cette hypothèse pour décrire le comportement de la mécanique quantique d'un système isolé à N-électrons (atome, molécule ou solide) avec l'équation célèbre qui porte son nom, l'équation de Schrödinger. L'équation de Schrödinger, indépendante du temps, s'écrit comme suit :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (III. 1)$$

La fonction d'onde Ψ permet d'estimer les propriétés électroniques et structurales d'un matériau donné. \hat{H} est l'opérateur d'énergie Hamiltonien agissant sur la fonction d'onde et E est l'énergie totale du système. Cependant, la solution de cette équation de Schrödinger sans aucune approximation n'est possible que dans le cas d'un système à une seule particule. L'hamiltonien exact du cristal non relativiste issu de la présence de forces électrostatiques d'interaction soit par répulsion ou par attraction selon la charge des particules (noyaux, électrons) est exprimé comme suit [10] :

$$\hat{H} = T_n + T_e + U_{e-n} + U_{e-e} + U_{n-n} \quad (III. 2)$$

Dans le cas de systèmes à plusieurs particules, différents potentiels d'interaction doivent être pris en compte. Ces potentiels comprennent l'interaction électron-électron via le potentiel Coulombien U_{e-e} , le potentiel électron-noyau U_{e-n} , et l'interaction ion-ion entre deux noyaux U_{n-n} . Les énergies cinétiques des électrons, T_e , et des noyaux, T_n , doivent également être considérées.

Où :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{Na} \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_i} \quad (III. 3)$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} \quad (III. 4)$$

$$U_{e-n} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (III. 5)$$

$$U_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (III.6)$$

$$U_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (III.7)$$

Avec :

$e = 1.69 \cdot 10^{-19}$ C: charge de l'électron.

$m_e = 9.31 \cdot 10^{-31}$ Kg: Masse de l'électron.

M_i : Masse de noyau.

r_i, r_j : correspondent aux positions des électrons.

R_i, R_j : correspondent aux positions des noyaux Z.

Z_i, Z_j : Nombres atomiques des noyaux.

∇ : L'opérateur gradient de la particule.

Donc, L'hamiltonien exact du cristal peut être défini comme ceci:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (III.8)$$

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (III.1) avec l'Hamiltonien (III.8) n'est possible que pour les systèmes d'atomes hydrogénoïdes ou les molécules H_2^+ ^[11] (avec un électron). Dans tous les autres cas, il est nécessaire de reformuler le problème en employant des théorèmes et des approximations adaptés.

III.3 Implémentation des approximations

L'hamiltonien joue un rôle clé dans la science computationnelle des matériaux en traitant les interactions entre les électrons et les noyaux via les champs électromagnétiques. Cependant, il n'est pas possible de résoudre l'équation de Schrödinger sans faire appel à des approximations. Nous allons donc suivre l'itinéraire des trois principales approches qui conduisent finalement à la formulation et à la mise en œuvre de la théorie de la fonction de la densité (DFT) :

- 1- **Le premier niveau:** l'approximation de Born-Oppenheimer, appliquée de manière générale pour aborder la résolution du problème multi-corps.
- 2- **Le deuxième niveau:** l'approximation de Hartree-Fock, qui consiste à utiliser des approches pour la résolution de l'équation de Schrödinger résultante de l'approximation de Born-Oppenheimer.
- 3- **Le troisième niveau:** soit le recours à un deuxième type d'approximation pour résoudre les équations issues du deuxième niveau.

III.3.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

Parmi les approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger : l'approximation de Born-Oppenheimer ^[12] qui est une approximation adiabatique, basée sur le fait que les noyaux ont une cinétique beaucoup plus faible que les électrons, car ils sont beaucoup plus lourds que ces derniers. Par exemple, le plus léger de tous les noyaux, le proton (¹H), pèse environ 1800 fois plus que l'électron, et pour un noyau typique comme le carbone, le rapport de masse devient plus important et dépasse 20000 ^[13]. Ainsi, selon l'approximation de Born-Oppenheimer, les noyaux peuvent être considérés comme immobiles, c'est-à-dire fixes dans l'espace par rapport aux électrons. Cela signifie que le mouvement nucléaire peut être négligé à l'échelle de temps des transitions électroniques. On peut supposer que les électrons suivent instantanément le mouvement des ions. Cette approximation est alors la séparation entre les contributions électroniques et nucléaires dans l'expression de ψ . Le mouvement des noyaux sera alors traité par la mécanique classique, tandis que celui des électrons le sera par la mécanique quantique. Par conséquent, l'énergie totale peut être écrite comme la somme des énergies nucléaire et électronique :

$$E = E_n + E_e \quad (III. 9)$$

L'hamiltonien général de l'équation (III. 2) peut être remplacé par l'hamiltonien dit Hamiltonien électronique :

$$\hat{H}_{el} = T_e + U_{e-n} + U_{e-e} \quad (III. 10)$$

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (III. 11)$$

L'interaction entre les noyaux ne repose pas sur les degrés de liberté électroniques et elle est donc indépendante de la fonction d'onde. L'équation de Schrödinger (*qui porte le nouveau nom équation électronique*) prend alors la forme :

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (III.12)$$

Pour la plupart des systèmes, l'approximation de Born-Oppenheimer n'introduit qu'une très faible erreur. L'interaction électron-électron reste un problème majeur pour la résolution de cette équation. En effet, cette équation n'a pas de solution exacte si le système étudié contient plus de deux électrons. Il est donc essentiel de faire de nouvelles approximations pour trouver une solution appropriée à l'équation électronique. Ces approximations ont généralement une localité :

- ❖ soit sur **la fonction d'onde**: la méthode Hartree-Fock. Celle-ci donne de bons résultats pour les molécules et les atomes, mais elle est moins précise pour les états solides.
- ❖ Soit sur **l'Hamiltonien** : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui est bien appropriée pour le cas des solides.

III.3.2 Approximation de Hartree

Disposer d'approches aussi puissantes, capables de traiter les systèmes quantiques composés de plusieurs particules, était l'un des plus grands défis de la physique du XXe siècle. Du fait du grand nombre de particules mises en jeu, la résolution de l'équation de Schrödinger électronique était impossible. Son traitement était de transformer le problème d'un système de répulsion de pair électron-électron à celui d'une seule particule. Cette idée a été introduite pour la première fois en 1928 ^[14] par Hartree, qui a considéré les électrons comme indépendants, chacun évoluant se déplace dans un champ central créé par le noyau et les autres électrons. Par conséquent, la fonction d'onde électronique ψ_e à N corps est le produit direct des fonctions d'onde mono-électroniques ψ_i à une particule, où la fonction qui en résulte est dite la fonction d'onde de Hartree ψ_H définie par la formule suivante :

$$\psi_H(\vec{r}) = \prod_{i=1}^{n..} \psi_i(\vec{r}_i) \quad (III.13)$$

Le point faible de la méthode de Hartree est que les fonctions d'onde ne sont pas antisymétriques par rapport à la permutation des particules et ne respectent donc pas le principe d'exclusion de Pauli. Cela entraîne un chevauchement excessif des électrons. Les méthodes

Hartree-Fock sont alors apparues comme une solution pour corriger ce défaut et mieux décrire la fonction d'onde multiélectronique.

III.3.3 Approximation de Hartree-Fock

La théorie de Hartree-Fock, à son tour, s'appuie sur la théorie de Hartree tout en forçant les fonctions d'onde à respecter le principe de Pauli. Hartree a démontré que lors de la construction d'une fonction d'onde multiélectronique, il est nécessaire satisfaire les règles de la statistique de Fermi, c'est-à-dire l'antisymétrie des opérateurs fermioniques par rapport à l'échange de deux particules [15]. L'équation (III. 13) devient un déterminant de différents ψ , appelé "déterminant de Slater" [16], à savoir :

$$(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_n) & \psi_2(\vec{r}_n) & \dots & \psi_N(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (III. 14)$$

Avec : $\psi_i(\vec{r}_i)$ désigne la fonction d'onde monoélectronique qui varie en fonction des coordonnées spatiales et du spin des électrons, dénommée orbitale de spin. $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est le facteur de normalisation.

En dépit de son succès dans la détermination des différentes caractéristiques des métaux élémentaires [17], des semi-conducteurs [18, 19] et des matériaux plus complexes [20, 21], et donc dans la détermination de leur structure électronique, des densités de charge et autres, les méthodes Hartree-Fock restent peu utilisées dans la physique computationnelle moderne pour la science des matériaux. L'argument le plus fort à leur encontre est purement pratique, car les temps de calcul qu'elles requièrent sont extrêmement élevés et ne peuvent pas représenter complètement les corrélations électroniques [22]. Ces limitations ont été surmontées par la fonction de théorie de la densité (*DFT : Density Theory Functional*), numériquement moins onéreuse que nous expliquons dans ce qui suit.

III.4 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

L'énorme difficulté conceptuelle et informatique de la physique quantique à plusieurs corps réside dans la nature de la question : diagonaliser l'hamiltonien pour des fonctions d'onde à plusieurs corps qui sont difficiles à imaginer au-delà de certaines propriétés qualitatives de base - et peut-être impossibles à résoudre numériquement. En effet, si même des théories radicalement simplifiées comme la théorie de Hartree-Fock sont numériquement difficiles, y a-t-il une raison de croire que nous pourrions stocker dans un ordinateur, et encore moins

étudier les propriétés d'une fonction d'onde qui dépend d'un nombre macroscopique de variables ?

"Si vous n'aimez pas la réponse, changez la question" est l'approche suivie par Pierre Hohenberg et, Walter Kohn en 1964 [23], lorsqu'ils ont introduit la théorie de la fonction de densité (DFT) [24]. Comme son nom l'indique, l'idée derrière la DFT est d'étudier non pas la fonction d'onde compliquée à plusieurs variables $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ des électrons dans le solide, mais plutôt la densité électronique $\rho(r)$, infiniment plus simple. L'exploit de Hohenberg et Kohn a été de montrer qu'une approche aussi simple permet de déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental du système. Au fil des années, la DFT est devenue l'une des méthodes les plus populaires dans le domaine de la physique de la matière condensée, en chimie et en science des matériaux. Plus de 12000 études DFT ont été publiées dans des revues scientifiques en 2016 [25]. En outre, à cette époque, le nombre total de publications sur la DFT doublait tous les 5-6 ans depuis 2000. Il s'agit d'une puissante méthode Auto-Cohérente permettant de construire et de résoudre un hamiltonien approximatif à plusieurs corps qui capture étonnamment bien les caractéristiques essentielles d'un très grand nombre de systèmes, allant des solides en vrac aux interfaces, aux systèmes bidimensionnels et aux molécules [22]. La DFT est un outil efficace et léger pour le calcul de diverses propriétés telles que la densité d'états, la structure de bande, la surface de Fermi, la structure des phonons, la stabilité de phase, l'ordre magnétique, les propriétés optiques, etc., afin de guider la conception de matériaux plus performants avec une meilleure qualité [22]. Ci-dessous, nous présentons d'abord les théorèmes de Hohenberg-Kohn, puis nous discutons brièvement les équations de Kohn-Sham et la façon dont les calculs DFT sont effectués.

III.4.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

La base fondamentale de Hohenberg et Kohn énonce deux théorèmes [23] :

- a. Premier théorème:** Pour un système avec des électrons en interaction décrit par un opérateur hamiltonien de la forme (III. 11), le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est défini de manière unique (jusqu'à une constante additive) par une fonction constante de la densité électronique $\rho(r)$. Par conséquent, l'énergie absolue de l'état fondamental E peut être exprimée par la fonction de la densité électronique :

$$E = E[\rho(r)] \quad (III. 15)$$

Où :

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + U_{e-e}[\rho(r)] + U_{n-e}[\rho(r)] \quad (III. 16)$$

En contenant l'énergie cinétique des interactions électron-électron U_{e-e} , la fonctionnelle dite de Hohenberg et Kohn (F_{HK}) se traduit par la densité électronique comme suit :

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + U_{e-e}[\rho(r)] \quad (III.17)$$

L'interaction électron-électron contient deux parties : la partie classique dite correction d'auto-interaction et la partie non-classique appelée échange et corrélation coulombienne.

$$\text{Par ailleurs :} \quad U_{n-e}[\rho(r)] = \int \rho(r)V_{ext}(r)d^3r \quad (III.18)$$

$$\text{Par conséquent :} \quad E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)d^3r \quad (III.19)$$

b. Deuxième théorème : La densité de l'état fondamental nous permet de décrire toutes les propriétés, mais comment pouvons-nous savoir si une quelconque densité est bien celle de l'état fondamental ?

Une fonctionnelle universelle (F_{HK}) pour l'énergie E en fonction de la densité $\rho(r)$ peut être définie, validée pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$. Pour tout $V_{ext}(r)$ particulier, l'énergie minimal E_0 de l'état fondamental du système est la valeur minimale globale de cette fonctionnelle, et la densité initiale $\rho_0(r)$ qui la minimise est la densité exacte de l'état fondamental c'est-à-dire :

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E[\rho_0(r)] \quad (III.20)$$

Le principe de variation ne peut alors être utilisé que pour l'état fondamental. Il est difficile de l'exprimer pour le solide à l'état excité. la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(r)]$ devient le point essentiel pour la résolution de la théorie de la fonction de densité. Cependant, elle reste inconnue. L'approche de Kohn et Sham ^[26] s'attaque à ce problème en remplaçant véritablement l'énergie cinétique par celle d'un ensemble d'électrons sans interaction, et la corrélation des électrons est modélisée par des fonctionnelles de densité. Le terme $F[\rho(r)]$ est donc donné comme :

$$[\rho(r)] = T_{gaz}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (III.21)$$

Dans laquelle T_{gaz} définit l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons de densité ρ sans interactions, E_H représente l'interaction coulombienne de Hartree, E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, cette dernière n'est pas prise en considération dans l'approximation de Hartree, elle décrit toutes les contributions quantiques à N corps et qui est aussi une fonctionnelle de densité électronique ^[27-31]. Par équivalence entre les équations (III.17) et (III.21) :

$$T_e[\rho(r)] + U_{e-e}[\rho(r)] = T_{gaz}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (III.22)$$

Nous trouvons (III.23) :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \{T_e[\rho(r)] - T_{gaz}[\rho(r)]\} + \{U_{e-e}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]\} \quad (III. 23)$$

Cette simplification a permis de remplacer le problème à deux inconnues par un problème à une seule inconnue E_{xc} . Ce dernier offre un cadre théorique permettant de concevoir la solution de l'équation de Schrödinger en utilisant la densité électronique $\rho(r)$ comme variable principale. Une grande partie du succès de la DFT est due au fait que qu'il existe une meilleure méthode algorithmique pour trouver la densité de l'état fondamental. Nous présentons cette méthode dans la section suivante.

III.4.2 Les équations de Kohn-Sham

Nous disposons maintenant d'une méthode formelle pour déterminer l'énergie de l'état fondamental du système initial. Or, en pratique, il est nécessaire de résoudre un système réel de N corps en interaction. En 1965, W. Kohn et L. Sham ^[26] ont choisi de se référer à un système auxiliaire fictif de N électrons non interagissant qui se déplacent dans un potentiel effectif V_{eff} plutôt qu'à un système de N électrons en interaction dans un potentiel externe V_{ext} . Cela nous amène à reformuler le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn-Sham :

La première équation définit le potentiel effectif où sont immergés les électrons

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{ext} + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (III. 24)$$

Où :

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad : \text{Le potentiel d'échange-corrélation.}$$

$$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad : \text{Le potentiel de Hartree des électrons.}$$

La deuxième fait usage du potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger à un électron afin de déterminer les fonctions d'onde à une particule (φ_i) :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (III. 25)$$

Les termes ε_i et $\varphi_i(r)$ représentent l'énergie d'une orbitale de Kohn-Sham et la fonction d'onde spécifique à la particule, respectivement.

La troisième indique comment obtenir la densité $\rho(r)$ à partir des N fonctions d'onde mono-électroniques φ_i :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{III.26})$$

Le formalisme de Kohn et Sham est un outil pratique et efficace, qui en principe ne donne que la densité correcte du système, peut être utilisé comme point de départ pour décrire même les caractéristiques de la spectroscopie, comme l'absorption optique (via l'extension dépendant du temps à la DFT) ou les spectres de photoémission (lorsqu'ils sont couplés à des approches de fonctions de Green).

III.4.3 Résolution des équations de Kohn-Sham

Le développement de la résolution des équations de Kohn-Sham par une méthode plus efficace et plus précise constitue le plus grand défi de la science des matériaux computationnelle. La résolution de ces équations peut être mise en œuvre par la méthode d'approximation qui pourrait offrir la connaissance de base des propriétés physiques dans la structure cristalline. Mais le calcul de l'énergie ou de la distorsion des structures nécessite une précision beaucoup plus élevée. Il existe une méthode permettant de résoudre efficacement ce problème ; la solution Auto-Cohérente (ou *Self-Consistent Field SCF*). Cette méthode se fait de manière itérative : à partir d'une densité électronique de départ, on calcule les fonctionnelles de la densité initiale, ensuite, avec l'équation (III.24) on calcule $V_{eff}(r)$ qui nous permet de résoudre l'équation différentielle (III.25) pour φ_i , finalement, les solutions φ_i sont introduites dans l'équation (III.26) pour déterminer une nouvelle densité qui nous permet par son tour de calculer un nouveau potentiel $V_{eff}(r)$, etc. Le processus itératif se poursuit jusqu'à l'obtention de la convergence comme il est illustré dans la figure (III. 1).

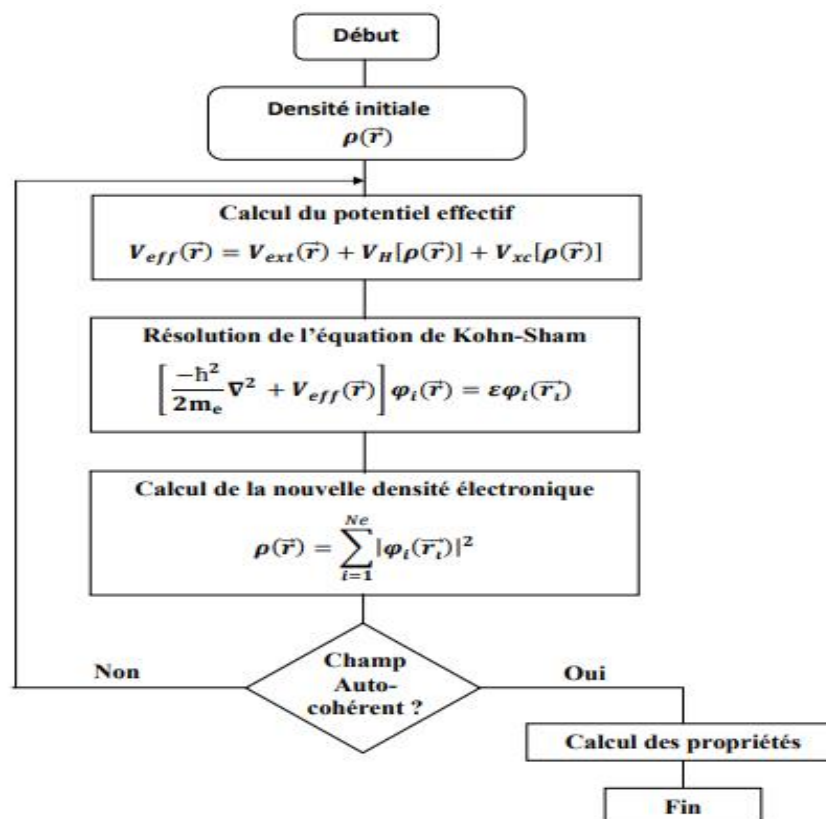


Figure III. 1: La procédure itérative de la résolution des équations de Kohn-Sham [27].

III.5 Potentiels d'échange-corrélation

Le potentiel d'échange de corrélation (V_{xc}), est un élément important car il contient l'effet de nombreux électrons en interaction et sa forme réelle n'est toujours pas claire. Pour décrire ce terme, il est nécessaire d'introduire de nouvelles fonctions approximatives basées sur la densité électronique. Afin d'obtenir des formes précises de ce potentiel, deux principales approximations sont mises en œuvre : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [28].

III.5.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus simple, proposée par Kohn et Sham [26], est l'approximation de la densité locale (LDA). Cette approximation considère le système électronique comme un gaz d'électrons uniforme qui se déplace sur une distribution de charges de fond positives, de sorte que l'ensemble total est électriquement neutre. La densité électronique d'un tel système atteint partout une valeur constante. Ce modèle est donc communément appelé gaz d'électrons homogène (GEH). L'énergie d'échange-corrélation s'écrit sous la forme suivante [29] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (III. 27)$$

Avec, $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons homogène (c-à-d un gaz uniforme d'électrons interagissant) avec une densité constante $\rho(r)$.

Où on obtient le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc}^{LDA} comme ci-dessous :

$$V_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \frac{\partial \{\rho(r)\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]\}}{\partial \rho(r)} \quad (III.28)$$

En outre, le ϵ_{xc}^{LDA} ressemble à deux termes ; un terme lié à l'échange ϵ_x et un terme lié à la corrélation ϵ_c tel que suit :

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \epsilon_x^{LDA}[\rho(r)] + \epsilon_c^{LDA}[\rho(r)] \quad (III.29)$$

Selon la fonction d'échange de Dirac ^[30], le terme d'échange est sous la forme :

$$\epsilon_x^{LDA}[\rho(r)] = -\frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (III.30)$$

Pour la partie corrélation ϵ_c , aucune formule explicite de ce type n'est connue. Cependant, certaines expressions sont disponibles à partir de simulations numériques quantiques très précises de Monte-Carlo réalisés par Ceperley et Alder ^[31].

La LDA peut être adaptée pour traiter les systèmes polarisés en spin (spin haut $\rho\uparrow$ et bas $\rho\downarrow$); $\rho(r)$ est divisé en $\alpha(\rho\uparrow(r))$ et $\beta(\rho\downarrow(r))$ densités de spin telles que $\rho(r) = \rho\uparrow(r) + \rho\downarrow(r)$. Dans ce cas, la LDA doit être étendue à la LSDA (Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et de corrélation est définie par la formule suivante ^[32, 33] :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho\uparrow(r), \rho\downarrow(r)] = \int [\rho(r),] \epsilon_{xc}^{LSDA}[\rho\uparrow, \rho\downarrow] d^3r \quad (III.31)$$

Malgré son efficacité dans les systèmes où la densité d'électrons est assez uniforme, comme les métaux, la LDA est limité à certains systèmes, dans lesquels :

- (i) les semi-conducteurs et les isolants sont sous-estimés en raison des bandes interdites qui pourraient être excitées.
- (ii) les systèmes avec la liaison excédentaire, dans lesquels les énergies cohésives seraient sévèrement surestimées et les paramètres du réseau sous-estimés.
- (iii) les systèmes magnétiques et les systèmes fortement corrélés.

(iv) les interactions de Van der Waals ne sont pas correctement décrites dans la LDA.

En raison de ces limitations, l'approximation du gradient généralisé (GGA) a été proposée par Perdrew et al. [34-36], que nous allons aborder juste après.

III.5.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Comme nous l'avons mentionné dans la section précédente, selon la LDA, E_{xc} ne dépend que de la densité de charge locale en chaque point de l'espace. Mais dans le cas de densités de charge fortement variables, comme dans les systèmes inhomogènes avec des métaux de transition ou à la surface des cristaux, elle échoue souvent. L'approximation dite du gradient généralisé (GGA) est introduite et selon elle, la corrélation d'échange ne dépend pas seulement de la densité locale, mais aussi du gradient de la densité de charge $\nabla\rho(r)$. Par conséquent, l'énergie de corrélation d'échange est donnée par

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r) |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (III. 32)$$

Où ϵ_{xc}^{GGA} est l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité inhomogène. Si l'on considère la polarisation du spin, l'énergie d'échange et de corrélation est représentée par l'équation suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}(r), \nabla\rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (III. 33)$$

Les fonctions de corrélation d'échange couramment utilisées sont Perdew-Wang (PW91) [34] et Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [35]. Dans les fonctionnelles PW91, l'énergie de corrélation d'un gaz électronique uniforme est représentée comme une fonction du paramètre de densité et de la polarisation relative du spin. Plus tard, en 1996, ces fonctionnelles sont encore simplifiées par Perdew, Burke et Ernzerhof pour l'échange et la corrélation dans lesquelles tous les paramètres sont considérés comme des constantes fondamentales.

La fonctionnelle GGA montre une dépendance explicite, et pourrait être largement utilisé pour les systèmes, où la LDA a des limites en corrigeant l'excès de liaison [37, 38] et les états fondamentaux magnétiques, en particulier pour les systèmes ferromagnétiques [39] et antiferromagnétiques [40], ce qui permettrait d'améliorer les moments magnétiques pour les systèmes à forte localisation. De plus, la GGA enfreint de nombreuses contraintes connues et surestime les propriétés des matériaux telles que le paramètre de maille, les énergies de surface, les fréquences vibrationnelles, etc. Cependant, dans certains cas, les constantes de réseau

obtenues par la méthode GGA-PBE peuvent être légèrement supérieures aux valeurs expérimentales (1%) en raison d'une sur-correction par rapport à la méthode LDA [41].

III.5.3 Approximation DFT + U

Il est bien connu que la DFT au sein du LDA ou du GGA ne parvient pas à décrire les propriétés des systèmes fortement corrélés qui contiennent généralement des métaux de transition ou des terres rares avec des orbitales d ou f , partiellement remplis. Par exemple, la GGA prédit que les oxydes contenant de métaux de transition sont métalliques avec des électrons d itinérants en raison des orbitales d partiellement remplies. Au contraire, ces oxydes sont des isolants et les électrons d sont bien localisés. Afin de décrire correctement ces systèmes fortement corrélés, des potentiels dépendant des orbitales doivent être utilisés pour les électrons d et f . Un terme d'interaction coulombienne de type Hubbard ($\hat{H}_{Hubbard}$) sur place est ajouté comme correction à l'hamiltonien de la DFT pour les électrons localisés autour des noyaux [42] :

$$\hat{H}_{Hubbard} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \quad (III.34)$$

Où : $\hat{n}_{m,\sigma}$ est l'opérateur qui donne le nombre d'électrons occupant une orbitale de nombre quantique magnétique m et de spin σ à un site particulier. U est le paramètre d'Hubbard moyenné sphériquement, qui désigne le coût énergétique du placement d'un électron supplémentaire sur un site précis $U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n)$. J correspond à l'énergie d'échange écrantée. U dépend de l'extension spatiale des fonctions d'onde et de l'étalement, J est une approximation du paramètre d'échange de Stoner. Les paramètres U et J définissent la répulsion coulombienne intra-site.

Dans la méthode GGA+U, les électrons sont divisés en deux classes : les électrons s , p délocalisés qui sont bien décrits par GGA (LDA) et les électrons d ou f localisés pour lesquels un terme dépendant de leur orbite $\frac{1}{2}U \sum \sum_{i \neq j} n_i n_j$ doit être utilisé pour décrire l'interaction coulombienne $d-d$ ou $f-f$, où n_i est l'occupation des orbitales d ou f .

Par conséquent, La forme corrective de l'énergie totale E^{DFT+U} est la suivante :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + E_{HUb} - E_{dc} \quad (I.35)$$

Où : E^{DFT} est le terme d'énergie de la DFT (LDA ou GGA), E_{HUb} se consacre à exprimer l'énergie de répulsion coulombienne des électrons corrélés en termes de Coulomb et de paramètres d'échange U et J . E_{dc} est le terme de double comptage qui est utilisé pour éliminer

les corrélations entre les électrons d et f également décrites par les approximations LDA ou GGA.

l'énergie de la fonctionnelle DFT+U en polarisation de spin proposé par Dudarev et al s'écrit [43] :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{(U - J)}{2} \sum_{m\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m',\sigma}^2) \quad (III. 36)$$

m, σ sont les occupations atomiques des orbitales de Kohn-Sham tel que, le nombre total d'électrons pour un moment magnétique et un spin donnés.

Il existe deux formulations invariantes pour le terme E_U dans la méthode DFT+U :

L'approche de Liechtenstein [44] utilise à la fois U et J , tandis que l'approche de Dudarev [43] utilise U_{eff} qui est la différence $(U - J)$. les paramètres de U et J peuvent être soit extraits de données spectroscopiques expérimentales [45], soit calculés de manière cohérente sur la base d'une approche de réponse linéaire [46].

III.5.4 Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)

Après l'observation de tous les problèmes rencontrés dans les approximations introduisant différentes corrections, qui ne peuvent pas prédire la valeur exacte du gap énergétique des semi-conducteurs et des isolants. Une nouvelle version du potentiel d'échange (BJ), proposée pour la première fois en 2006 par Becke et Johnson [47], et récemment modifié par Tran et Blaha [48]. Il s'agit du potentiel mBJ « *modified Becke Johnson Potential* » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha), qui a été conçu pour reproduire la forme exacte du potentiel d'échange, c'est-à-dire le potentiel effectif optimisé. Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation GGA (LDA) donnait toujours des énergies de gap de meilleure précision. Le potentiel BJ modifié (mBJ) est de la forme suivante:

$$V_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (III. 37)$$

Avec :

$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\phi_{i,\sigma}(r)|^2$ est la densité des électrons.

$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla \phi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \phi_{i,\sigma}(r)$ est la densité de l'énergie cinétique.

Le paramètre c est donné par l'expression suivante :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (III. 38)$$

Où: V_{cell} représente le volume de la maille élémentaire, α et β sont deux paramètres indépendants dont les valeurs sont : $\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$. Ces deux derniers sont obtenus à partir d'un ajustement aux résultats expérimentaux.

Et $V_{x,\sigma}^{BR}(r)$ dans l'équation (III.37) correspond au potentiel de Becke-Roussel (BR) [49] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange, ce dernier est donné par la formule suivante :

$$V_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right) \quad (III. 39)$$

Tel que le terme x_{σ} est établi à l'aide d'une équation non linéaire contient $\rho_{\sigma}(r)$, $\nabla \rho_{\sigma}(r)$, $\nabla^2 \rho_{\sigma}(r)$ et $t_{\sigma}(r)$ et le terme $b_{\sigma}(r)$ est déterminé par la relation suivante :

$$b_{\sigma}(r) = \left[\frac{x_{\sigma}^3(r) e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi \rho_{\sigma}(r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (III. 40)$$

III.6 Méthode des ondes Planes Augmentées Linéarisées à potentiel total

La DFT est une méthode efficace permettant le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, le choix approprié d'une base de fonction d'onde pour la résolution des équations de Kohn-Sham est très important. Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde choisies comme base. Parmi elles, on trouve :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [50], où les orbitales atomiques sont considérées comme le produit de fonctions propres du moment angulaire et d'orbitales radiales. Cette méthode est applicable dans le cas des métaux de transition.

- Les méthodes des ondes planes orthogonalisées (OPW) et leurs dérivées, mises au point par Herring [51]. Cette méthode est fondée sur le principe d'orthogonalisation tiré du théorème d'annulation de Philips [52] qui consiste à séparer les potentiels du cœur ionique et du potentiel cristallin au-delà du cœur ionique. Les OPW permettent de traiter bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.

- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW : *augmented plane wave*) [53] qui sont basées sur un principe selon lequel le potentiel est représenté sous une forme appelée "Muffin-tin" et présente une symétrie sphérique.
- Les méthodes linéarisées développées par Andersen [54]: les ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et les orbitales Muffin-tin linéarisées (LMTO) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW : *Full Potential Linearized Augmented Plane Wave*) [55]. Ces méthodes permettent un gain de plusieurs ordres de grandeur dans la durée de calcul.

III.6.1 Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW) (Slater1964)

En 1937 Slater a proposé la méthode des Ondes Planes Augmentées (Augmented Plane Wave, APW) [53]. L'origine de la base de cette approximation provient de l'idée que les électrons les plus éloignés du noyau, sont libres, et peuvent être assez bien décrits par des ondes planes. En revanche, au voisinage d'un noyau atomique, l'électron se comporte comme s'il se trouvait dans un atome isolé. La méthode APW consiste à diviser l'espace en deux types de région (**Voir figure III. 2**) :

✚ La région interne Muffin-tin (MT) de sphères atomiques de rayon R_α , qui entourent les noyaux et ne se chevauchent pas dans lesquels, le potentiel est sphériquement symétrique et les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées.

✚ La région complémentaire hors des sphères, dite région interstitielle (I) restante avec l'expansion de base d'ondes planes.

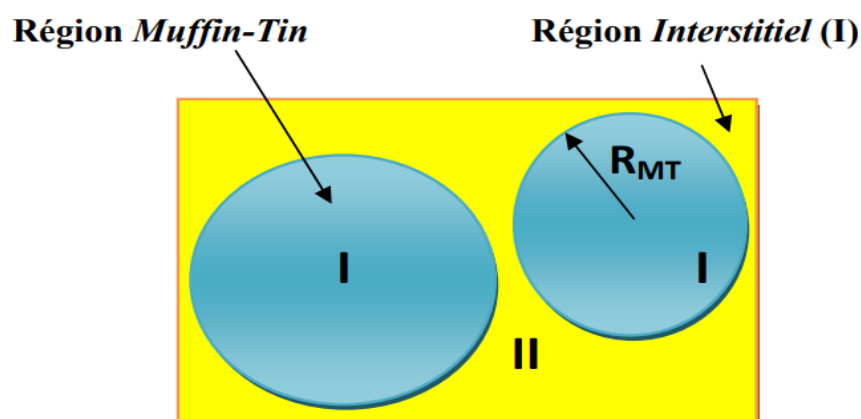


Figure III. 2: Répartition de la maille unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques.

Pour définir les deux régions (sphériques et interstitielles), les fonctions d'ondes $\varphi_s(r)$ et $\varphi_I(r)$ sont utilisés, respectivement, comme suit :

$$\varphi_s(r) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) \quad \text{où } r < R_\alpha \quad (III.41)$$

$$\varphi_I(r) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} \quad \text{où } r > R_\alpha \quad (III.42)$$

Où: A_{lm} sont des coefficients du développement en harmoniques sphériques, C_G est un coefficient du développement en ondes planes déterminé par le principe variationnel de Rayleigh-Ritz [56]. Ω est le volume de la sphère Muffin-tin, Y_{lm} est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère, K est le vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin irréductible et G représente le vecteur du réseau réciproque. La fonction $U_l(r)$ est la solution radiale de l'équation de Schrödinger avec l'énergie E_l , qui peut s'écrire sous la forme suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (III.43)$$

Dans laquelle $V(r)$ et E_l correspondent respectivement au potentiel Muffin-tin et à l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation (III.43) sont automatiquement orthogonales à tout état propre du cœur, où cette orthogonalité disparaît aux limites de la sphère [57] comme le montre l'équation :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (III.44)$$

Où: U_1 et U_2 sont les solutions radiales pour les différentes énergies E_1 et E_2 . Le chevauchement étant construit en utilisant l'équation (III.44) et en l'intégrant par parties. Dans cette méthode, Slater a introduit l'approximation muffin-tin (MT) pour décrire le potentiel cristallin. Il a justifié le choix particulier de ces fonctions [57-60] en présentant les ondes planes comme des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Alors que les fonctions radiales sont les solutions dans un potentiel sphérique. Cette approximation est très satisfaisante dans le cas des matériaux ayant une structure cubique à faces centrées, et de plus en plus insatisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité à la surface de la sphère MT dans la méthode APW, les coefficients A_{lm} doivent être définis en fonction des coefficients C_G des ondes planes

existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, ces coefficients sont exprimés comme suit :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}(K + G) \quad (III.45)$$

Où: R est le rayon de la sphère MT et l'origine est prise au centre de la sphère. j_l la fonction de Bessel.

Dans la méthode APW, les ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_l sont des coefficients variationnels et les A_{lm} sont déterminés à partir de ces derniers. De l'autre côté, Les fonctions individuelles, représentées par l'indice G consistent à des ondes planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères, où on obtient des ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW fonctionne beaucoup mieux pour les systèmes simples avec seulement quelques valeurs propres, mais elle se heurte à des difficultés telles que : le problème de l'asymptote où le manque de la liberté variationnelle due à la fixation de E_l ne permet pas d'obtenir les bandes d'énergie par une seule diagonalisation. Afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été introduites dans la méthode APW, notamment celles proposées par Andersen [53] et Koelling [61] .

III.6.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

Une des méthodes les plus précises pour résoudre les équations de Kohn-Sham est la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW : Linearized Augmented Plane Wave), proposé par Anderson en 1975 [55, 62]. La méthode LAPW est une modification fondamentale de la méthode originale des ondes planes augmentées (APW) dans laquelle, les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (MT) sont une combinaison linéaire des fonctions radiales et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Ces fonctions doivent répondre à la condition suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (III.46)$$

Où : les fonctions $U_l(r)$ ont définies comme dans la méthode APW (équation I.44), B_{lm} sont des coefficients de même nature que les coefficients A_{lm} et ils correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$, dans lequel $\dot{U}_l(r)$, et $Y_{lm}(r)$ doivent répondre à la condition suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (III.47)$$

Dans la méthode LAPW, les fonctions sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Par contre, À l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, l'ajout de la dérivée de la fonction radiale apporte une amélioration de la flexibilité de cette base, où elle permet d'obtenir toutes les bandes de valence dans une large région d'énergie [63, 64]. Les ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) ont plus de liberté vibrationnelle que dans la méthode APW [65].

III.6.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW : *Full Potential Linearized Augmented Plane Waves*) [55], il n'y a aucune approximation pour la forme du potentiel ou la densité de charge. Ils sont développés de préférence en harmoniques de réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en série de Fourier dans la région interstitielle. Elle assure ainsi la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe dans la forme suivante :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \\ \sum_K V_K e^{iKr} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (III.48)$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (III.49)$$

avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit très correctement les fonctions d'onde, alors que la méthode FP-LAPW conduit à une erreur sur les fonctions d'onde. L'un des problèmes fondamentaux de FP-LAPW est le traitement des états intermédiaires entre les états de valence et les états de cœur, appelés états de semi-cœur. Il y a deux façons de résoudre ce problème :

- a. L'utilisation de fenêtres d'énergie multiples.

b. L'utilisation d'une expansion orbitale locale.

a) Les fenêtres d'énergie multiple

Pour traiter le problème du semi-cœur, la technique la plus utilisée consiste à diviser le spectre d'énergie en fenêtres, chacune d'entre elles correspond à une énergie E_l [66]. Cette procédure de traitement sépare l'état de valence et l'état semi-cœur, où un ensemble E_l est choisi pour chaque fenêtre afin de traiter les états correspondants. Cela permet d'effectuer deux calculs LAPW indépendants avec le même potentiel comme montre la figure (III. 3).

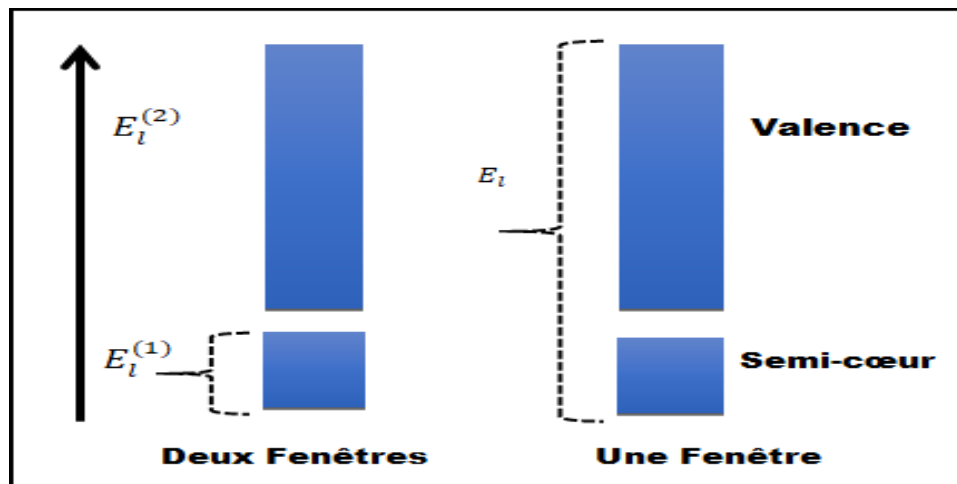


Figure III. 3: fenêtres avec un état semi-cœur

b) Développement en orbitales locale (La méthode LAPW+LO)

C'est une approche alternative qui a été introduit pour la première fois dans la méthode LAPW par Singh en 1991 [67]. Il a modifié cette dernière en ajoutant des orbitales locales notés « LO » à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes. Des orbitales locales (LO) sont données par l'équation (III. 50).

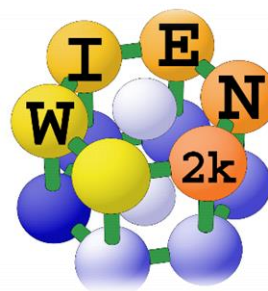
$$\varphi = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm}(r, E_{LO})]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III. 50})$$

Les coefficients C_{lm} étant de même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} . Il a été montré que cette modification permet de réduire l'erreur dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

III.7 Code WIEN2K

WIEN2K [68, 69] est un code DFT, basé sur la méthode FP-LAPW qui a été développé en 1990 à l'institut de Chimie des matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche) par

le groupe *Blaha, Schwartz et Luitz*. La licence du logiciel est disponible à l'achat et peut être utilisée pour un usage académique ou industriel [70]. WIEN2k est écrit en langage FORTRAN pour un système d'exploitation de type Unix qui sont reliés par un script C-shell. Il existe plusieurs autres plates-formes DFT similaires, telles que VASP, quantum espresso ou Abinit mais le WIEN2K reste le plus utilisé pour obtenir les résultats théoriques



sur les alliages Heusler. Il permet de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à haute température [71], les minéraux [72], les surfaces des métaux de transition [73], les oxydes non ferromagnétiques, les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [74, 75]. La structure de base de WIEN2K mérite donc d'être décrite. Nous le décrivons de manière trop simpliste, afin de ne pas trop nous éloigner de l'objet principal de ce travail. La procédure de calcul s'effectue en quatre étapes :

1. Insertion de paramètres atomiques : comme première étape, on doit remplir un fichier d'entrée nommé **case.struct** (*Signification : nom de matériau. Struct*) par les paramètres atomiques suivants :

- Le type de réseau.
- Le groupe d'espace.
- Les paramètres de maille des réseaux provisoires (a, b et c en Bohr ou Å).
- Les angles (α , β et γ).
- Les positions atomiques à l'intérieur de la cellule (x, y et z).
- Les rayons de muffin-tin (R_{MT}), donnés en unités atomiques (rayon de Bohr).

2. L'initialisation : L'initialisation est réalisée avec la commande **init_lapw** pour construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont exécutées par une série de programmes [76] :

- **NN:** un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins ce qui permet de déterminer le rayon atomique de la sphère et vérifie le chevauchement des sphères muffin tin ; le fichier de sortie de ce programme est nommé **cas.output nn**.
- **SGROUP:** il permet de déterminer le groupe d'espace de la structure définie dans le fichier **cas.struct**, et tous les groupes ponctuels des sites non-équivalents. il crée un nouveau fichier structural avec le type de réseau adéquat appelé **cas.struct-sgroup**.

- **SYMMETRY** : ce programme permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et les enregistre dans le fichier **case.struct_st**, qui détermine le groupe ponctuel des différents sites atomiques individuels et fait ressortir les nombres quantiques (l, m) pour les harmoniques sphériques matérialisé dans le fichier **case.in2_st**.
 - **LSTART** : il assure le calcul relativiste des orbitales atomiques pour les différents éléments présents et produit les densités atomiques utilisées par DSTART, déterminant ainsi la façon dont les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande.
 - **KGEN**: il permet de générer une k-mesh dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B). Le nombre des points K dans toute la 1^{ère} Z.B et où cette mesh est indiquée dans le fichier **case.klist**.
 - **DSTART** : il génère une densité initial pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou self-consistent SCF) par la superposition des densités atomiques produites dans LSTART, l'information sera inscrite dans le fichier **case.clmsum**, mais pour le cas des systèmes polarisé en spin, DSTART doit être précisé avec la commande -up (-dn) afin de créer les fichiers **case.clmup (dn)**.
- 3. Calcul auto-cohérent (ou self-consistant) :** après initialisation, le processus de cycle SCF est alors lancé par la commande **run_lapw** ou **runsp_lapw** en cas de systèmes à spin polarisé. Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :
- **LAPW0** : génère le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb V_C et du potentiel d'échange et corrélation V_{xc} à partir de la densité d'électrons totale.
 - **ORB** : ce programme est à exécuter seulement dans la méthode DFT+U (GGA+U ou LSDA+U), il détermine le potentiel dépendant des orbitales.
 - **LAPW1** : calcule par diagonalisation les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

- **LAPW2** : à partir des vecteurs propres, il détermine le niveau de Fermi, les densités de valence à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).
 - **LCORE** : calcule les états du cœur et les densités à l'intérieur des sphères MT.
 - **MIXER** : calcule la nouvelle densité électronique en mélangeant les densités d'entrée et de sortie.
- 4. Détermination des propriétés** : une fois le calcul auto-cohérent est terminé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) peuvent être déterminées. L'organigramme de calcul en utilisant le code de WIEN2K est présenté sur la figure (III. 4) ci-dessous.

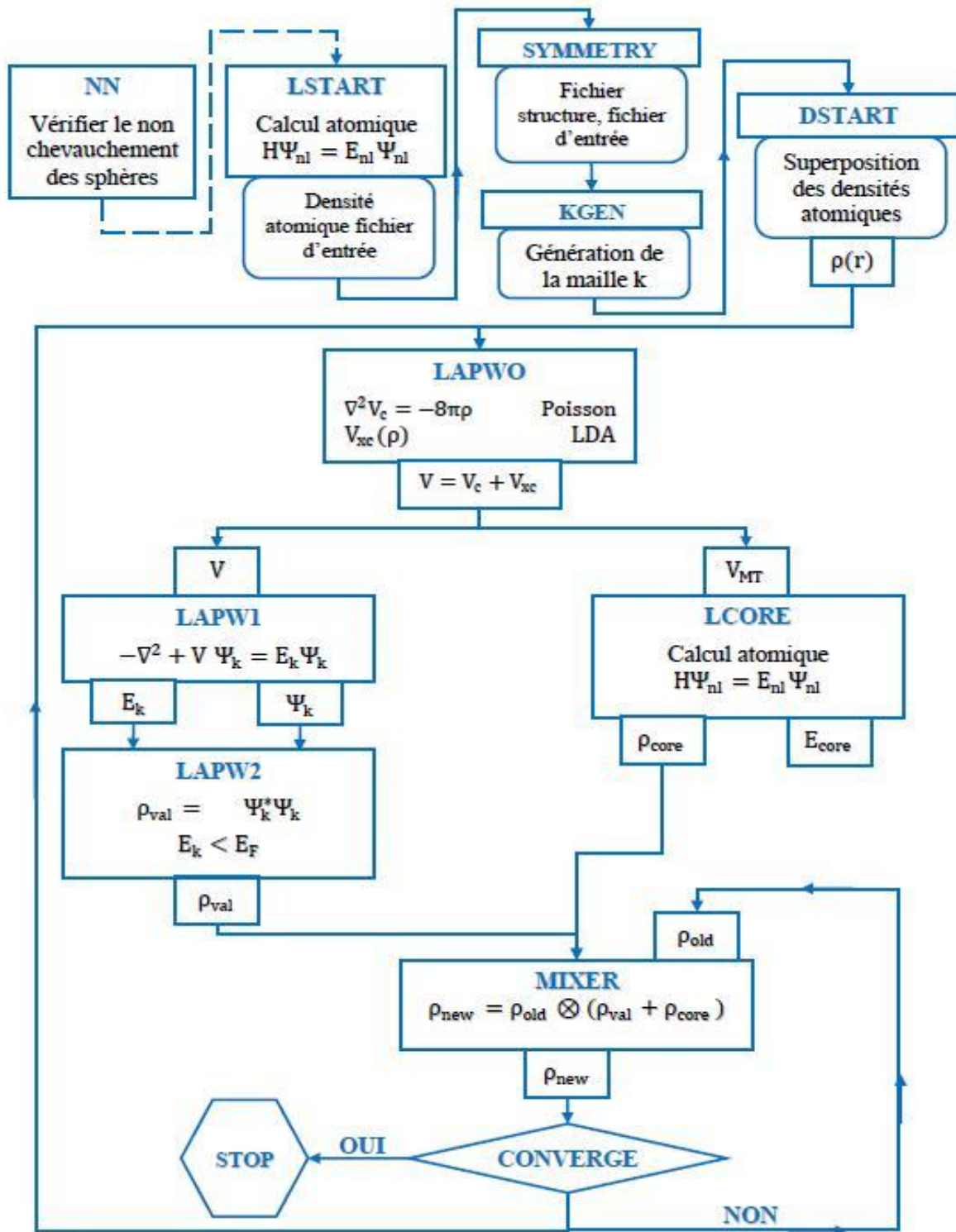


Figure III. 4: Organigramme du code WIEN2k [79].

III.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présentés succinctement les notions essentielles en simulation moléculaire *ab initio* nécessaires pour comprendre l'organisation des calculs effectués dans ce travail de thèse. Nous commençons par fournir un aperçu de deux modèles de base en chimie quantique : le modèle de Schrödinger dans l'approximation de Born-Oppenheimer et le modèle de Kohn-Sham dans la Théorie de la Fonctionnelle de Densité, ainsi que les approximations LDA et GGA et leurs différentes versions, qui peuvent être employées pour déterminer l'énergie d'échange-corrélation. Dans la deuxième partie nous avons décrit les bases de fonction d'onde nécessaire pour la résolution des équations de Kohn-Sham. L'objectif de ce survol est d'introduire le lecteur au type de problèmes rencontrés dans ce domaine et comment les résoudre. Nous avons consacré la dernière partie pour la description de la structure du code WIEN2K.

Références bibliographiques

- [1] D.J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics* (Cambridge University Press: UK) (2005).
- [2] A. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry* (McGraw-Hill: USA) (1989).
- [3] Hohenberg, P. and W. Kohn, *Physical Review* **136** B864 (1964).
- [4] W. Kohn, and L.J. Sham, *Physical Review* **140** A1133 (1965).
- [5] W. Kohn, *Reviews of Modern Physics* **71** 1253 (1999).
- [6] K. Capelle, *arXiv:cond-mat* 0211443v5 (2006).
- [7] D. Bowler, T. Miyazaki, *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 074207 (2010).
- [8] L. De Broglie, Thèse de doctorat « *Recherches sur la théorie des Quanta* » (Paris) (1924).
- [9] E. Schrödinger, *Physical Review* **28** 1049 (1926).
- [10] A. Chatterjee, *Density Functional Theory. In Structure Property Correlations for Nanoporous Materials, chapter 3.* 22 (CRC Press: Boca Raton) (2010).
- [11] W. Benstaali, Thèse de Doctorat « *Etude des Propriétés Optoélectroniques et Magnétiques des Composés ZnX/CdX Dopés par des Métaux de Transition* » (Université Abdelhamid ibn Badis de Mostaganem : Algerie) (2014).
- [12] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys* **87** 457 (1927).
- [13] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Second Edition* (Wiley-VCH Verlag: Germany) (2001).
- [14] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc* **24** 89 (1928).
- [15] V. Fock, *ZEITSCHRIFT FUR PHYSIK* **61** 126 (1930).
- [16] J. Slater, *Phys. Rev.* **35** 210 (1930).
- [17] V. Heine, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **240** 361 (1957).
- [18] F. Bassani and M. Yoshimine, *Physical Review* **130** 20 (1963).
- [19] L. Dagens and F. Perrot, *Physical Review B* **5** 641 (1972).
- [20] Dovesi et al., *The Journal of Chemical Physics* **86** 6967 (1987).
- [21] T. Mizokawa and A. Fujimori, *Physical Review B* **54** 5368 (1996).
- [22] D. S. Sholl et J. A. Steckel. *Density Functional Theory*. Hoboken (John Wiley & Sons: NJ, USA) (2009).
- [23] P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical Review* **136** B864 (1964).
- [24] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem* (Springer-Verlag: Berlin) (1990).
- [25] R. Haunschuld, A. Barth, and W. Marx, *Journal of Cheminformatics* **8** 52 (2016).
- [26] W. Kohn and L.J. Sham. *Phys. Rev* **140** A1133 (1965).
- [27] S.Cottenier, *Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a stepby-step introduction* (Institut voor Kern- en Stralingsfysica: Leuven) (2002).
- [28] P.Ziesche , S. Kurth, and J.P. Perdew, *Computational Materials Science* **11** 122 (1998).
- [29] F. Herman, J. P. Van Dyke, et I. P. Ortenburger, *Phys. Rev. Lett* **22** 807 (1969).
- [30] J. C. Slater. *Phys. Rev.* **81** 385 (1951).
- [31] D.M. Ceperly and B. L. Alder, *Phys. Rev. Lett* **45** 566 (1980).
- [32] P. M. Marcus. *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **1** 567(1967).
- [33] N. Elyashar and D. D. koelling, *Phys. Rev. B.* **13** 5362 (1976).

- [34] Y.Wang, & J. P Perdew, *Phys. Rev. B* **44** 13298 (1991).
- [35] J.P. Perdew, K.Burke, M.Ernzerhof, *Phys Rev Lett* **77** 3865 (1996)
- [36] J.P.Perdew, A.Ruzsinszky, G.I.Csonka, O.A. Vydrov, G.E.Scuseria, L.A. Constantin, X.Zhou, K. Burke, *Phys Rev L* **100** 136406 (2008).
- [37] G.Kresse, J.Furthmüller, *Phys Rev B* **54** 11169 (1996).
- [38] K.Seifert, J.Hafner, J.Furthmüller, G.Kresse, *J Phys Condens Matter* **7** 3683 (1995).
- [39] T.C. Leung, C.T.Chan, B.N.Harmon, *Phys* **44** 2923 (1991).
- [40] T. Asada, *J Magn Magn Mater* **140** 47 (1995).
- [41] J. P. Perdew, & A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23** 5048 (1981).
- [42] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B.* **44** 943 (1991).
- [43] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, *Physical Review B* **57** 1505 (1998).
- [44] A. G. Petukhov, I. I. Mazin, L. Chioncel, and A. I. Lichtenstein, *Phys. Rev. B* **67** 153106 (2003).
- [45] M. Cococcioni and S. de Gironcoli, *Physical Review B* **71** 035105 (2005).
- [46] A. Kotani and T. Yamazaki, *Progress of Theoretical Physics Supplement* **108** 117 (1992).
- [47] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys* **124** 221101 (2006).
- [48] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett* **102** 226401 (2009).
- [49] A. D. Becke and M. R. Rouseel, *Phys. Rev* **A39** 3761 (1989).
- [50] J.C. Slater, *Physics Today* **27** 49 (1974).
- [51] C. Herring, *Phys. Rev* **57** 1169 (1940).
- [52] J.C.Phillips and L.Kleinman, *Phys.Rev.Lett* **116** 287 (1959).
- [53] J.C.Slater, *Phys.Rev* **51** 846 (1937).
- [54] O.K.Anderson, *Phys.Rev* **B12** 3060 (1975).
- [55] D.R.Hamann, *Phys.Rev.Lett.***42** 662 (1979).
- [56] J. W. S. Rayleigh, *The Theory of Sound, vol. I* (Cambridge University Press: UK) (1877).
- [57] V. Heine and M. J. G. Lee. *Phys. Rev. Lett* **27** 811 (1970).
- [58] W. C. Topp and J. J. Hopfield, *Phys. Rev. B* **7** **1295** (1974).
- [59] J. C. Phillips, *Phys. Rev.* **112** 685 (1985).
- [60] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **16** 5212 (1977).
- [61] D.D. Koelling and G.O. Arman, *J. Phys. F* **5** 2041 (1975).
- [62] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* **5** **661** (1979).
- [63] SOUIDI AMEL, thèse de doctorat «*Etude des Propriétés Spintroniques du Double Pérovskite Type ABCO₆*», (Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem :Algérie) (2017).
- [64] A. AMAL, thèse de doctorat, «*Etude et Caractérisation des Composés Binaires, Ternaires et Quaternaires à base de Zinc et de Gallium*», (Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem : Algérie) (2014).
- [65] B. Farouk, thèse de doctorat, «*Polytypisme dans les composés II-VI: Etude de premier principe*», (Université d'Oran des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf : Algérie) (2015)
- [66] D. Singh, L. Nordstrom, *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW-method* (Springer: US) (2006)

- [67] D. Singh, *Phys. B* **43** 6388 (1991)
- [68] P. Blaha et al., *WIEN97* (Techn. Universität: Wien, Austria) (1997).
- [69] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz *WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Techn. Universität: Wien, Austria) (2001).
- [70] K. Schwarz, P. Blaha, and S.B. Trickey, *Molecular Physics* **108** 3147 (2010).
- [71] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **42** 2051(1990).
- [72] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *Am. Mineralogist* **81** 545 (1996).
- [73] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett* **74** 1387 (1995).
- [74] P. Blaha and K. Schwarz, *Hyperf. Interact* **52** 153 (1989).
- [75] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* **75** 3545 (1995)
- [76] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k userguide* (2013).

Chapitre IV : Résultats et discussions. Partie I

*Etude des propriétés structurales, électroniques,
magnétiques, élastiques et dynamiques des
alliages demi-Heusler NiVSn, FeVSn, RbCrSb et
RbCrAs.*

IV.1 Introduction

La recherche scientifique sur les alliages ternaires a suscité un vif intérêt technologique dans les domaines de la physique des matériaux, en raison de leur utilisation comme couches de revêtements, substrats, électrodes dans les dispositifs spintroniques, thermoélectriques, hyperfréquences...etc. Les performances de ces dispositifs reposent sur les propriétés des matériaux qui les constituent. Ces propriétés peuvent être améliorées par l'utilisation d'alliages demi-Heusler.

Dans ces dernières années, les alliages de demi-Heusler sont apparus comme une nouvelle classe de matériaux, très attirante pour les chimistes et les physiciens du solide à cause de leurs caractéristiques remarquables, fréquemment rencontrés. Après la découverte de la magnétorésistance [1], de la demi-métallicité [2] dans ces alliages, ils sont devenus très présents dans la recherche scientifique moderne. En effet, des travaux intensifs ont été publiés dans la littérature, théoriquement [3, 4] et expérimentalement [5-7] offrant de nouvelles perspectives surtout dans les domaines de la spintronique.

Récemment, Les calculs ab-initio ont mis en évidence que, NiCrAs [8], RuCrP [9], RhFeSn [10] sont des matériaux ferromagnétiques demi-métalliques. Les demi-Heusler composés de métaux *3d* de transition comme le vanadium, le fer ou le chrome sont devenus le point brûlant des recherches récentes car ils disposent plusieurs avantages intrinsèques tels que la forte efficacité dans la polarisation et l'injection de spins (polarisation du courant de 100 %) accompagné d'une température de Curie T_C élevée (largement supérieure à 300 K). Ajoutez à cela toutes les possibilités qu'ouvre l'ingénierie des bandes pour ces matériaux : ajustement du paramètre de maille et des contraintes, selon les besoins. Ces caractéristiques font d'eux des systèmes modèles pour tester les concepts théoriques qui fondent l'électronique de spin actuelle.

Les travaux ont atteint une certaine maturité, ce qui permet d'avancer maintenant au niveau application. En revanche, l'expérience se penche seulement sur quelques types de matériaux ce qui est encore insatisfaisant. Par conséquent, notre travail consiste à identifier de nouveaux membres de la famille de demi-Heusler afin d'élargir le champ de matériaux magnétiques à caractère demi-métallique tout en s'inspirant des résultats précédents. Dans cette première partie de résultats et discussion nous allons étudier par des calculs ab initio les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques et dynamiques de quatre

composés demi-Heusler NiVS_n, FeVS_n, RbCrSb et RbCrAs. À notre connaissance, aucune étude expérimentale n'est disponible pour ces matériaux, il s'agit donc d'une étude purement prédictive. L'apport des résultats théoriques sur la stabilité et les propriétés magnétoélectroniques devrait permettre une meilleure compréhension des phénomènes physiques et chimiques de ces matériaux dans différentes conditions de synthèse.

IV.2 Le choix des métaux de transition Ni, Fe, V et Cr

Les propriétés de nos alliages seront basées sur l'utilisation du vanadium, du chrome et du fer comme éléments de base de construction des alliages de demi-Heusler étudiés. Ce sont des métaux de transition du groupe V B, VI B, et VIII B, respectivement, dans le tableau périodique. Ni, Fe, V et Cr sont des bons matériaux ferromagnétiques avec une faible coercitivité et une température de curie T_c assez élevée. Il est prévu que ces éléments conduisent à une meilleure magnétorésistance à la température ambiante avec un champ magnétique beaucoup plus faible. Certains groupes de recherche ont traité théoriquement des demi-Heusler contenant un de ces éléments comme exemple : NiVSb [11], CrCaSn [12], FeCrAs [13], FeMnAs [13], RhFeGe [14], et RbCrC [15]. Les résultats ont prouvé que ces derniers peuvent fournir des propriétés électroniques et magnétiques inusuelles. En conséquence, ils peuvent être réalisés sous forme de films minces pour des applications de spintronique.

Dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux adéquats pour la spintronique, NiVS_n, FeVS_n, RbCrSb et RbCrAs semblent particulièrement prometteurs. C'est dans cette optique, qu'on fait appel à la simulation pour analyser leurs propriétés physiques, en utilisant la méthode FP-LAPW. Le calcul théorique est un outil puissant car il permet la simulation de plusieurs composés afin de sélectionner les plus performants pour la synthèse expérimentale.

IV.3 Présentation des matériaux : rappels cristallographiques

Les alliages demi-Heusler NiVS_n, FeVS_n, RbCrSb et RbCrAs sont des composés intermétalliques ternaires avec la stœchiométrie 1:1:1. D'un point de vue structurel, ils se cristallisent dans une maille cubique non centrosymétrique $C1_b$ avec un groupe spatial correspond à $F\bar{4}3m$ n° 216, décrite par $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [16, 17]. Ce type de structure comporte trois sous-réseaux cubiques interpénétrés à faces centrées (FCC), occupés par les atomes X (Ni, Fe, Rb), Y (V, Cr) et Z (Sn, Sb, As), respectivement. Chaque atome est situé sur l'un des treillis selon les positions de Wyckoff 4a (0 ; 0 ; 0), 4b (0,5 ; 0,5 ; 0,5) et 4c (0,25 ; 0,25 ; 0,25).

Cependant, pour une raison de symétrie, trois combinaisons atomiques sont possibles par des arrangements non équivalents à savoir : Type 1 (4c ; 4b ; 4a), Type 2 (4b ; 4a ; 4c) et Type 3 (4a ; 4c ; 4b). Les positions de Wyckoff dans les trois types sont illustrées dans le tableau (IV. 1). Les éléments positionnés en 4a et 4c sans 4b forment un sous-réseau de type zinc-blende (ZnS), tandis que ceux occupant les positions 4a et 4b sans 4c construisent sous-réseau de type rock-salt (NaCl); par conséquent, la structure des demi-Heusler est dérivée de la combinaison de sous-structures de type rock salt et zinc-blende.

Tableau IV. 1: Positions de Wyckoff dans les trois arrangements atomiques possibles (type 1, type 2 et type 3).

Type/atom	X (Ni, Fe, Rb)	Y (V, Cr)	Z (Sn, Sb, As)
Type 1	(0.25, 0.25, 0.25)	(0.5, 0.5, 0.5)	(0, 0, 0)
Type 2	(0.5, 0.5, 0.5)	(0, 0, 0)	(0.25, 0.25, 0.25)
Type 3	(0, 0, 0)	(0.25, 0.25, 0.25)	(0.5, 0.5, 0.5)

Pour une meilleure illustration, le programme de visualisation de structures cristallines et moléculaires Xcrysden ^[18] permet d'afficher en 3D la construction cristallographique du système étudié pour chaque type de phases tel que présenté dans la figure (IV. 1).

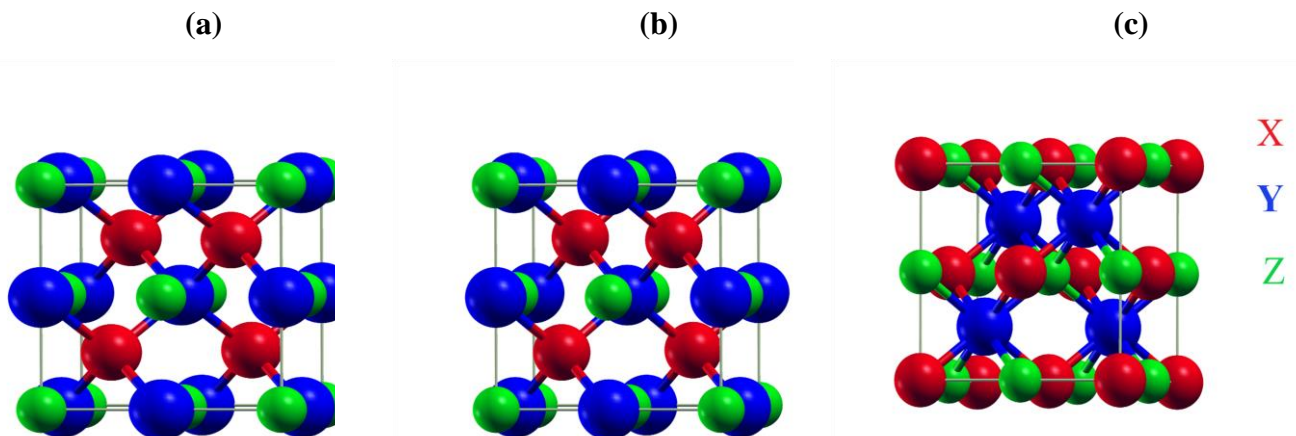


Figure IV. 1: Structures cristallines du demi-Heusler XYZ (NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs) dans les trois arrangements atomiques: (a) Type 1, (b) Type 2 et (c) Type 3.

IV.4 Détails de calculs

Ce travail de thèse porte sur une étude théorique des nanostructures ferromagnétiques demi-métalliques de la famille demi-Heusler dont les matériaux leader sont respectivement le NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs par des méthodes ab-initio. Ce sont actuellement les méthodes les plus utilisés dans le domaine de la chimie computationnelle. Ces techniques, également appelées techniques du premier principe, ne font appel à aucun paramètre empirique et se basent seulement sur les lois de la mécanique quantique.

Le calcul des différentes propriétés a été exécuté en employant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (FP-LAPW) [19], dans le cadre de la théorie fonctionnelle de densité (DFT), implémentée dans le code de calcul WIEN2K [20]. Le potentiel d'échange et de corrélation a été estimé par l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) développée par Perdew, Burke et Ernzerhof [21]. Pour une meilleure description des propriétés électroniques et magnétiques, l'approche de Tran et Blaha (mBJ) [22] a été également adoptée. Au sein des structures ayant des électrons d fortement corrélés, la GGA seule ne suffit pas pour traiter correctement les effets de l'interaction coulombienne de répulsion, ce qui conduit à une prédiction erronée des propriétés électroniques du système. Dans notre cas il convient d'inclure le terme Hubbard [23] au potentiel effectif des atomes Ni, V, Fe et Cr ; on parle alors de GGA+ U et mBJ-GGA+ U . Il existe différentes formes pour incorporer ce terme dans le formalisme DFT, toutes conduisant à des résultats similaires. Parmi celles-ci, l'approche décrite par Dudarev et al. [24] utilise un potentiel de Hubbard effectif, noté U_{eff} qui est la différence entre deux termes : la répulsion de Coulomb U et l'échange de règles de Hund J ($U_{eff} = U - J$). Les valeurs de U_{eff} utilisées dans notre étude pour les états $3d$ des espèces métalliques Ni, V, Fe et Cr sont 2.97 eV [25], 2.54 eV [26], 6.80 eV [27] et 2.59 eV [12], respectivement. Afin d'assurer la stabilité mécanique des matériaux cités, les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} ont été calculés via la méthode de Thomas Charpin [28]. A partir de ces constantes C_{ij} , il est possible de déterminer d'autres paramètres mécaniques, tel que le module de cisaillement G , le module de Young E , le coefficient de Poisson ν , et le coefficient d'anisotropie A . La stabilité dynamique des solides cristallins a été évaluée en étudiant leurs propriétés vibrationnelles. Pour cela, nous avons calculé les fréquences des phonons en utilisant le code Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [29] et le programme phonopy [30, 31]. Les calculs auto-cohérents sont lancés avec des paramètres d'entrée qui garantissent un bon compromis entre la précision et le temps de calcul. Nous avons utilisé un maillage (mesh) de $15 \times 15 \times 15$ correspondant à 3400 k-points dans l'intégration de la zone de Brillouin, ce qui s'avère suffisant pour atteindre la convergence. Dans

la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en sphères Muffin-tin (MT) et la région interstitielle localisée entre les sphères. Les rayons des sphères Muffin-tin (R_{MT}) en u.a pour chaque élément utilisé sont regroupés dans le tableau (IV.2). Afin d'éviter le recouvrement de ces sphères, Le paramètre de coupure (cutoff) des ondes planes a été pris égal à $R_{MT} * K_{max} = 8$, où R_{MT} est la plus petite valeur du rayon de la sphère du muffin-tin et K_{max} indique le vecteur le plus grand de l'expansion de l'onde plane. La fonction d'onde à l'intérieur des sphères muffin-tin a été étendue jusqu'au moment angulaire $l_{max} = 10$. La densité de charge de Fourier maximale G_{max} a été fixée à 14. La séparation des états de valence et de noyau décrite par l'énergie de coupure a été maintenue à 6Ry. Le processus des itérations auto-cohérent converge lorsque l'énergie totale du système atteint 10^{-5} Ry par unité de formule.

Tableau IV. 2: Les rayons des sphères Muffin-tin (R_{MT}) en u.a pour chaque élément.

Alliage	R_{MT}
NiVSn	2.22/2.17/2.22
FeVSn	2.23/2.18/2.23
RbCrSb	2.5/2.5/2.5
RbCrAs	2.5/2.5/2.5

IV.5 Propriétés structurales

La prédiction de la structure cristalline est la clé de la découverte computationnelle des matériaux, car elle permet de visualiser leur géométrie microscopique et fournit également des indications sur la stabilité relative des différentes structures et l'existence ou non de transitions entre elles. Dans cette section nous nous sommes intéressés à étudier les propriétés structurales de nos alliages XVSn (avec X =Ni, Fe) et RbCrZ (avec Z= Sb, As) dans les différentes phases (1, 2 et 3) pour trois ordres magnétiques : ferromagnétique (FM), non-magnetic (NM) et anti-ferromagnétique (AFM).

IV.5.1 Optimisation géométrique

L'optimisation de la géométrie consiste à déterminer un ensemble de paramètres structuraux tels que les paramètres du réseau a_0 , module de compression B , sa dérivée B' , volume d'équilibre V_0 et l'énergie totale minimale E_{tot} . Dans le cadre de la GGA-PBE, nous avons optimisé la structure la plus stable de chaque matériau par la minimisation de l'énergie

total du système en fonction du volume de la maille élémentaire. La relation entre ces deux paramètres est décrite par l'équation d'état de Birch-Murnaghan [32]:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'_0(B'_0 - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'_0} (V - V_0) \quad (\text{IV.1})$$

Dans cette expression, les termes E_0 et V_0 sont respectivement l'énergie totale et le volume à l'état fondamental. B_0 désigne le module de compressibilité (bulk modulus ou module de rigidité) et B'_0 sa dérivée par rapport à la pression d'équilibre.

Le module de compression B est évalué au minimum de la courbe $E = f(V)$ par la formule suivante :

$$B = \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV.2})$$

Cette caractéristique nous permet de quantifier la déformation d'un cristal sous l'effet d'une compression uniforme. La croissance de cette valeur est proportionnellement liée à la rigidité du matériau. Plus elle est grande, plus le matériau est dur et résiste à la déformation.

La pression qu'il faut exercer sur un solide pour atteindre tels volumes correspond à la dérivée de l'énergie totale par rapport au volume comme suit :

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right) \quad (\text{IV.3})$$

Dans les figures **(IV. 2 (a-d), IV. 3 (a-d), IV. 4(a-d), IV. 5(a-d))**, nous présentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les trois types 1, 2 et 3 des trois configurations magnétiques ; ferromagnétique (FM), non magnétiques (NM) et anti-ferromagnétique (AFM), pour nos quatre alliages NiVSn, FeVSn, RbCrSb, et RbCrAs, respectivement, à température et pression nulle ($T = 0$ K, $P = 0$ GPa).

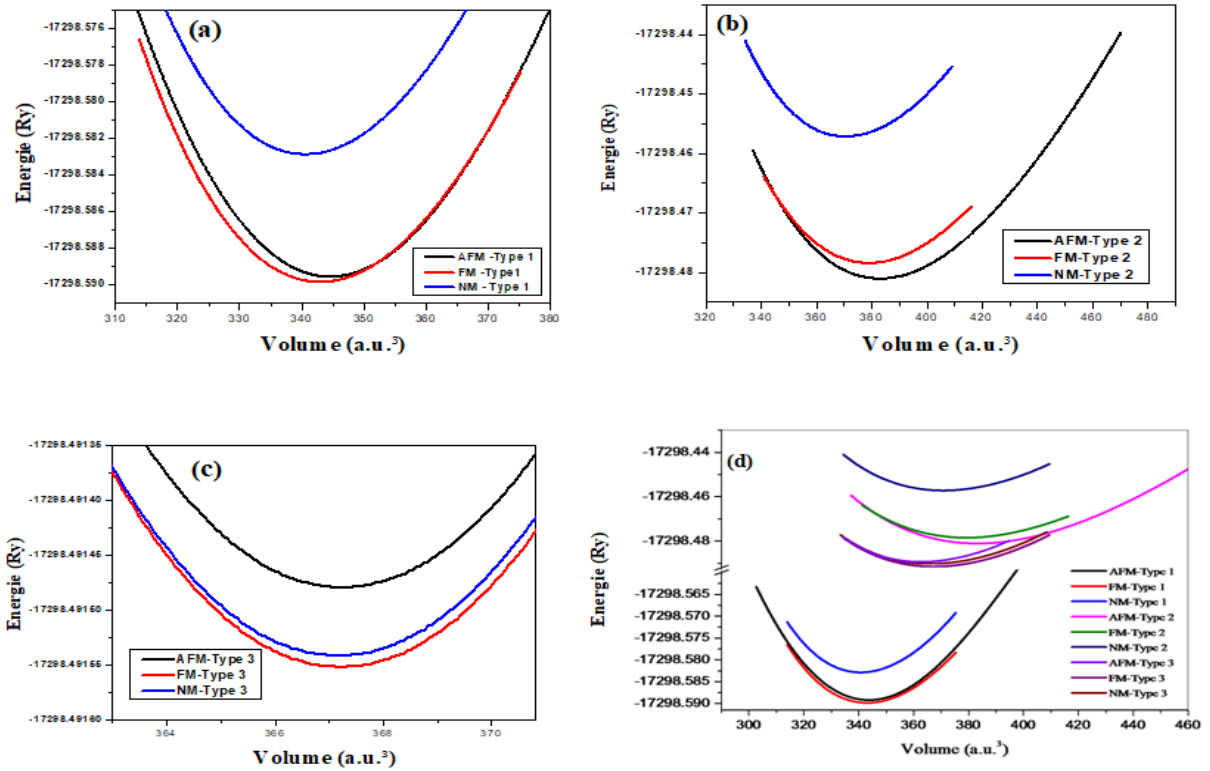


Figure IV. 2: L'évolution de l'énergie totale en fonction du volume d'une maille unitaire de NiVSn dans les différentes configurations.

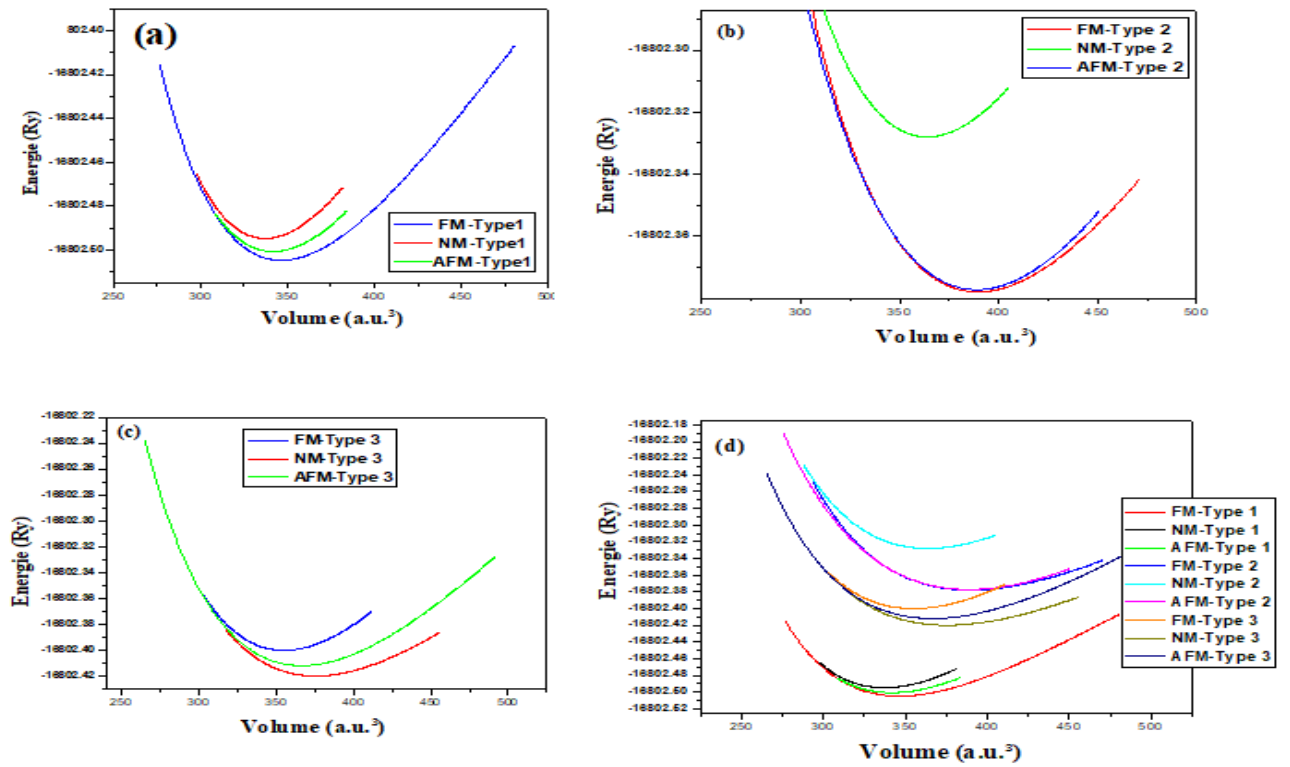


Figure IV. 3: L'évolution de l'énergie totale en fonction du volume d'une maille unitaire de FeVSn dans les différentes configurations.

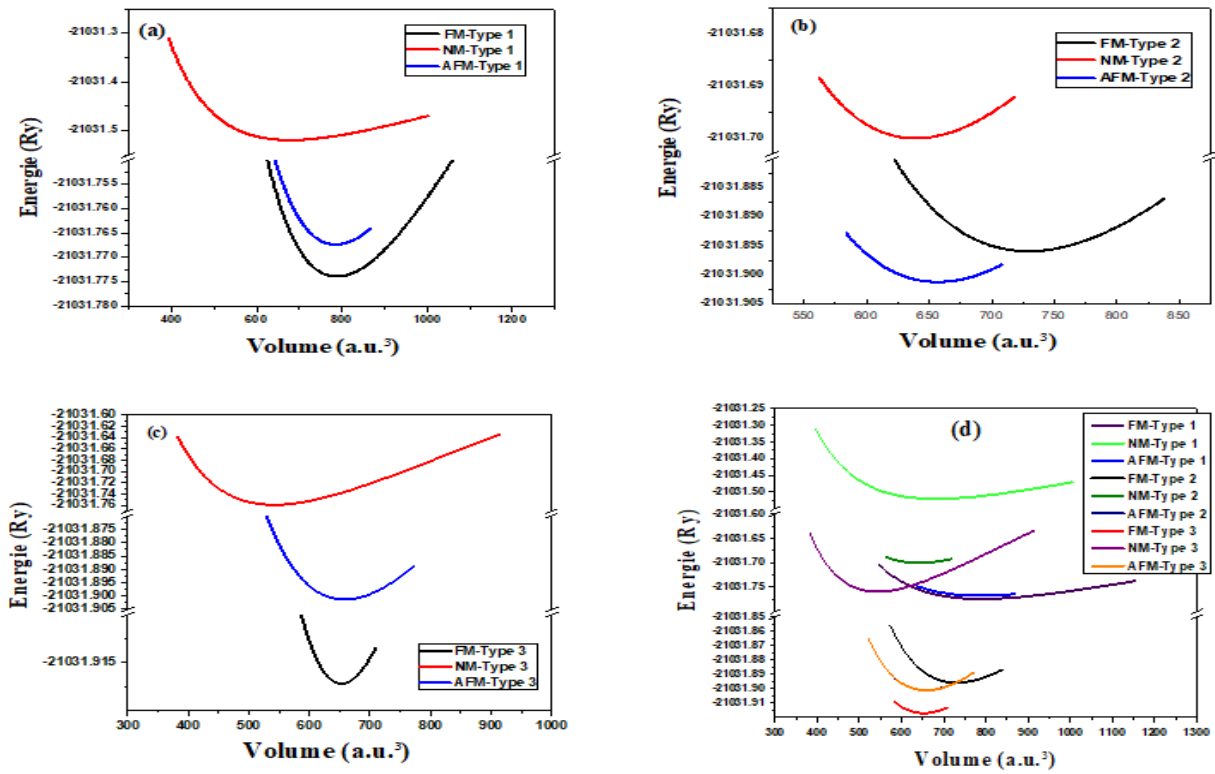


Figure IV. 4: L'évolution de l'énergie totale en fonction du volume d'une maille unitaire de RbCrSb dans les différentes configurations.

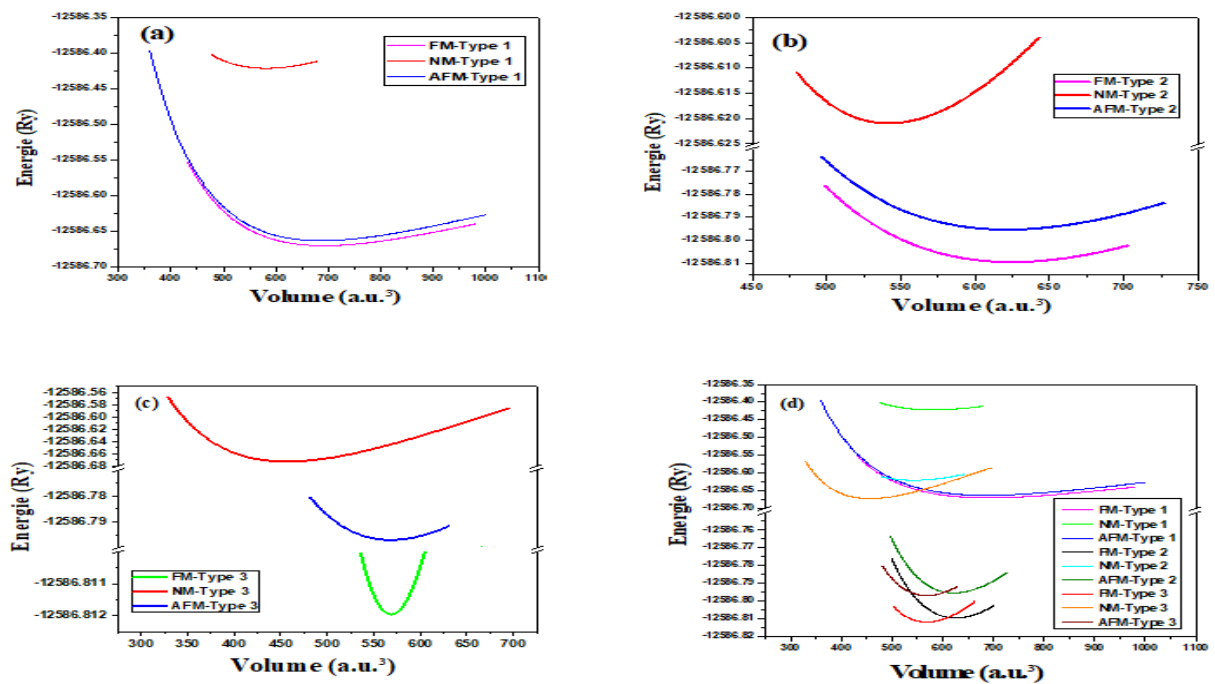


Figure IV. 5: L'évolution de l'énergie totale en fonction du volume d'une maille unitaire de RbCrAs dans les différentes configurations.

En comparant les courbes d'optimisation, il est bien clair que la phase FM-type 1 est la plus stable pour les deux matériaux NiVSn et FeVSn car quel que soit le volume, l'énergie correspondante est la plus basse. D'autre part, la phase FM-type 3 est la plus faible en énergie pour RbCrSb et RbCrAs. Il s'agit donc de la structure fondamentale, sous laquelle ces derniers préfèrent cristalliser à température ambiante. Tous nos matériaux sont magnétiques, ce qui s'explique par la présence de métaux de transition. Les structures les plus favorables énergétiquement sont illustrées dans la figure (IV. 6).

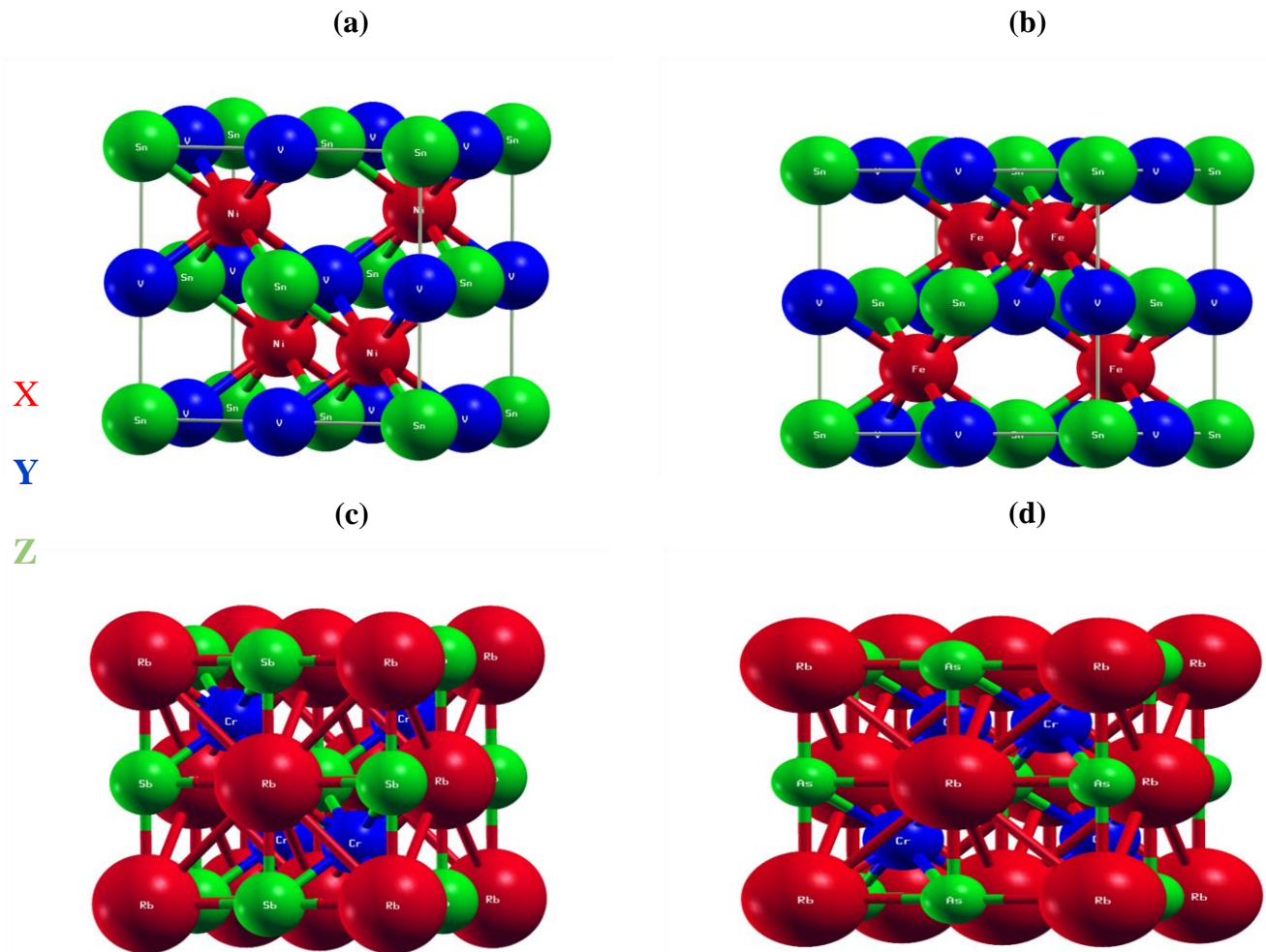


Figure IV. 6: Mailles cristallines des structures les plus stables : Type 1 FM pour (a) NiVSn, (b) FeVSn, et Type 3 FM pour (c) RbCrSb, et (d) RbCrAs.

Pour chaque configuration donnée, nous avons optimisé les différents paramètres structuraux, en imposant un volume d'équilibre V_0 , qui correspond au minimum de la courbe $E = f(V)$ tracée précédemment. L'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau (IV. 3).

Tableau IV. 3: Valeurs du paramètre de maille a_0 , module de compression B , sa dérivée B' , volume d'équilibre V_0 et l'énergie totale minimale E_{tot} , calculées par la GGA-PBE dans les différentes phases de nos composés NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs..

Matériau	Type	Approche	phase	$a_0(\text{Å})$	B (GPa)	B'	$V_0(a.u.)^3$	$E_{\text{tot}}(\text{Ry})$
NiVSn	Type 1	GGA-PBE	FM	5.880	132.830	4.864	343.815	-17298.589849
			NM	5.867	137.588	4.800	341.233	-17298.582896
			AFM	7.008	129.236	3.949	344.631	-17298.589548
	Type 2		FM	6.081	92.713	4.498	380.685	-17298.478483
			NM	6.035	107.145	5.319	370.328	-17298.457231
			AFM	7.262	90.605	4.750	382.546	-17298.481053
	Type 3		FM	6.016	107.629	4.935	367.006	-17298.491589
			NM	6.016	107.302	4.899	367.139	-17298.491586
			AFM	7.161	90.605	4.750	367.423	-17298.491515
			Autre cal.		5.87 ^[33]	-	-	-
FeVSn	Type1		FM	5.900	114.320	4.966	346.541	-16802.504782
			NM	5.846	147.733	4.855	337.203	-16802.494798
			AFM	6.991	130.391	4.816	341.799	-16802.500767
	Type2		FM	6.131	90.954	4.930	388.959	-16802.376778
			NM	5.998	122.533	4.209	364.058	-16802.328441
			AFM	7.291	108.625	3.023	387.661	-16802.500767
	Tpe3		FM	6.060	84.536	4.877	375.584	-16802.419924
			NM	5.947	125.301	4.337	354.953	-16802.400081
			AFM	7.157	100.375	4.584	366.605	-16802.411971
			Autre cal.		5.90 ^[34]	-	-	-
RbCrSb	Type1		FM	7.765	13.396	4.815	789.903	-21031.774027
			NM	7.391	19.396	4.410	681.153	-21031.520735
			AFM	9.233	13.828	4.432	787.173	-21031.767448
	Type2		FM	7.564	21.781	4.802	730.256	-21031.896008
			NM	7.238	29.883	4.245	639.887	-21031.700132
			AFM	8.775	25.334	3.713	675.720	-21031.767235
	Type3		FM	7.287	26.030	4.222	652.837	-21031.917213
			NM	6.846	39.011	4.735	541.517	-21031.759320
			AFM	8.697	24.733	4.342	658.837	-21031.901300
			Autre cal.		7.26 ^[35,36]	-	-	-
RbCrAs	Type1		FM	7.428	14.471	4.178	691.455	-12586.670441
			NM	7.009	22.479	3.524	581.129	-12586.421541
			AFM	8.822	15.159	4.601	686.755	-12586.663420
	Type2		FM	7.287	26.030	4.222	625.308	-12586.809685
			NM	6.850	34.951	3.808	542.327	-12586.620994
			AFM	8.536	25.304	4.298	622.173	-12586.795533
	Type3		FM	6.959	27.644	3.721	568.600	-12586.811959
			NM	6.468	46.080	4.751	456.678	-12586.672281
			AFM	8.283	27.552	4.137	568.432	-12586.796965
			Autre cal.		6.92 ^[35,36]	-	-	-

Il est à noter que nos résultats calculés sont en excellent accord avec les références théoriques mentionnées [33-36]. Ce qui signifie la fiabilité des méthodes de calcul utilisées et à partir de ces structures optimisées, nous pouvons par la suite accéder à d'autres propriétés physiques (électroniques, élastiques, magnétiques, ...) des alliages demi-Heusler étudiés.

IV.5.2 Energie de formation et cohésion

Comme cette recherche est une étude prédictive, il est à présent nécessaire de s'assurer de la stabilité thermodynamique de nos composés et de vérifier la possibilité de leur réalisation expérimentale. Dans cette optique, nous avons calculé les énergies de formation E_f et de cohésion E_{coh} .

En général, une énergie de formation négative E_f signifie que la formation d'un matériau est favorable, tandis qu'une énergie de formation positive implique que la formation ne sera pas possible. E_f Correspond à la différence entre l'énergie totale E_{tot} et l'addition de toutes les énergies pures des éléments constitutifs dans leurs états massifs selon la relation suivante [37] :

$$E_f = E_{tot}^{XYZ} - (E_{bulk}^X + E_{bulk}^Y + E_{bulk}^Z) \quad (IV.4)$$

Où : E_{tot}^{XYZ} est l'énergie totale du composé à l'équilibre, calculée par rapport à a_0 , E_{bulk}^X , E_{bulk}^Y et E_{bulk}^Z sont les énergies totales des constituants atomiques dans la structure globale.

L'énergie de cohésion E_{coh} joue un rôle vital en physique du solide, notamment dans la construction de structures. Elle est définie comme l'énergie nécessaire pour dissocier le solide en ses constituants. En effet, une valeur négative de E_{coh} garantit la stabilité du matériau même sous effet de fortes charges externes, alors si elle est positive, le matériau n'est pas stable. E_{coh} peut être déterminé par la différence entre l'énergie totale de l'état fondamentale et l'énergie d'un nombre d'atomes, éloignés les uns des autres. Pour cela nous avons appliqué l'expression ci-après [38] :

$$E_{coh} = E_{tot}^{XYZ} - (E_{iso}^X + E_{iso}^Y + E_{iso}^Z) \quad (IV.5)$$

Dans cette formule, E_{iso}^X , E_{iso}^Y et E_{iso}^Z sont les énergies totales des atomes isolés.

Les résultats numériques relatifs aux E_f et E_c sont répertoriés dans le tableau (IV.4). Nous remarquons que les énergies calculées pour nos composés prennent des valeurs négatives, ce qui indique leur stabilité thermodynamique, et confirme qu'ils peuvent être facilement synthétisés expérimentalement.

Tableau IV. 4: Calcul des énergies de formation E_f et de cohésion E_{coh} .

Matériau	E_f (Ry)		E_{coh} (Ry)
	Notre Cal	Autre Cal.	Notre Cal.
NiVSn	-0.0786	-0.0790 [33]	-1.2275
FeVSn	-0.3901	-	-1.2539
RbCrSb	-0.2421	-	-0.7666
RbCrAs	-0.2395	-	-0.7801

D'après le tableau ci-dessus, la valeur E_f calculée pour le NiVSn est cohérente avec celle trouvée dans le travail de J.Ma [33]. Pour les autres matériaux, à notre connaissance, aucune valeur expérimentale ou théorique n'est publiée dans la littérature, ce qui nous amène à considérer nos résultats comme des critères de comparaison pour de futures recherches.

IV.6 Propriétés électroniques

L'étude des propriétés électroniques vise à préciser le caractère isolant, semi-conducteur, métallique ou encore demi-métallique d'un solide ainsi que la nature des phénomènes d'interactions chimiques liant les différents atomes qui le constituent. Cette étude nous permettra de mieux comprendre la plupart des propriétés physiques à l'échelle macroscopique car celles-ci sont fortement liées à la structure électronique. Les propriétés électroniques des matériaux étudiés peuvent être analysées à l'aide du calcul de la structure de bande et de la densité d'état électronique (DOS).

IV.6.1 Structure de bandes d'énergie

La théorie des bandes est une modélisation quantique en physique des solides, qui détermine les valeurs d'énergie possibles E en fonction des vecteurs d'onde k des électrons au sein d'un cristal massif. La structure de bande résulte de l'hybridation des niveaux individuels des atomes. On distingue les bandes d'énergie permises : la bande de valence et la bande de conduction formées respectivement par les orbitales liantes et antiliantes. Entre ces deux bandes se trouve un intervalle d'énergie dont la largeur de l'ordre de l'électron-volt, dit gap E_g . La valeur énergétique du gap varie d'un matériau à l'autre et se définit par la différence entre l'énergie de l'état le plus bas de la bande de conduction et l'énergie de l'état le plus haut de la bande de valence. Les bandes d'énergie sont représentées dans l'espace réciproque où seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont considérées. Cette zone correspond au volume minimal de cet espace, définie par la maille primitive de Wigner-Seitz présenté dans la figure (IV.7), caractérisée par des lignes de haute symétrie : Δ ,

A , Σ et des points de haute symétrie : Γ , L , U , X , W , K [39]. Selon la position des bandes permises par rapport au niveau de Fermi, il est possible de classer les cristaux en matériaux isolants, semi-conducteurs, conducteurs ou encore demi-métaux.

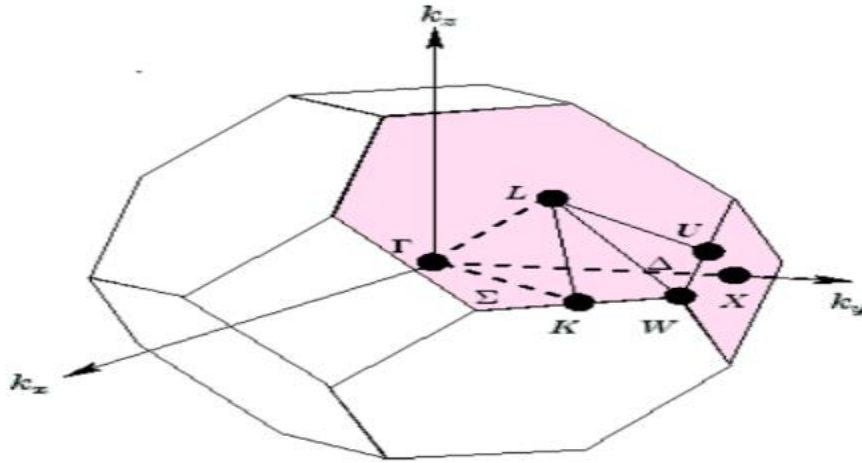


Figure IV. 7: Première zone de Brillouin avec les types de k-vecteurs pour un réseau cubique à faces centrées (cfc) [39].

Afin de caractériser la structure de bandes pour nos composés demi-Heusler $XVSn$ (avec $X = Ni, Fe$) et $RbCrZ$ (avec $Z = Sb, As$), la dispersion de l'énergie électronique le long de la direction de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (BZ) irréductible est calculée en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE. Les fonctionnelles GGA s'avèrent très efficaces pour le calcul des propriétés structurales. En revanche, elles sont incapables de décrire correctement les propriétés électroniques lorsque le système contient des états d fortement corrélés, ce qui est le cas des matériaux étudiés. Il est donc nécessaire d'utiliser la correction dite PBE-GGA+U, qui respect le fort effet d'autocorrélation des électrons. Le problème majeur de la GGA-PBE et la PBE-GGA+U est la sous estimations de l'énergie du gap E_g [40, 41]. Pour compenser cette erreur, la solution est d'employer une version modifiée du potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson ; TB-mBJ. Ceci permet de reproduire de manière précise un gap énergétique proche à celui obtenu expérimentalement, comme rapporté dans plusieurs études [42, 43]. Pour une meilleure description de la structure électronique, nous avons appliqué l'approche correctrice TB-mBJ combinée avec GGA-PBE et PBE-GGA+U.

IV.6.1.1 Structures de bandes des alliages $XVSn$ (avec $X = Ni, Fe$)

Nos alliages $XVSn$ (avec $X = Ni, Fe$) sont ferromagnétiques de type 1. A partir des paramètres cristallins optimisés, nous avons donc calculé la structure de bande pour chaque

polarisation de spin, majoritaire (spin-up \uparrow) et minoritaire (spin-down \downarrow) aux conditions ambiantes.

Les résultats des calculs de la structure de bande du NiVSn et du FeVSn effectués à la fois par GGA-PBE, mBJ-GGA, PBE-GGA+U et mBJ-GGA+U sont représentées dans les figures (IV. 8 (A)), et (IV. 8 (B)), respectivement. Le niveau de Fermi (E_F) est pris comme origine des énergies fixé à zéro et indiqué par des tirets horizontaux rouges.

Par une analyse visuelle rapide des figures (IV. 8 (A, B)), nous observons que les structures de bandes de deux composés ne présentent pas le même profil. D'après les structures de bandes du composé ternaire NiVSn (Figure IV. 8 (A: a1-a2)) calculées par GGA-PBE et mBJ-GGA, les états de spin majoritaires montrent des intersections avec le niveau de Fermi, tandis que les états de spin minoritaires décrivent clairement une bande interdite. Cette bande possède un gap indirect d'environ 0.476 eV et 0.503 eV pour GGA-PBE et mBJ-GGA, respectivement, qui se produit entre le maximum de la bande de valence (VBM) situé au point Γ et le minimum de la bande de conduction (CBM) au point X . Par conséquent, le demi-Heusler NiVSn se comporte comme un conducteur électrique vis-à-vis les électrons du spin-up et comme un semi-conducteur pour les électrons de spin-down, ce qui traduit bien son caractère demi-métallique. Cette demi-métallicité conduit à une forte polarisation ($P=100\%$) au niveau de Fermi.

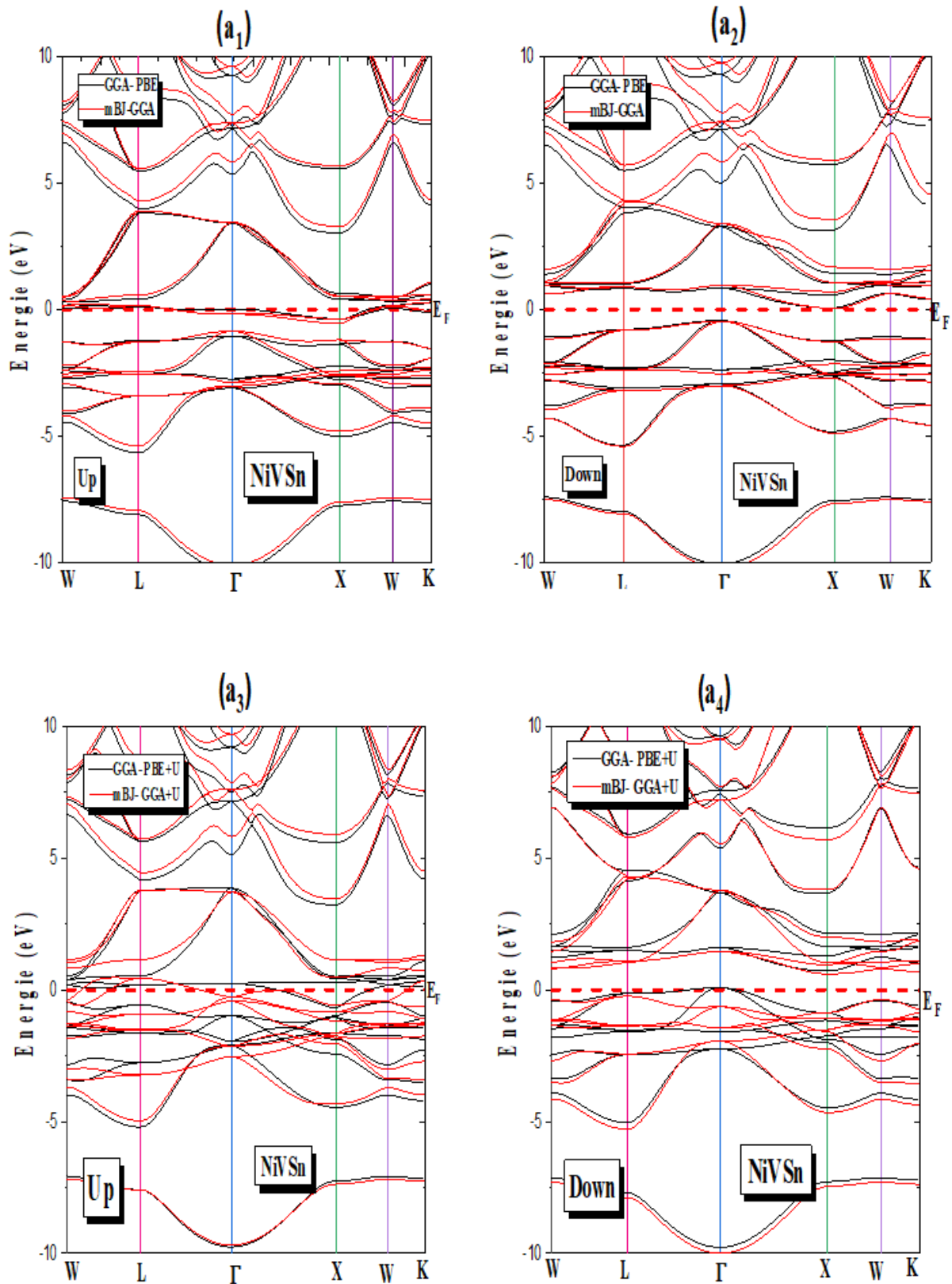


Figure IV. 8 (A): Structure de bandes au sein de la phase FM- type 1 du NiVSn calculée par les approximations GGA-PBE, mBJ-GGA, PBE-GGA+U et mBJ-GGA+U pour (a₁, a₃) spin-up \uparrow et (a₂, a₄) spin-down.

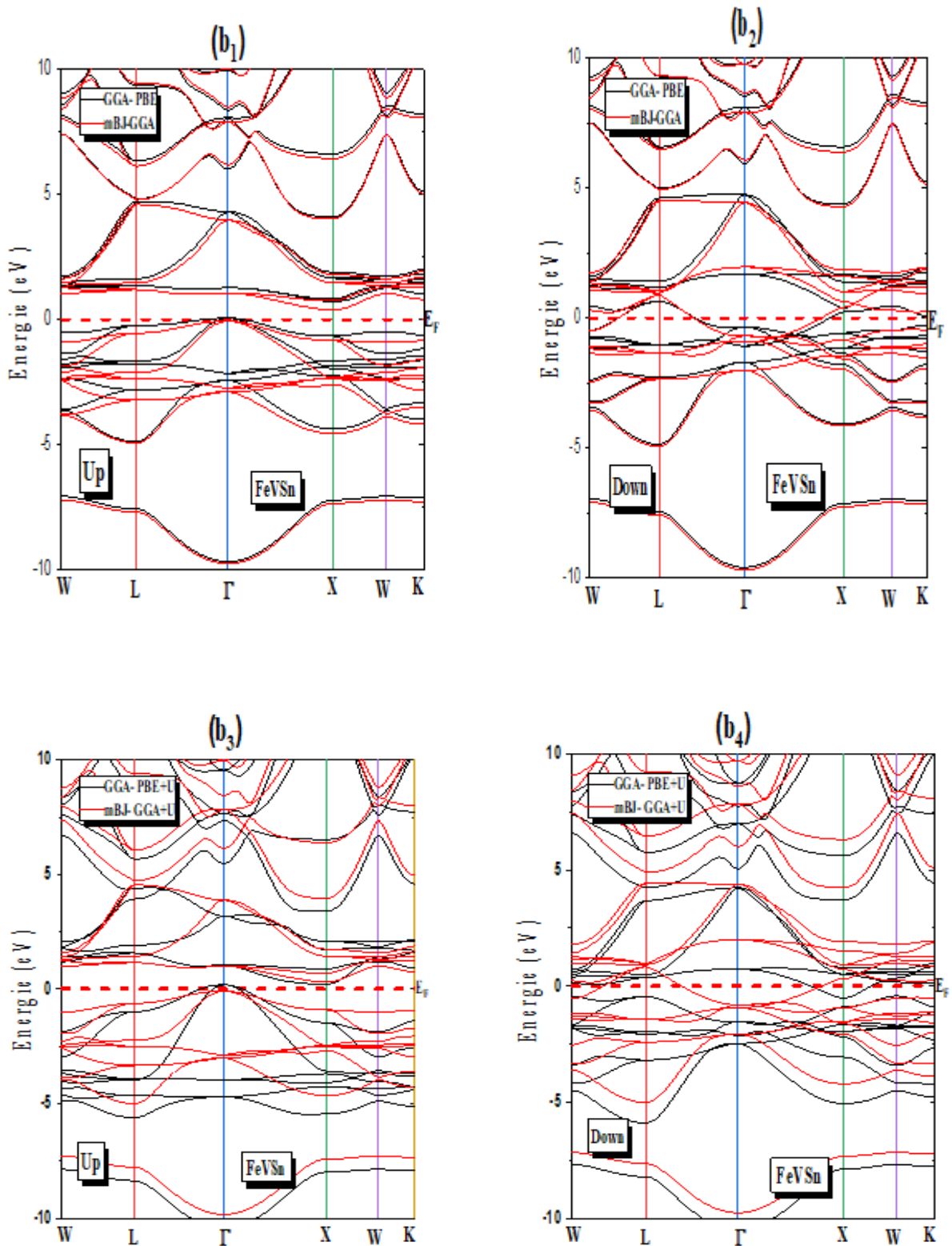


Figure IV. 8 (B): Structure de bandes au sein de la phase FM- type 1 du FeVSn calculée par les approximations GGA-PBE, mBJ-GGA, PBE-GGA+U et mBJ-GGA+U pour (b₁, b₃) spin-up↑ et (b₂, b₄) spin-down.

Par la méthode PBE-GGA+U, les résultats obtenus pour NiVSn sont illustrés dans la figure IV.8 (A : a3-a4 (bandes d'énergie de couleur noire)). L'inclusion de U dans l'expression du potentiel d'échange-corrélation du système a provoqué un éclatement de bandes. Par rapport aux résultats obtenus par la PBE-GGA et mBJ-GGA, nous observons ici que la bande de conduction recule de quelques meV tandis que la bande de valence se rapproche du niveau de Fermi. Le matériau passe de l'état demi-métal ferromagnétique (DMF) à l'état surnommé presque demi-métal ferromagnétique (PDMF) car quelques états énergétiques de la bande de valence dépassent très faiblement le niveau de Fermi. Le matériau se retrouve avec un pseudo gap de 0.723 eV. Dans ce cas précis, l'utilisation de mBJ-GGA+U est donc essentielle pour corriger cette erreur. Le potentiel mBJ a pour effet d'ouvrir ou de rétrécir l'écart lorsqu'il est sousestimé ou surestimé. Selon la figure IV.8 (A : a3-a4 (bandes d'énergie de couleur rouge)), nous remarquons que la bande de valence est décalée vers le bas, et la largeur de la bande interdite est étendue à une valeur de 0,850 eV. Le NiVSn désormais maintenant un pur demi-métal. Nous signalons également la création d'un gap demi-métallique (spin flip gap) noté E_{HM} suivant la direction ($\Gamma \rightarrow X$) de valeur 0.237 eV, qui correspond au minimum entre l'énergie la plus basse des spins majoritaires (minoritaires) des bandes de conduction par rapport au niveau de Fermi, et les valeurs absolues de l'énergie la plus élevée des bandes de valence des spins minoritaires (majoritaires) [44, 45]. Le potentiel TB-mBJ associé à l'approximation PBE-GGA+U a permis de reproduire correctement la nature demi-métallique du matériau étudié NiVSn.

Dans ce paragraphe, nous allons discuter le comportement du composé FeVSn pour lequel nous avons utilisé les différentes approximations. En commençant par la GGA-PBE et à partir de la Figure IV.8 (B : (b1-b2)), il est assez clair que dans la bande de spin majoritaire, le sommet de la bande de valence au point Γ touche le niveau de Fermi. Cependant, nous remarquons un chevauchement entre les deux bandes permises pour l'état de spin minoritaire. Dans ce cas, nous pouvons dire que le matériau FeVSn identifie une fausse demi-métallicité. Cette propriété pourrait être facilement détruite par une excitation thermique. Après avoir utilisé mBJ-GGA, les niveaux d'énergie dans l'état de spin minoritaire montrent les mêmes tendances. En revanche, un changement se marque dans l'état de spin majoritaire où les électrons font apparaître un gap centré autour du niveau de Fermi ($\Gamma \rightarrow X$). Ce comportement défend la caractéristique demi-métallique du matériau. Le composé FeVSn avait un pseudo gap de valeur 0.654 eV dans la méthode PBE-GGA, et se retrouve avec un véritable gap d'environ 0.447 eV

dans la méthode mBJ-GGA, c'est-à-dire la transition d'un matériau presque demi-métallique à un matériau demi-métallique.

Dans la méthode PBE-GGA+U (**Voir figure IV. 8 (B: b3-b4)**), la présence du coefficient de Hubbard a entraîné un déplacement du niveau de Fermi vers le centre de la bande interdite. L'absence du gap dans les deux orientations de spin indique le caractère métallique du matériau. Ceci ne constitue pas une surprise partant du fait que l'approximation GGA+U génère encore quelques erreurs significatives notamment lors du calcul du gap énergétique. L'intégration de la fonction TB-mBJ dans le cadre de la PBE-GGA+U a permis d'ouvrir le gap entre les états occupés et inoccupés. Le matériau FeVSn se retrouve avec un gap indirect ($\Gamma \rightarrow X$) de 0.409 eV dans la bande de spin majoritaire, ce qui confirme son comportement demi-métallique.

IV.6.1.2 Structures de bandes des alliages RbCrZ (avec Z= Sb, As)

Les calculs de la structure de bande du NiVSn et du FeVSn réalisés par GGA-PBE, mBJ-GGA, PBE-GGA+U et mBJ-GGA+U sont présentés dans les figures (**IV. 9 (A)**) et (**IV. 9 (B)**), respectivement.

A première vue de Figures (**IV. 9 (A, B)**), nous avons remarqué que les alliages RbCrSb et RbCrAs présentent des structures de bandes d'apparence pratiquement identique, c'est pourquoi nous allons discuter leur comportement simultanément. D'après les figures présentées ci-haut, la structure de bande des électrons majoritaires exprime un effet métallique car la bande de conduction se croise avec la bande de valence, alors que ces dernières sont séparées par un gap indirect ($\Gamma \rightarrow X$) profond dans les états de spin minoritaires. Le comportement des matériaux vis-à-vis des électrons de spin-up et de spin-down convertit leur caractère demi-métallique. En plus d'un gap fondamental, nous observons également la présence d'un gap demi-métallique, ce qui confirme la demi-métallicité dans RbCrSb et RbCrAs.

Le gap calculé est d'environ 1.510 (2.252) eV pour RbCrSb et 1.763 (2.668) eV pour RbCrAs en utilisant GGA-PBE (mBJ-GGA) respectivement. On remarque que la largeur de la bande interdite augmente avec l'approximation mBJ-GGA. Ceci ne constitue pas une surprise partant du fait que la fonction TB-mBJ corrige la valeur du gap.

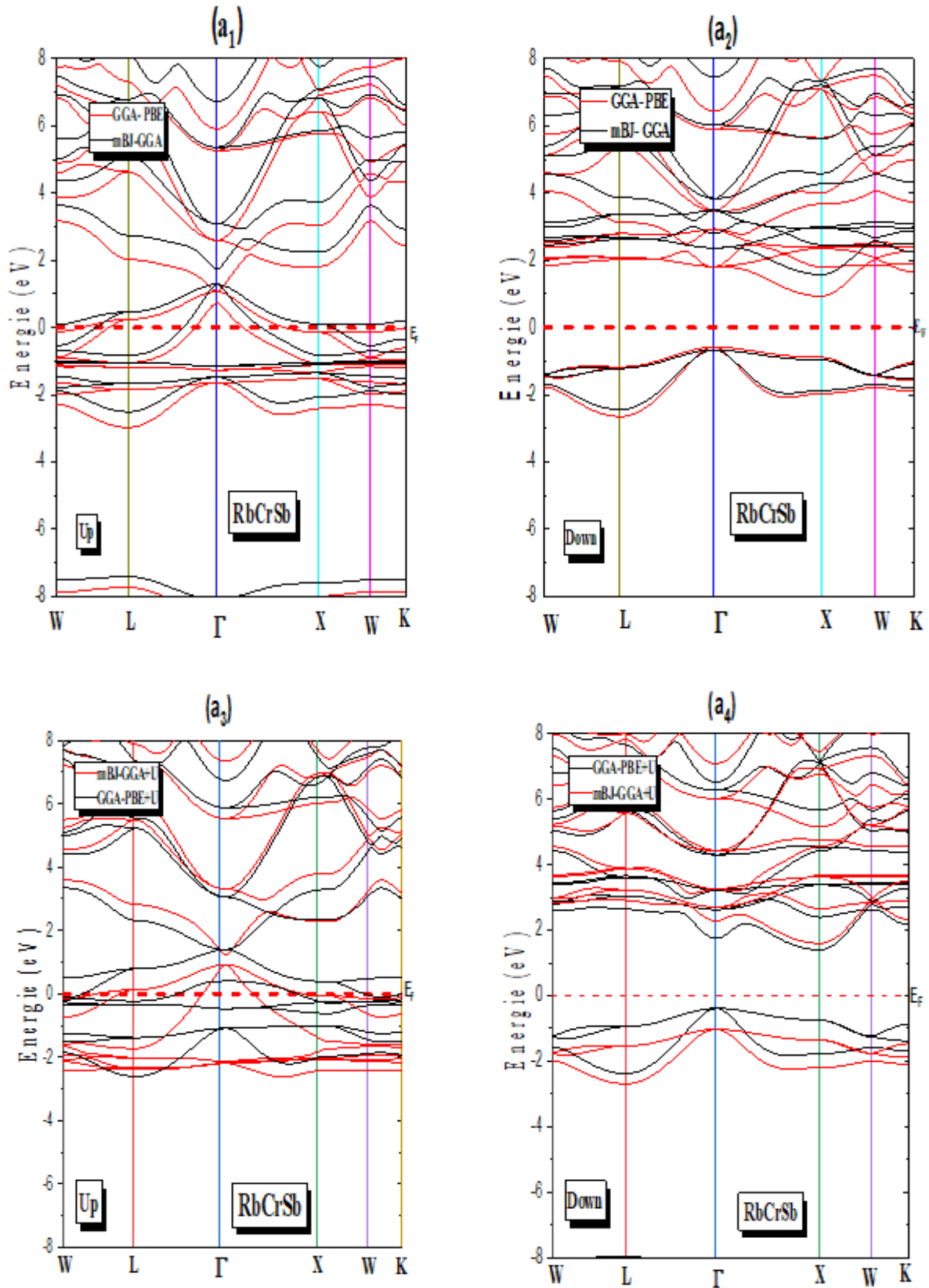


Figure IV. 9 (A): Structure de bandes au sein de la phase FM-type 3 du RbCrSb calculée par les approximations GGA-PBE, mBJ-GGA, PBE-GGA+U et mBJ-GGA+U pour (a₁, a₃) spin-up↑ et (a₂, a₄) spin-down↓.

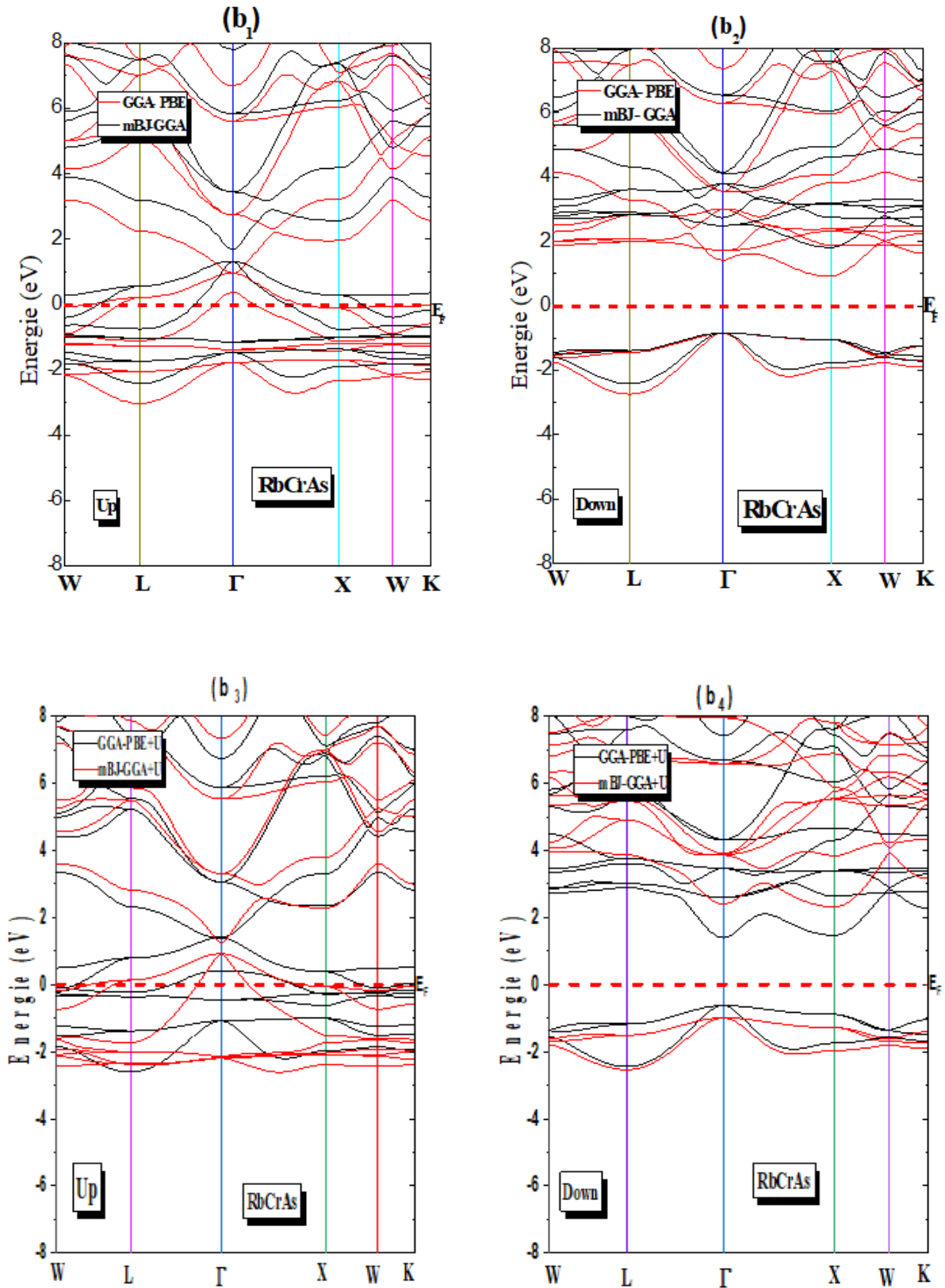


Figure IV. 9 (B) : Structure de bandes au sein de la phase FM-type 3 du RbCrAs calculée par les approximations GGA-PBE, mBJ-GGA, PBE-GGA+U et mBJ-GGA+U pour (b₁, b₃) spin-up \uparrow et (b₂, b₄) spin-down \downarrow .

Après intégration de paramètre U dans le schéma GGA, le gap voit sa largeur s'agrandir. Il augmente à une valeur de l'ordre 1.531 (2.622) eV pour RbCrSb et 2.085(3.307) eV pour RbCrAs en appliquant respectivement PBE-GGA+U (mBJ-GGA+U). En même temps, et selon la figure **IV. 9 (B : b4)**, nous constatons que le gap fondamental du composé RbCrAs change sa directivité du gap indirect ($\Gamma \rightarrow X$) à un gap direct aux points de haute symétrie ($\Gamma \rightarrow \Gamma$).

Dans cette étude nous avons pu voir l'efficacité de la méthode mBJ-GGA+U, qui non seulement prend en compte l'excitation des états électroniques, mais aussi corrige la valeur du gap.

Les valeurs du gap énergétique E_g et gap demi-métallique E_{HM} des composés ternaires traités dans ce travail, calculées par les différentes approximations sont énumérées dans le tableau **(IV.5)**, qui contient également des résultats théoriques sur les composés NiVSn et FeVSn pour comparaison. Concernant le RbCrSb et le RbCrAs, nous n'avons présenté que nos résultats en raison de l'absence de travaux sur ces matériaux.

Tableau IV. 5: Valeurs du gap énergétique E_g , gap demi-métallique E_{HM} , la transition entre les bandes et la nature physique des composés demi-Heusler XVSn (avec X =Ni, Fe) et RbCrZ (avec Z= Sb, As) déterminées par les quatre approximations.

Matériau	Approche	E_g (eV)		E_{HM} (eV)	Transition de bande	Etat physique
		Notre Cal.	Autre Cal.			
NiVSn	GGA-PBE	0.476	0.480 ^[33]	-	$\Gamma \rightarrow X$	DMF
	mBJ-GGA	0.503	-	-	$\Gamma \rightarrow X$	DMF
	PBE- GGA+U	0.723	-	-	$\Gamma \rightarrow X$	PDMF
	mBJ-GGA+U	0.850	-	0.237	$\Gamma \rightarrow X$	DMF
FeVSn	GGA-PBE	0.654	0.65 ^[34]	-	$\Gamma \rightarrow X$	PDMF
	mBJ-GGA	0.447	0.83 ^[34]	-	$\Gamma \rightarrow X$	DMF
	PBE- GGA+U	-	-	-	-	Métal
	mBJ-GGA+U	0.409	-	-	$\Gamma \rightarrow X$	DMF
RbCrSb	GGA-PBE	1.510	-	0.580	$\Gamma \rightarrow X$	DMF
	mBJ-GGA	2.252	-	0.669	$\Gamma \rightarrow X$	DMF
	PBE- GGA+U	1.531	-	0.395	$\Gamma \rightarrow X$	DMF
	mBJ-GGA+U	2.622	-	1.026	$\Gamma \rightarrow X$	DMF
RbCrAs	GGA-PBE	1.763	-	0.839	$\Gamma \rightarrow X$	DMF
	mBJ-GGA	2.668	-	0.840	$\Gamma \rightarrow X$	DMF
	PBE- GGA+U	2.085	-	0.700	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	DMF
	mBJ-GGA+U	3.307	-	0.988	$\Gamma \rightarrow X$	DMF

Les résultats présentés dans le tableau (IV.5) pour le NiVSn s'accordent bien avec la référence théorique [33]. En ce qui concerne le composé FeVSn, la valeur du gap d'énergie E_g obtenue par GGA-PBE est en bon accord avec l'étude de M.A. Sattar et ses collaborateurs [34]. Par contre, la valeur E_g calculée par mBJ-GGA est sous-estimée par rapport à celle trouvée dans leur travail. Après ce désaccord il est maintenant nécessaire de comparer nos résultats sur le plan pratique afin de confirmer la validité de nos calculs.

La prédiction de la propriété demi-métallique dans nos alliages en fait des matériaux prometteurs pour des applications spintroniques spécifiques.

Pour une meilleure compréhension des structures de bandes électroniques, il est nécessaire de déterminer la source de chaque bande dans les deux directions spin majoritaire et spin minoritaire. Dans ce but, nous avons calculé les densités des états totales et partiels.

IV.6.2 Densité d'états

La densité d'états électroniques (DOS) est une grandeur physique essentielle pour quantifier la distribution des niveaux d'énergie qui peuvent être occupés par les électrons d'un système de mécanique quantique. Elle apparaît comme un outil efficace pour élucider la nature de la structure de bande et pour expliquer qualitativement les origines atomiques des différents états. Il est ainsi souvent utile de savoir si les principaux pics de la DOS sont de caractère s , p , d ou f . La caractérisation des densités d'états partiels (PDOS), peut résoudre ce problème et permettre d'évaluer la contribution de chaque type d'orbitale atomique dans la création des bandes de conduction et de valence

Afin de connaître le type d'hybridation et les états responsables du comportement demi-métallique de nos alliages, nous avons calculé la répartition des densités d'états totales (TDOS) et partielle (PDOS) dans leurs états stables, pour les spins majoritaires et minoritaires en utilisant les quatre approches : GGA-PBE, mBJ-GGA, PBE-GGA+U et mBJ-GGA+U.

IV.6.2.1 Densité d'états totale et partielle des alliages XVSn (avec X = Ni, Fe)

Les densités d'états totales obtenues par les approximations GGA-PBE, mBJ-GGA, PBE-GGA+U et mBJ-GGA+U sont exposées sur la figure (IV. 10 (A, B)) pour les alliages NiVSn (a₁-a₄) et FeVSn (b₁-b₄). Les parties inférieure et supérieure des courbes correspondent aux états de spin majoritaire et minoritaire, respectivement. Le niveau de Fermi, pris comme origine des énergies, est situé à 0 eV.

La DOS totale est représentée par des lignes noires, et séparément sont données les contributions locales à la densité d'états les PDOSs : le site Ni (Fe) (rouge), le site V (bleu) et

le site Sn (vert). La partie positive de l'abscisse représente les TDOSs et PDOSs de spin-up, tandis que la partie négative montre les TDOSs et PDOSs de spin-down.

Les allures des tracés TDOS du composé NiVSn (**Figure IV. 10 (a1-a4)**) montrent la présence d'un intervalle d'énergie au niveau de Fermi pour les états de spins minoritaires, mettant en évidence le caractère semi-conducteur dans cette direction de spin (down \downarrow) pour différentes approximations. Les états de spin majoritaires, représente des niveaux d'énergie occupés, et l'absence de gap indique que les électrons sont fortement métallisés. Les résultats obtenus confirment que le NiVSn est un vrai demi-métal par GGA-PBE, mBJ-GGA, et mBJ-GGA+U, tandis qu'il s'approche de la demi-métallicité par PBE-GGA+U.

Dans le cas de l'alliage FeVSn la courbe TDOS obtenu par GGA-PBE (**Figure IV. 10 (b1)**) indique un ferromagnétisme presque demi-métallique avec une petite quantité d'états électroniques provenant des espèces atomiques Fe et V située au point 0.01 eV, dans la bande de spins majoritaires. Dans les approximations mBJ-GGA (**Figure IV. 10 (b2)**) et mBJ-GGA+U (**Figure IV. 10 (b4)**), les densités d'états apparaissent assez similaires. Il est clair que le niveau de Fermi est complètement vide dans la bande de spin majoritaire (gap), et qu'en revanche il est occupé par des états électroniques dans la bande de spin minoritaire, ce qui renseigne le caractère demi-métallique du matériau. Par PBE-GGA+U (**Figure IV. 10 (b3)**), la densité électronique est non nulle autour du niveau de Fermi dans les deux directions de spin. Dans la région de spin (\uparrow up), nous constatons l'apparition d'une densité d'états au point 0,30 eV, correspondant à des électrons de métaux de transition Fe et V; d'où le caractère métallique du FeVSn.

Dans cette étude, nous avons confirmé que la dominance provient des métaux de transition au niveau de Fermi et aux alentours. L'atome de Ni, Fe et V prend le relais avec des pics hautement énergétiques. A contrario, la contribution de l'atome de Sn est presque négligeable.

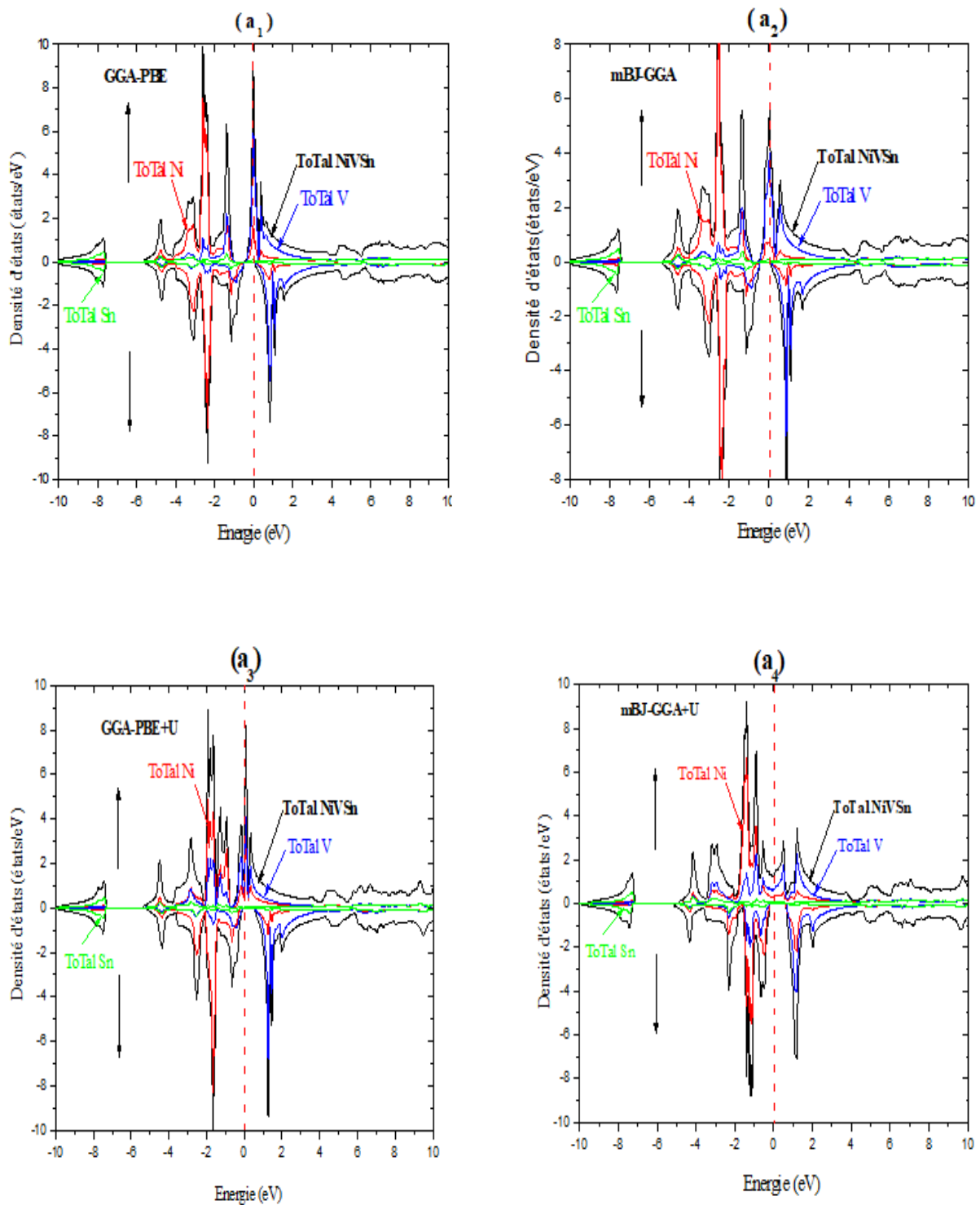


Figure IV. 10 (A): Les densités d'états totales du composé NiVSn dans la phase FM-type 1 calculées par les approximations (a₁) GGA-PBE, (a₂) mBJ-GGA, (a₃) PBE-GGA+U et (a₄) mBJ-GGA+U dans les deux directions de spin-up↑ et spin-down↓.

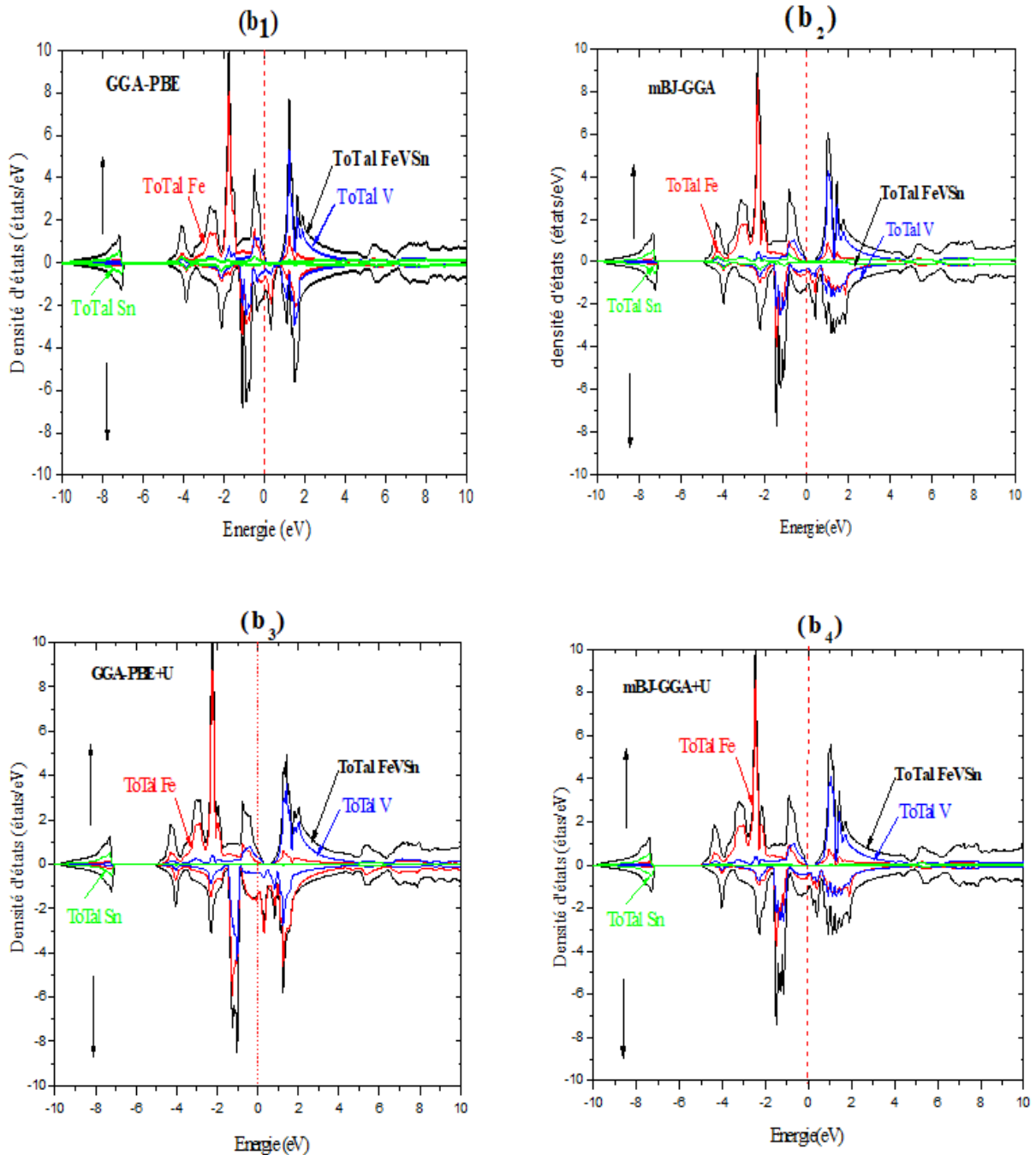


Figure IV. 10 (B): Les densités d'états totales du composé FeVSn dans la phase FM-type 1 calculées par les approximations (b₁) GGA-PBE, (b₂) mBJ-GGA, (b₃) PBE-GGA+U et (b₄) mBJ-GGA+U dans les deux directions de spin-up \uparrow et spin-down \downarrow .

Afin de savoir si les pics principaux dans le DOS sont de type *s*, *p*, ou *d*, nous avons déduire les densités d'états partielles à partir de la densité d'états totale. Les résultats sont projetés sur les orbitales atomiques de chaque composé précisément les états *3d* des métaux de transition et *5s*, *5p* de l'atome Sn. Les densités d'états partielles avec les approximations GGA-PBE, mBJ-GGA, PBE-GGA+U, et mBJ-GGA+U des deux directions (spins up \uparrow et down \downarrow)

sont illustrées dans les figures (IV. 11 (A)) et (IV. 11 (B)) pour NiVSn et FeVSn, respectivement.

Les orbitales $3d$ des métaux de transition sont divisées en deux sous-espaces irréductibles : un sous-espace doublement dégénéré e_g qui inclut les états d_{z^2} et $d_{x^2+y^2}$ et un sous-espace triplement dégénéré t_{2g} composé des états d_{xy} , d_{yz} , and d_{xz} . Nous n'avons pas montré certains états tels que les états s et p de Ni (Fe) ainsi que l'état d de Sn car leur contribution au DOS total est presque négligeable.

Les figures (IV. 11 (A, B)) montrent que les états électroniques au voisinage du niveau de Fermi sont dominés par les orbitales $3d$ (d_{eg} , d_{t2g}) des atomes de Ni (Fe) et V avec une faible contribution des états $5p$ de l'atome de Sn. Il est également observé, qu'au-dessus du niveau de Fermi, la bande de conduction est principalement due aux états V- $3d$ (d_{t2g}) qui interagissent avec les orbitales Ni (Fe)- $3d$ (d_{t2g}) pour les deux canaux de spin. Cette hybridation entre les orbitales V- $3d$ et Ni (Fe)- $3d$ suggère une certaine covalence au sein des liaisons Ni(Fe)-V. En dessous du niveau de Fermi, la bande de valence est divisée en trois régions d'énergie distinctes :

- La première région, [-9.02, -7.61 eV] [-9.65, -7.00 eV] (GGA-PBE), [-8.88, -7.46 eV] [-9.69, -7.16 eV] (mBJ-GGA), [-9.96, -7.28 eV] [-9.73, -7.12 eV] (PBE-GGA+U) et [-9.92, -7.14 eV] [-9.69, -7.16 eV] (mBJ-GGA+U) pour NiVSn et FeVSn, respectivement, est une région isolée des autres. Elle est composée essentiellement d'une contribution importante des états Sn- $5s$.

- La seconde région de [-4.92, -2.05 eV] [-4.90, -1.37 eV] (GGA-PBE), [-4.82, -1.99 eV] [-4.94, -2.16 eV] (mBJ-GGA), [-4.69, -1.49 eV] [-4.86, -2.06 eV] (PBE-GGA+U) et [-4.86, -1.69 eV] [-4.94, -2.16 eV] (mBJ-GGA+U) pour NiVSn et FeVSn, respectivement, provient principalement des orbitales Ni (Fe) - $3d$ (d_{eg} , d_{t2g}) avec une faible contribution des états V- $3d$ (d_{t2g}) et Sn- $5p$.

- La troisième région de [-2.05, -0.47 eV] [-1.37, 0.01 eV] (GGA), [-1.99, -0.50 eV] [-2.16, -0.04 eV] (mBJ-GGA), [-2.08, -0.04 eV] [-2.09, 0.30 eV] (PBE-GGA+U) et [-1.69, -0.14 eV] [-1.86, -0.05 eV] (mBJ-GGA+U) appartient aux états Ni(Fe)- $3d$ (d_{eg}) et V- $3d$ (d_{eg} , d_{t2g}) avec une faible contribution de l'état Sn- $5p$ pour les deux orientations de spin. Il est intéressant de mentionner que l'utilisation du terme Hubbard U dans l'approximation PBE-GGA+U (Figure IV. 11 B (a3 et b3)) à entrainer un déplacement des états $3d$ (d_{eg} , d_{t2g}) des métaux de

transition Ni, Fe, V vers le niveau de Fermi, d'où le caractère presque demi-métallique (métallique) du matériau NiVSn (FeVSn).

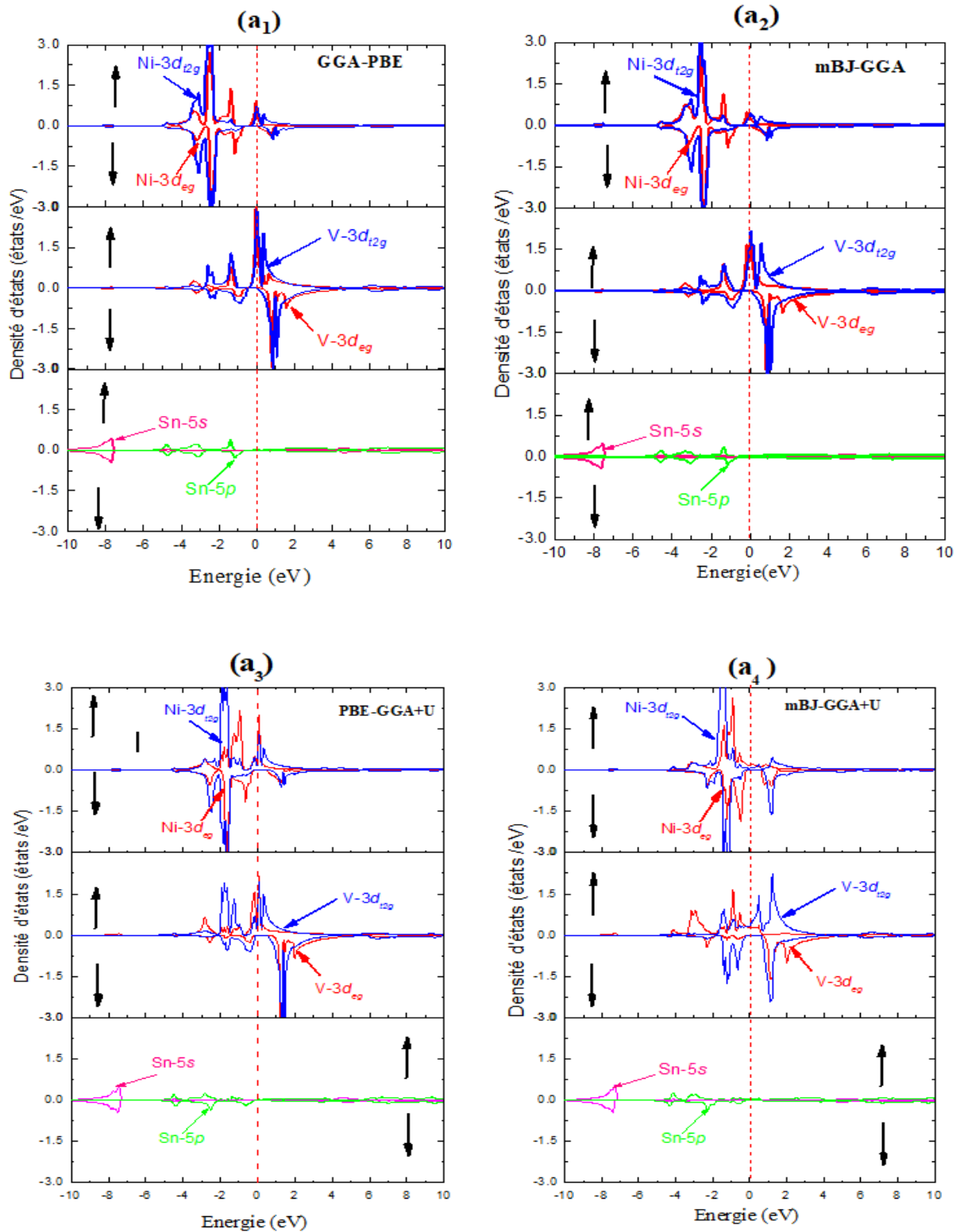


Figure IV. 11 (A): Les densités d'états partielles du composé NiVSn dans la phase FM-type 1 calculées par les approximations (a₁) GGA-PBE, (a₂) mBJ-GGA, (a₃) PBE-GGA+U et (a₄) mBJ-GGA+U dans les deux directions de spin-up↑ et spin-down↓.

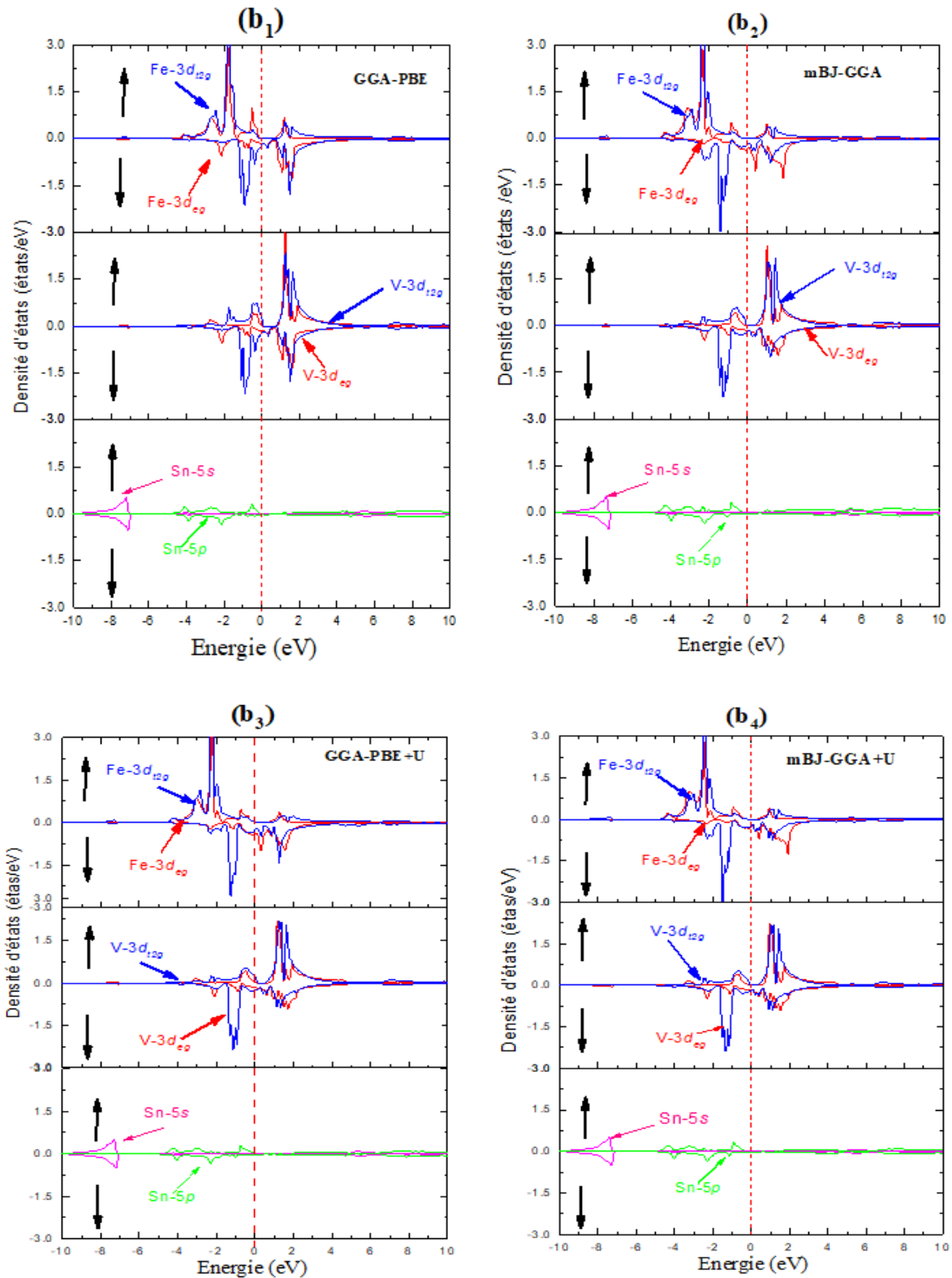


Figure IV. 11 (B): Les densités d'états partielles du composé FeVSn dans la phase FM-type 1 calculées par les approximations (b₁) GGA-PBE, (b₂) mBJ-GGA, (b₃) PBE-GGA+U et (b₄) mBJ-GGA+U dans les deux directions de spin-up↑ et spin-down↓.

D'autre part, l'emploi de mBJ-GGA+U a influencé de manière significative les positions des pics des orbitales électroniques Ni(Fe)-3d et V-3d (**Figure IV. 11 (a4 et b4)**). En effet, les principaux pics des bandes de valence 3d sont déplacés vers des énergies plus faibles, tandis que les bandes de conduction 3d sont décalées vers des hautes énergies, ce qui a permis d'élargir la bande interdite et préserver la nature demi-métallique des matériaux.

Pour les quatre approximations, nous constatons que les TDOs et PDOS obtenues sont en bon accord avec les structures de bandes décrites précédemment (**IV.8 (A, B)**). Nous remarquons également que ces TDOs et PDOS sont asymétriques, ce qui confirme le caractère ferromagnétique et la présence d'un moment magnétique dans les composés NiVSn et FeVSn.

IV.6.2.2 L'origine de gap dans les demi-Heusler NiVSn et FeVSn : Présence de deux métaux de transition

La principale caractéristique de la TDOS des électrons 3d du V (Fe) est l'échange de division (exchange splitting) ^[46], qui éloigne les bandes de spin majoritaire et minoritaire. Les états majoritaires (minoritaires) de V sont décalés vers des faibles énergies, où ils s'hybrident avec les orbitales *sp* de Sn et les orbitales 3d de Ni(Fe). Ceci est attribué à la présence de deux métaux de transition V et Ni (Fe) dans les demi-Heusler NiVSn et FeVSn.

Dans la région de spin minoritaire (majoritaire), les états Ni(Fe)-3d de la bande de valence s'hybrident avec les états V-3d de spin down (up) de la bande de conduction, formant cinq hybrides liants ($2 \times e_g$ et $3 \times t_{2g}$) au-dessous du niveau de Fermi, et cinq hybrides antiliants ($2 \times e_g^*$ et $3 \times t_{2g}^*$) au-dessus. Entre ces états liants et antiliants se forme la bande interdite. Les orbitales liantes occupées sont principalement de caractère Ni (Fe) avec une faible densité d'états V (dt_{2g} et de_g), tandis que les orbitales antiliantes inoccupées sont majoritairement de type V avec une petite mixture d'états (dt_{2g} et de_g) de l'atome Ni(Fe). La PDOS de Ni(Fe) au-dessus du niveau de Fermi dans la bande de spin minoritaire (majoritaire) est responsable d'un moment magnétique situé sur l'atome de Ni(Fe). Dans la figure (**IV. 12**), nous avons schématisé le mécanisme d'hybridation *d-d* responsable de la formation de gap. Les signes e_g , e_g^* , t_{2g} et t_{2g}^* sont utilisés comme nomenclature chimique pour décrire la forme (moment angulaire) de l'orbital hybride.

D'après la figure (**IV. 12**), nous pouvons voir que l'origine du gap dans la bande minoritaire (majoritaire) de l'alliage NiVSn (FeVSn) de demi-Heusler est accordée à la présence des deux métaux de transition Ni (Fe) et V.

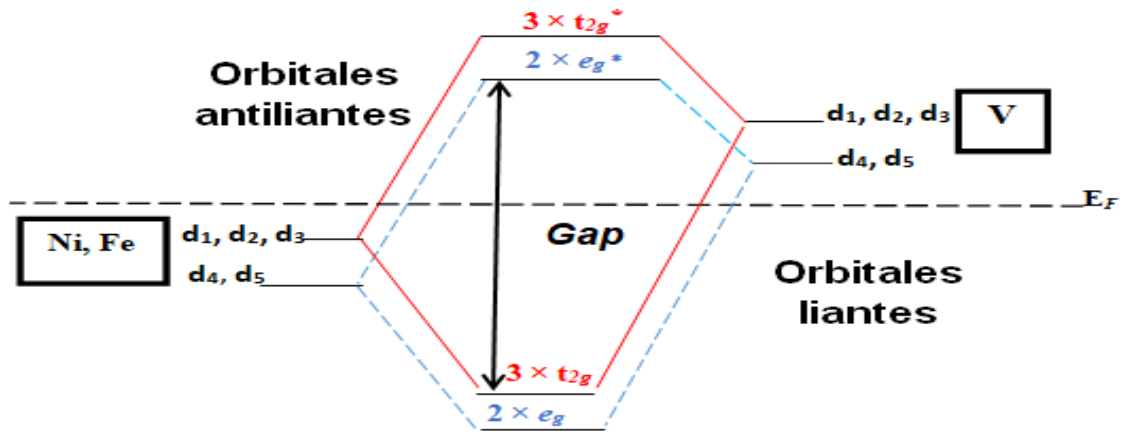


Figure IV. 2: Illustration schématique de l'origine du gap dans la bande minoritaire (majoritaire) de l'alliage demi-Heusler à deux métaux de transition NiVSn (FeVSn). Les signes d_1 au d_5 sont utilisés pour indiquer les orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, respectivement.

IV.6.2.3 Densité d'états totale et partielle des alliages RbCrZ (avec Z =Sb, As)

Dans ce qui suit, la DOS des alliages RbCrZ (avec Z =Sb, As) est examinée afin de mieux comprendre les phénomènes qui régissent la création et la largeur du gap dans la direction du spin minoritaire. Contrairement aux composés précédents, les demi-Heusler ternaires RbCrZ (avec Z =Sb, As) n'ont qu'un seul métal de transition. Les calculs ont été effectués dans l'état fondamental de chaque matériau en utilisant les différentes approximations GGA-PBE, mBJ-GGA, PBE-GGA+U, et mBJ-GGA+U. Les résultats des TDOS et PDOS sont illustrés sur les Figures (IV. 13 (A, B)) et (IV. 14(A, B)) pour RbCrSb (a₁-a₄) et RbCrAs (b₁-b₄), respectivement.

Nous remarquons que les courbes des densités d'états de nos composés sont presque similaires avec une légère différence au niveau de la largeur de la bande d'énergie interdite et la position des pics. De plus, nous observons une dissymétrie entre le spin up (\uparrow) et spin down (\downarrow), ce qui indique l'existence d'un moment magnétique non nul au sein de la structure.

Les courbes TDOS confirment que les composés RbCrSb et RbCrAs exhibent un comportement demi-métallique. En effet, les niveaux de spins majoritaires sont partiellement remplis, tandis qu'un gap net apparaît dans le cas de spins minoritaires (densité d'états électroniques est nulle).

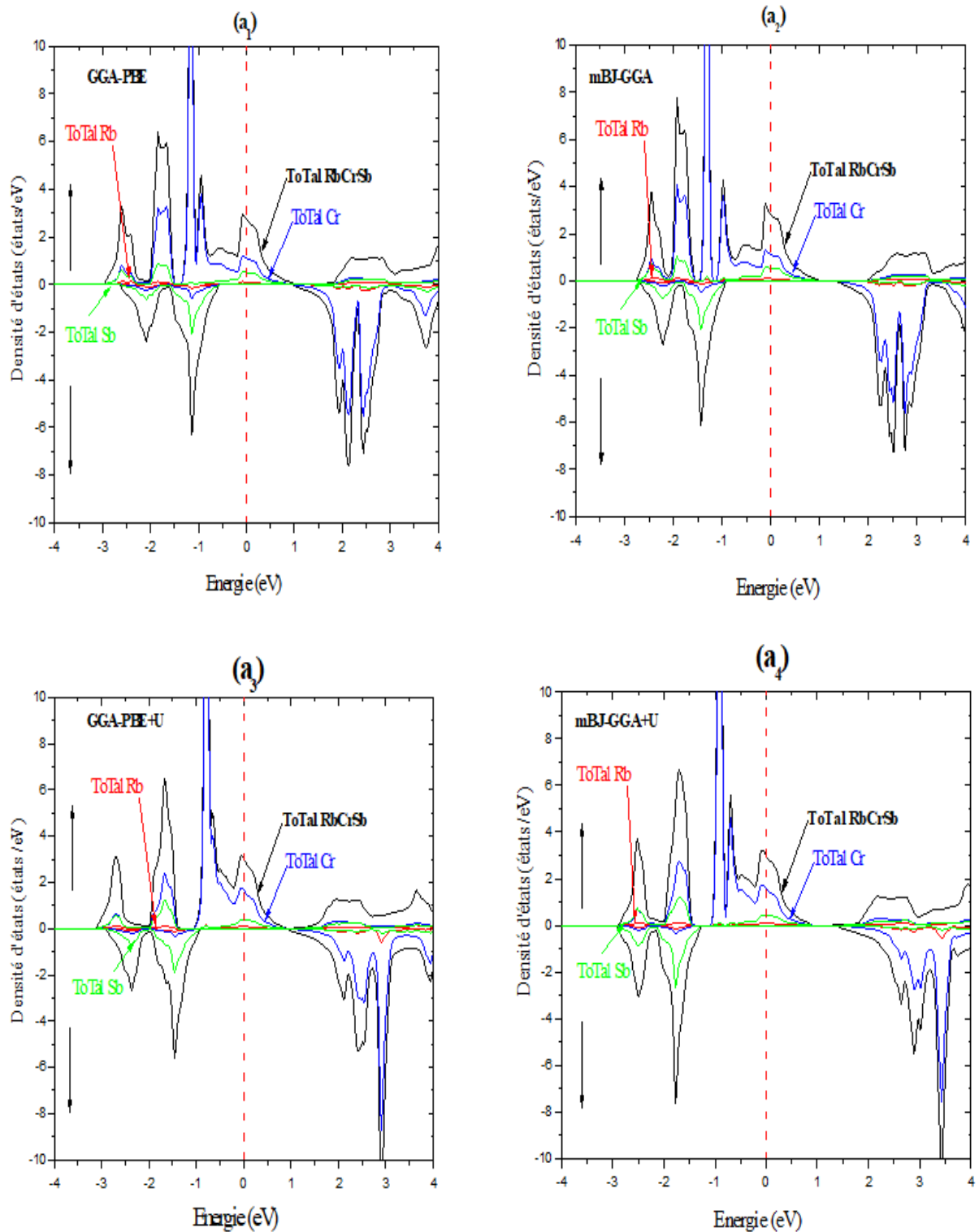


Figure IV. 13 (A): Les densités d'états totales du composé RbCrSb dans la phase FM-type 3 calculées par les approximations (a₁) GGA-PBE, (a₂) mBJ-GGA, (a₃) PBE-GGA+U et (a₄) mBJ-GGA+U dans les deux directions de spin-up \uparrow et spin-down \downarrow .

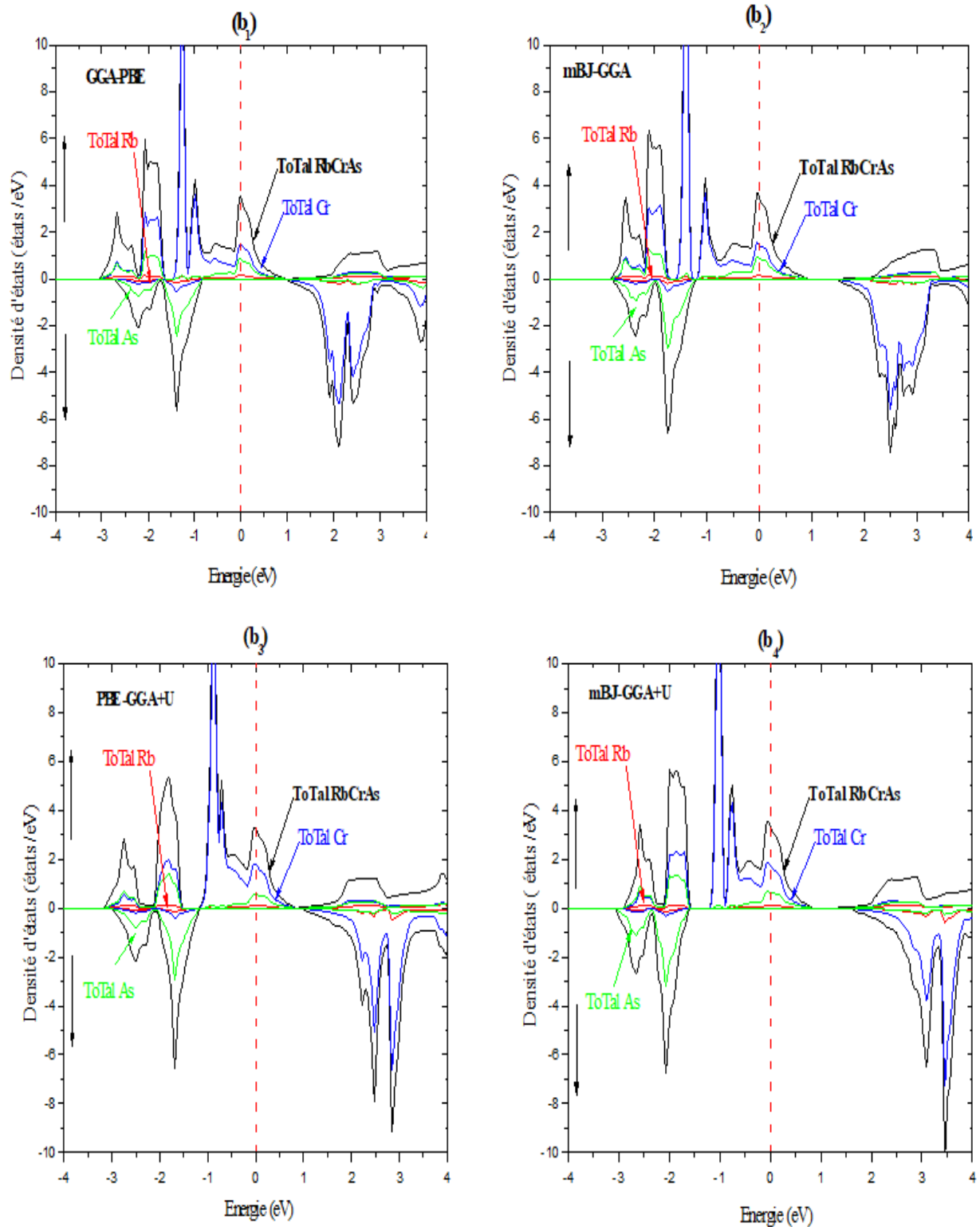


Figure IV. 13 (B): Les densités d'états totales du composé RbCrAs dans la phase FM-type 3 calculées par les approximations (b₁) GGA-PBE, (b₂) mBJ-GGA, (b₃) PBE-GGA+U et (b₄) mBJ-GGA+U dans les deux directions de spin-up↑ et spin-down↓.

Pour bien décrire l'origine des TDOSs, nous avons tracé les densités d'états électroniques partielles PDOS dans la figure (IV. 14 (A, B)) selon la même méthode présentée précédemment dans le cas des alliages ternaires XVS_n (avec X =Ni, Fe).

A partir des courbes présentées ci-dessous (Figure IV. 14 (A, B)), nous pouvons voir que dans le cas de spin (\uparrow up), la bande de valence (entre -3 et 0 eV) est principalement occupée par les états Cr-3*d* et Sb-5*p* (As-4*p*), où une petite contribution des états Rb-4*p* peut également être notée. Cependant, dans le cas de spin (\downarrow down), les états de valence sont essentiellement composés d'électrons Sb-5*p* (As-4*p*) avec une faible participation d'électrons Rb-4*p*.

Au sein de la bande de conduction en états de spins majoritaires, La TDOS dévoile clairement l'existence de deux régions :

- La première région d'énergie entre [0, 0.52 eV], majoritairement formée par les états Rb-4*p*, Cr-3*d* et Sb-5*p* (As-4*p*).
- La deuxième [1.39, 2.94 eV] provient d'une faible contribution des états Cr-3*d*, Rb-4*p* et Sb-5*p* (As-4*p*).

D'autre part, et dans le cas de spin minoritaire, nous distinguons une région [1.39, 2.94 eV] résultant principalement des orbitales 3*d* de l'atome de chrome qui s'hybrident avec les orbitales Sb-5*p* (As-4*p*) et à un faible degré, avec les orbitales Rb-4*p*.

Par ailleurs, nous pouvons également voir sur la figure (IV. 14 (a4, b4)), les positions des pics, en particulier les pics des états électroniques 3*d* du métal de transition Cr ont été significativement influencées par l'utilisation de l'approche mBJ-GGA+U. En fait, le pic principal du 3*d*-Cr s'est déplacé vers des niveaux d'énergie plus élevés, ce qui a permis d'élargir la bande interdite.

Nous constatons que les densités d'états calculées (TDOS et PDOS) confirment les conclusions tirées auparavant par l'étude des structures de bande telles que présentées dans les figures (IV. 9 (A, B)).

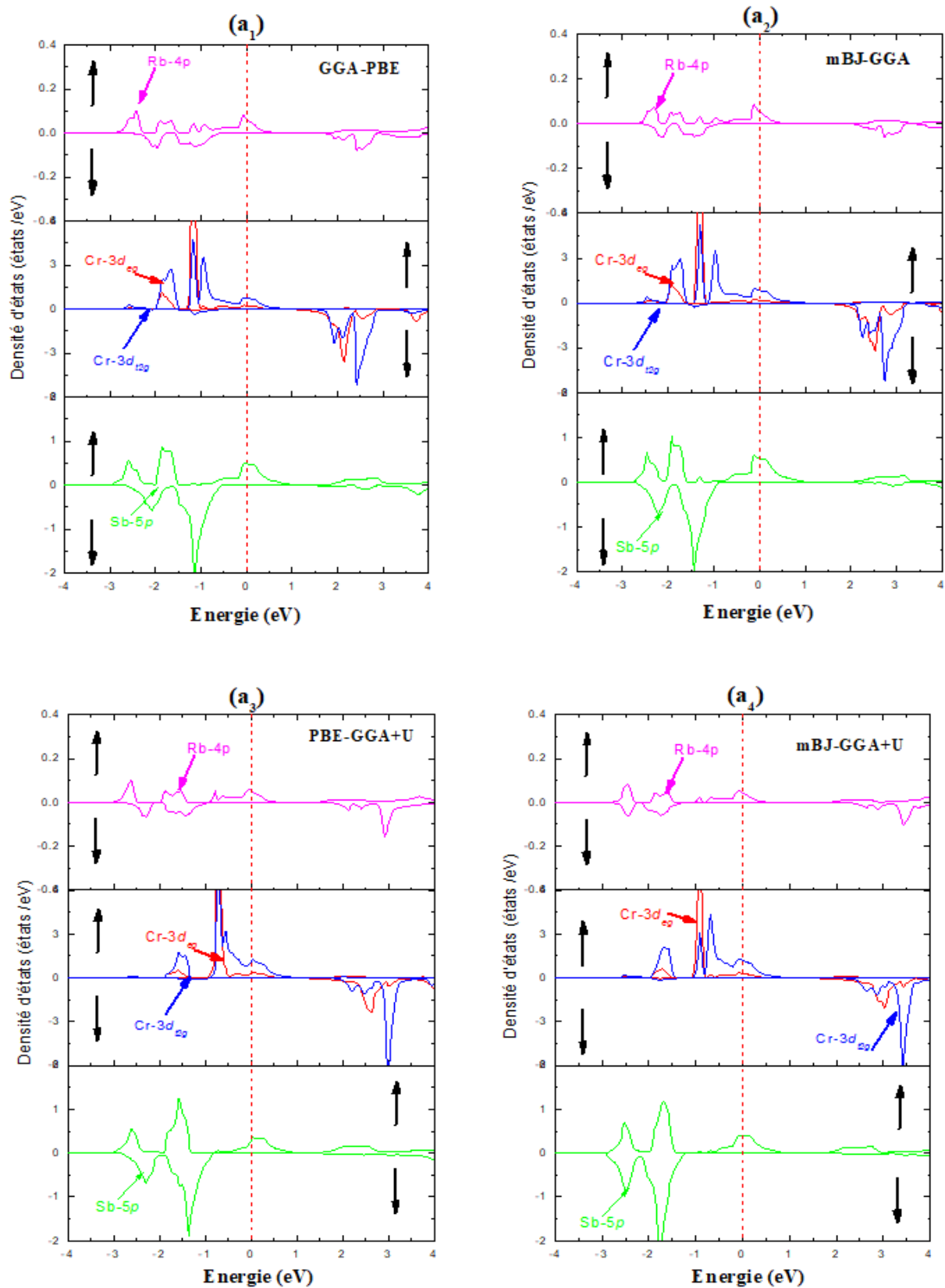


Figure IV. 14 (A): Les densités d'états partielles du composé RbCrSb dans la phase FM-type 3 calculées par les approximations (a₁) GGA-PBE, (a₂) mBJ-GGA, (a₃) PBE-GGA+U et (a₄) mBJ-GGA+U dans les deux directions de spin-up↑ et spin-down↓.

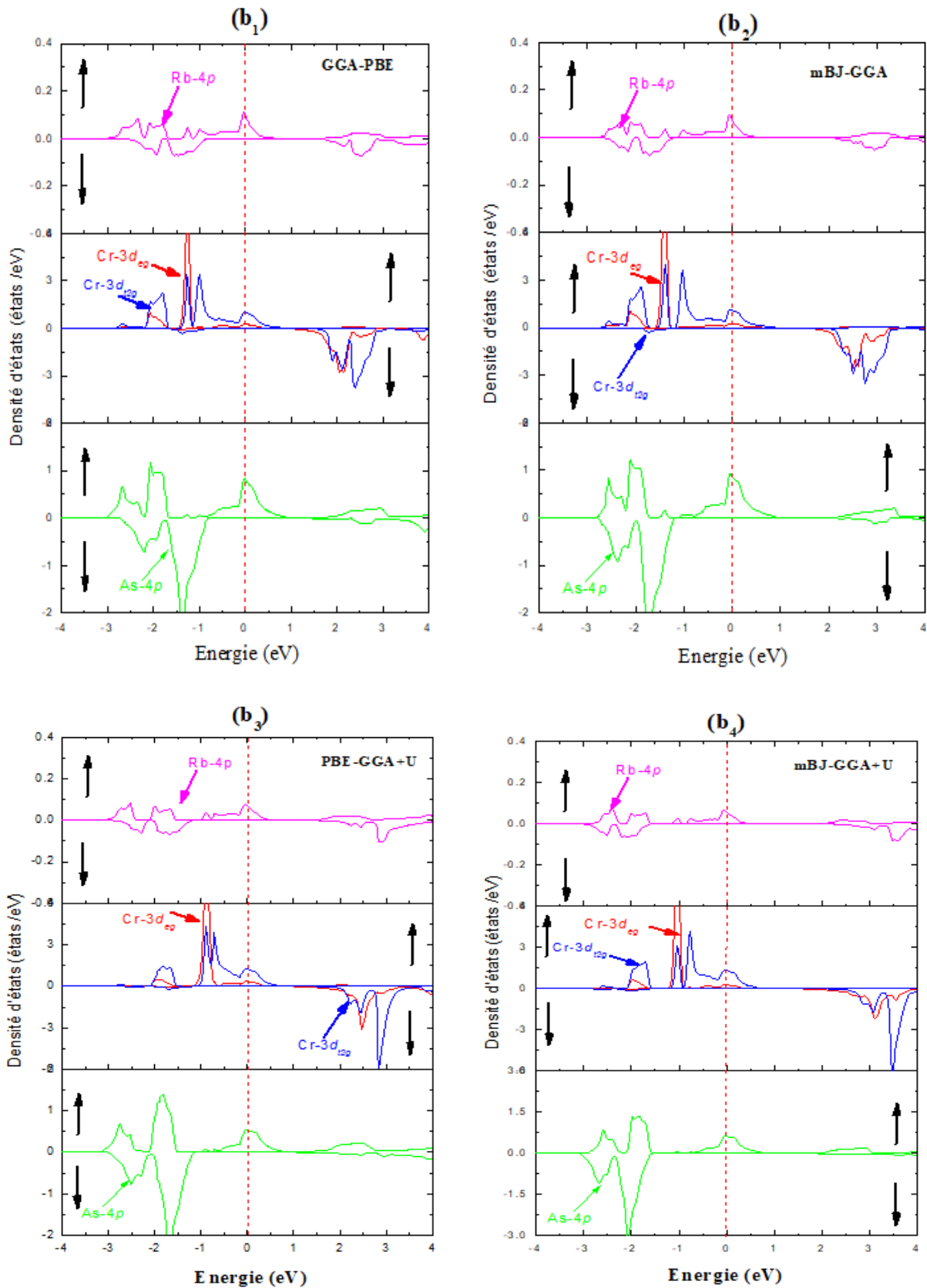


Figure IV. 3 (B): Les densités d'états partielles du composé RbCrAs dans la phase FM-type 3 calculées par les approximations (b₁) GGA-PBE, (b₂) mBJ-GGA, (b₃) PBE-GGA+U et (b₄) mBJ-GGA+U dans les deux directions de spin-up↑ et spin-down↓.

IV.6.2.4 L'origine de gap dans les demi-Heusler RbCrSb et RbCrAs : Présence d'un seul métal de transition

Dans cette partie, nous discutons l'origine du gap dans les demi-Heusler ternaires RbCrSb et RbCrAs contenant un seul métal de transition Cr.

Dans ce cas, les atomes Sb et As jouent le rôle de ligands. Comme le montre la maille cristalline de la structure la plus stable (**Voir figure IV. 6 (c et d)**), chaque atome de Cr est entouré de quatre atomes de Sb (As) dans une structure tétraédrique. Dans cette structure, l'atome Sb (As) s'approche de l'atome de Cr et applique une force répulsive sur les orbitales d de Cr dans la direction inter-axiale. En raison de cette force répulsive, les orbitales inter-axiales de Cr deviennent instables et leurs énergies augmentent alors que les orbitales axiales sont éloignées des ligands. C'est dernier sont plus stables que les orbitales inter-axiales, et par conséquent, la séparation des niveaux d'énergie se produit.

En raison de la nature covalente du sous-réseau tétraédrique, la liaison chimique entre les orbitales atomiques correspondantes peut être décrite par une approche orbitale moléculaire [47, 48]. Le champ du ligand entraîne la division des orbitales d de Cr en deux sous-groupes d'états e_g et t_{2g} , de sorte que les orbitales e_g ont une énergie inférieure à celle de t_{2g} . L'échange de division des orbitales Cr- d conduit à la création du gap demi-métallique dans les composés et à un important moment magnétique localisé sur le site Cr.

Les orbitales d_{2g} de l'atome de Cr sont hybridées avec les orbitales p de l'atome voisin Sb (As), formant ainsi des hybrides liants t_2 antiliants t_2^* . Par contre les orbitales e_g demeurent plutôt non liants. Suivant ces explications, nous avons dessinés le mécanisme d'hybridation d - p , comme illustré dans la figure (**IV. 15**). Le niveau de Fermi est situé dans l'intervalle entre les orbitales liantes et antiliantes et aussi sur les états de spin-up non liants qui conduisent à la demi-métallicité dans ces composés. Les états liants de faible énergie sont principalement de caractère p et les états anti-liants de caractère d .

Contrairement aux composés précédents avec deux métaux de transition NiVSn et FeVSn où l'hybridation d - d entre les atomes Ni(Fe) et V est responsable de la bande interdite (**Voir figure IV.12**), les demi-Heusler ternaires RbCrZ (avec Z =Sb, As) contenant seulement un métal de transition ont un comportement complètement différent conduisant à une bande interdite provenant des orbitales $3d$ et p de Cr et Sb (As) comme le montre la figure (**IV.15**).

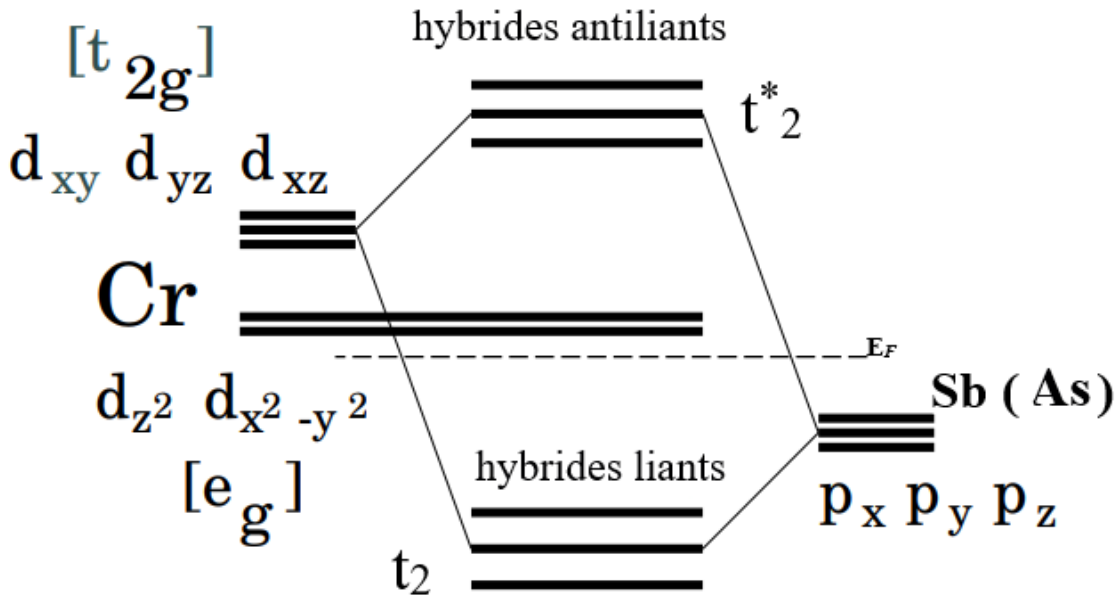


Figure IV. 4: Description schématique de l'origine du gap minoritaire dans les composés demi-Heusler à un seul métal de transition, RbCrSb et RbCrAs.

Pour fixer les idées et bien comprendre l'origine du gap, nous avons présenté les bandes de conduction et de valence détaillées des composés ternaires RbCrSb et RbCrAs dans la figure (IV. 16).

D'après la figure (IV. 16), nous remarquons qu'à partir de -2 eV, les bandes p de Sb(As) peuvent être visibles. Dans la bande majoritaire, les états formés par les orbitales $3d_{eg}$ de Cr se trouvent à environ -1.5 eV en dessous du niveau de Fermi, tandis que dans la bande minoritaire, ces états sont à environ 2.5 eV au-dessus du niveau de Fermi. Ils sont plats, reflétant le fait que leur hybridation avec les états p de Sb (As) voisins est faible ou même nulle à $k = 0$, en raison de la symétrie. Au-dessus d'eux, les hybrides $p-dt_{2g}$ antiliants nettement plus larges apparaissent, à partir de -1 eV pour les spins majoritaires et de +3 eV pour les spins minoritaires. Leur grande largeur de bande peut être attribuée à la forte hybridation et à leur position énergétique élevée. Le fractionnement liant-antiliant contribue également au fait qu'ils sont poussés au-delà des états e_g étroits.

Par conséquent, les trois familles de bandes ne se chevauchent pas, mais sont plutôt séparées sur le plan énergétique en exprimant la présence d'une large bande interdite.

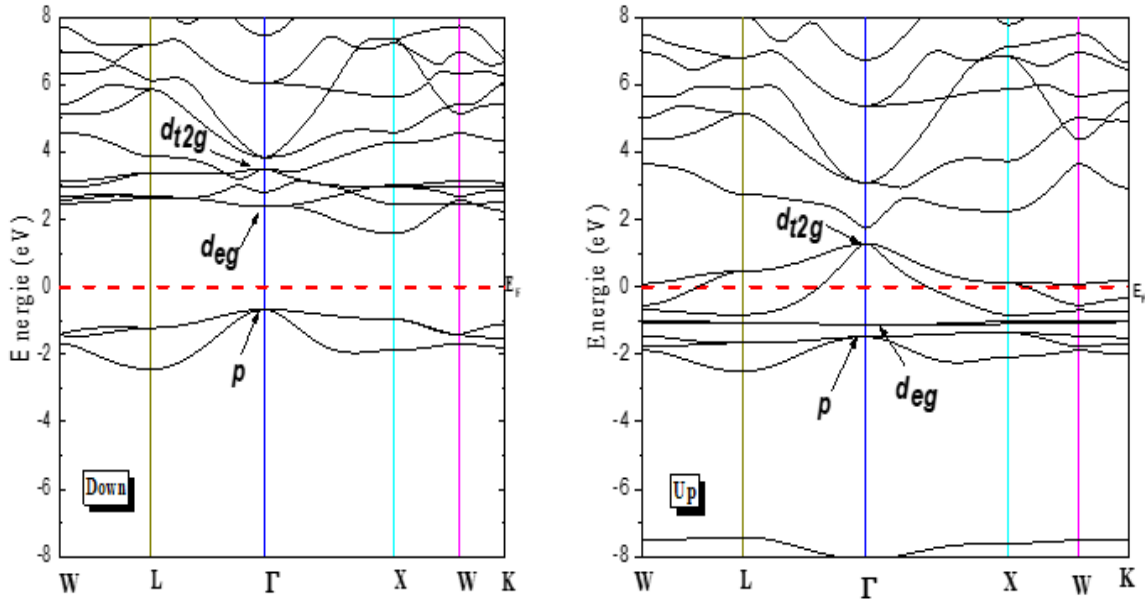


Figure IV. 5: Représentation des bandes p, deg et dt2g des demi-Heusler RbCrSb (As) dans les deux directions de spin-up \uparrow et spin-down \downarrow .

IV.6.3 Polarisation en spin

Les demi-métaux sont définis par une structure électronique, qui présente une conduction par des porteurs de charge d'une seule direction de spin. Par conséquent, le degré de la polarisation de spin des électrons de conduction doit être de 100 %. Dans les paragraphes suivants, nous allons examiner la robustesse de la demi-métallicité de nos matériaux NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs. En calculant par la suite, les valeurs de la polarisation en spin selon les quatre approximations employées : GGA-PBE, mBJ- GGA, PBE- GGA+U et mBJ-GGA+U.

La polarisation de spin (P) est calculée en utilisant l'équation ci-dessous ^[49] :

$$P(\%) = \frac{N_{E_F \uparrow} - N_{E_F \downarrow}}{N_{E_F \uparrow} + N_{E_F \downarrow}} \times 100 \quad (I. 7)$$

Où : $N_{E_F \uparrow}$ et $N_{E_F \downarrow}$ présentent les valeurs de DOS pour les états majoritaires et minoritaires au niveau de Fermi (E_F), respectivement. Les résultats de nos calculs sont listés dans le tableau (IV.6).

Tableau IV. 6: Valeurs de polarisation de spin P (%), calculées par différentes approches pour les alliages demi-Heusler NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs.

Matériau	Approche	$N_{E_F} \uparrow$	$N_{E_F} \downarrow$	P (%)
NiVSn	GGA-PBE	8.738	0	100
	mBJ- GGA	5.578	0	100
	PBE- GGA+U	2.115	0.08	92
	mBJ-GGA+U	1.284	0	100
FeVSn	GGA-PBE	1.381	0.349	72
	mBJ- GGA	0	1.195	100
	PBE- GGA+U	0.565	1.306	39
	mBJ-GGA+U	0	1.135	100
RbCrSb	GGA-PBE	0.988	0	100
	mBJ- GGA	1.710	0	100
	PBE- GGA+U	1.087	0	100
	mBJ-GGA+U	2.293	0	100
RbCrAs	GGA-PBE	0.900	0	100
	mBJ- GGA	1.318	0	100
	PBE- GGA+U	0.993	0	100
	mBJ-GGA+U	1.718	0	100

D'après le tableau ci-haut, nous constatons que le composé NiVSn présente une polarisation de spin parfaite au niveau de Fermi (100%) pour différentes approximations, à l'exception de PBE-GGA+U (92%), ce qui est attendu car cette dernière a conduit à une structure de bande où E_F est légèrement au-dessous de la bande interdite minoritaire. Le NiVSn s'approche de la demi-métallicité par PBE-GGA+U, alors qu'il est parfaitement demi-métallique par les autres méthodes.

Comme prévu pour un demi-métal, le FeVSn montre une forte polarisation de spin (100%) par mBJ- GGA et mBJ-GGA+U. Une déviation de la demi-métallicité a conduit à une diminution de polarisation jusqu'à 72% par GGA-PBE (matériau PDMF). La valeur la plus faible de P (39%) obtenu par PBE- GGA+U est expliquée par l'absence du gap dans la bande des spins majoritaires (matériau métallique).

La valeur de polarisation attribuée aux composés ternaires RbCrSb et RbCrAs est de 100% dans toutes les approximations, ce qui confirme leur pure demi-métallicité.

Comme nous avons pris en compte la polarisation de spin dans nos calculs, il est donc essentiel d'analyser les propriétés magnétiques de composés ternaires NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs afin de pousser plus loin l'explication des résultats des propriétés électroniques.

IV.7 Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des alliages demi-Heusler sont celles qui déterminent leur aptitude à être adaptés à une application magnétique donnée, telle que la spintronique. En raison des métaux de transition qu'ils contiennent, les alliages demi-Heusler présentent des propriétés magnétiques particulières. Une variété de phénomènes magnétiques tels que le magnétisme itinérant et localisé, l'antiferromagnétisme et le paramagnétisme de Pauli peuvent être étudiés dans la même famille d'alliages.

Dans cette section, nous avons étudié les propriétés magnétiques des alliages NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs par les approximations GGA-PBE, mBJ-GGA, PBE-GGA+U et mBJ-GGA+U. Les valeurs relatives aux moments magnétiques totaux, partiels et de la région interstitielle en magnéton de Bohr (μ_B), pour chacun de nos composés, sont répertoriées dans le tableau (IV.7). Il convient de souligner que le moment magnétique total ne résulte pas seulement de la combinaison des moments magnétiques partiels, mais également du moment magnétique des espaces interstitiels situés entre les sites atomiques où les fonctions d'onde sont développées comme des ondes planes.

D'après le tableau (IV.7), nous observons d'abord que les quatre composés ont un caractère ferromagnétique avec des moments magnétiques totaux positifs. Notez que la valeur entière du magnéton de Bohr du moment magnétique est une caractéristique importante de la demi-métallité. Pour les composés dans lesquels E_F touche légèrement la bande interdite, avec une petite DOS au niveau de Fermi, on s'attend à ce que la valeur du moment magnétique soit non entière.

Le moment magnétique total du composé NiVSn est égal à $1 \mu_B$ pour toutes les approches, à l'exception de PBE-GGA+U où il a augmenté à $1.56077 \mu_B$. Cette valeur non entière décrit le comportement PDMF de ce matériau. D'autre part, la valeur de $1 \mu_B$ est en parfait accord avec les études théoriques précédentes de Ma et al.^[33] et dénote le comportement demi-métallique. Le moment magnétique total provient fortement de la contribution de l'atome V avec une très légère participation de Ni. L'élément Sn a un petit moment magnétique qui s'aligne antiparallèlement avec l'atome de métal de transition Ni. Pour l'alliage FeVSn, le tableau (IV.7) montre un moment magnétique total non entier obtenu par GGA-PBE

($0.95801 \mu_B$) et PBE- GGA+U ($0.76145 \mu_B$) permet de le classer comme un matériau PDMF et métallique, respectivement. En revanche, il possède un moment magnétique total de $1 \mu_B$ en utilisant à la fois mBJ-GGA et mBJ-GGA+U, ce qui est similaire à la valeur rapportée dans le travail de M. A. Sattar et al [32]. Cette différence est due à l'utilisation du potentiel mBJ qui affecte significativement la valeur du moment magnétique et préserve la demi-métallicité.

Tableau IV. 7: Valeurs des moments magnétiques totaux (μ^{Totale}), partiels (μ^{XYZ}) et de la région interstitielle (μ^{int}) en μ_B des demi-Heusler NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs en employant quatre approximations.

Matériau	Approche	$\mu^{(X=Ni, Fe, Rb)}$	$\mu^{(Y=V, Cr)}$	$\mu^{(Z=Sn, Sb, As)}$	μ^{int}	μ^{Totale}
NiVSn	GGA-PBE	0.06343	0.91548	-0.03740	0.05849	1.00000
	mBJ-GGA	0.07853	0.95042	-0.04539	0.01644	1.00000
	PBE-GGA+U	-0.30905	1.83842	-0.08731	0.11870	1.56077
	mBJ-GGA+U	0.28067	1.02584	-0.06771	-0.23880	1.00000
	Autre cal.	0.004 [31]	1.017 [31]	-0.056 [31]	-	1.00000 [31]
FeVSn	GGA-PBE	1.61007	-0.65297	0.02103	-0.02011	0.95801
	mBJ-GGA	2.12023	-1.05487	0.01580	-0.09407	1.00000
	PBE-GGA+U	2.34601	-1.46023	0.03380	-0.15181	0.76145
	mBJ-GGA+U	1.93842	-0.88109	0.01281	-0.06282	1.00000
	Autre cal.	1.40 [32]	-0.41 [32]	0.011 [32]	-	1.00 [32]
RbCrSb	GGA-PBE	0.03332	3.99129	-0.27049	0.24640	4.00000
	mBJ-GGA	0.02821	4.09419	-0.30005	0.17772	4.00000
	PBE-GGA+U	0.01752	4.28854	-0.37916	0.07250	4.00000
	mBJ-GGA+U	0.01579	4.39924	-0.42756	0.01257	4.00000
RbCrAs	GGA-PBE	0.04856	3.97766	-0.33839	0.31335	4.00000
	mBJ-GGA	0.04192	4.09267	-0.39709	0.26252	4.00000
	PBE-GGA+U	0.02988	4.28522	-0.50103	0.18491	4.00000
	mBJ-GGA+U	0.02755	4.40545	-0.59306	0.16007	4.00000

Dans le tableau (IV. 7), nous pouvons également constater qu'il existe une forte concentration de moment magnétique autour de l'élément Fe, tandis qu'il est trop faible autour de Ni et Sn et la région interstitielle.

Concernant les demi-cadres RbCrSb et RbCrAs, ils ont une valeur entière de moment magnétique total égale à $4\mu_B$ pour les quatre approximations. Ce moment magnétique total dépend principalement des états électroniques $3d$ de métal de transition Cr.

En revanche, la contribution des autres éléments Sb et As est beaucoup plus faible. La valeur négative du moment magnétique de Sb et As réduit le moment magnétique total et nous informe qu'ils sont alignés antiparallèlement au chrome. Avec toutes les approximations, les composés ternaires RbCrSb et le RbCrAs conservent leur demi-métallicité.

L'explication détaillée de l'origine du magnétisme des alliages demi-Heusler est très compliquée mais leur moment magnétique total peut être estimé suivant le comportement de Slater Pauling décrit dans la partie II.6.3, qui relie les propriétés électroniques et magnétiques par les relations suivantes :

$$M_{tot} = Z_{tot} - 18 \quad (\text{II.4})$$

$$M_{tot} = Z_{tot} - 8 \quad (\text{II.5})$$

Avec Z_{tot} est le nombre cumulé d'électrons dans la couche de valence. La relation (II.4) est utilisée dans le cas d'alliages avec deux métaux de transition (NiVSn et FeVSn), tandis que celle (II.5) est utilisée dans le cas d'alliages demi-Heusler avec un seul métal de transition. Selon l'équation de Slater-Pauling nous pouvons décrire le moment magnétique total de chaque composé comme suit :

- Le **NiVSn** a 19 électrons dans la couche de valence (10 électrons pour Ni, 5 électrons pour V et 4 électrons pour Sn). En appliquant l'équation (II.4), on obtient un moment magnétique total entier de $1 \mu_B$. Ce qui est en bon accord avec le moment magnétique totale prédit par les approches GGA-PBE, mBJ-GGA et mBJ-GGA+U. Ces résultats concordent avec la règle de Slater-Pauling (SP) et vérifie encore une fois la demi-métallicité du matériau. Cependant, la règle SP n'est pas respecté dans le cas de PBE-GGA+U.

- Le **FeVSn** également avec 19 électrons dans la couche de valence (10 électrons pour Fe, 5 électrons pour V et 4 électrons pour Sn), et par conséquent $19 - 18 = 1$. La règle SP est parfaitement respecté en utilisant les approximations mBJ-GGA et mBJ-GGA+U, tandis qu'elle n'est pas satisfaite dans le cas de GGA-PBE et PBE- GGA+U.

- Les **RbCrSb** et **RbCrAs** ont 12 électrons dans la couche de valence (1 électron pour Rb, 6 électrons pour Cr et 5 électrons pour Sb et As). En Appliquant la relation (II.5), le moment magnétique total calculé est $4 \mu_B$. Cette valeur concorde bien avec le moment magnétique total prédit par toutes les approximations. Les deux composés RbCrSb et RbCrAs obéissent à la règle SP qui garantit leur demi-métallicité.

En calculant les propriétés magnétiques, nous avons pu vérifier les résultats obtenus par les propriétés électroniques. La nature demi-métallique avec des moments magnétiques soutient fortement l'application possible de ces alliages pour les dispositifs spintroniques.

IV.8 Propriétés élastiques et mécaniques

La conception et la fabrication de nouveaux objets techniques nécessitent la connaissance des propriétés élastiques et mécaniques des matériaux. Pour que l'objet remplisse sa fonction globale et résiste aux différentes contraintes qu'il subit, il est important de choisir le composé adéquat. Les propriétés mécaniques d'un corps solide est un ensemble de paramètres qui relèvent sa réponse par apport à une force appliquée.

Les caractéristiques élastiques des monocristaux sont essentielles pour la modélisation du comportement mécanique à plus grande échelle. De plus, ils sont étroitement liés à d'autres propriétés fondamentales, tels que les propriétés structurales, les propriétés thermiques (la dilatation thermique de la chaleur spécifique, la température de Debye, paramètre Gruensien ...etc.) et les propriétés vibrationnelles.

Les différentes quantités mécaniques s'expriment en termes de constantes élastiques, de sorte que la détermination de ces constantes permettra de juger la stabilité mécanique du solide. Il en existe trois types : les coefficients de contrainte-déformation, les coefficients de propagation et les modules élastiques au sens strict notés C_{ij} . Partant de la loi de Hooke, ces derniers décrivent la relation entre les déformations subies par un solide et les contraintes qui lui sont appliquées. Pour un cristal de symétrie cubique à faces centrées (CFC), les modules d'élasticité sont paramétrés par trois coefficients indépendants non nuls : C_{11} , C_{12} et C_{44} .

IV.8.1 Propriétés élastiques

Dans le cadre de la GGA-PBE, nous avons calculé les trois constantes C_{ij} pour chacun de nos alliages intermétalliques NiVSn et FeVSn de type 1 FM, et RbCrSb et RbCrAs de type 3 FM. Les calculs ont été réalisés par la méthode de Thomas Charpin intégrée dans le package WIEN2k.

A partir des constantes élastiques C_{11} , C_{12} , et C_{44} , la stabilité mécanique d'un polycristallin cubique peut être évalué suivant les critères de stabilités d'Huang ^[50, 51] :

$$C_{11}-C_{12}>0; C_{11}>0, C_{44}>0 ; (C_{11}+ 2C_{12}) >0; C_{12}<B<C_{11} \quad (\text{IV. 6})$$

Les valeurs obtenues des constantes élastiques C_{ij} et module de compression B de nos alliages sont compilées dans le tableau (IV.8).

D'après le tableau (IV. 8), nous constatons que nos résultats ab-initio des constantes élastiques satisfont les conditions de stabilité mécanique et par conséquent, nous pouvons dire que les matériaux étudiés sont mécaniquement stables dans leur état solide fondamental.

Tableau IV. 8: les constantes élastiques C_{ij} et module de compression B en (GPa) à pression et température nulles des alliages demi-Heusler NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs.

Matériau	Approche	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B
NiVSn	GGA-PBE	163.52	116.16	79.49	131.94
FeVSn		174.93	82.31	81.71	113.28
RbCrSb		59.24	9.88	10.39	26.42
RbCrAs		63.44	10.91	8.40	28.40

Le module de compressibilité B est une caractéristique d'un solide quantifiant sa résistance à la rupture sous l'effet d'une pression appliquée. Pour un cristal cubique B est donnée par la formule de Pugh^[52]:

$$B = \frac{C_{11} + 2 C_{12}}{3} \quad (\text{IV. 7})$$

D'après le tableau (IV. 8), nous pouvons constater que les valeurs du module de compressibilité B calculées par les coefficients C_{ij} et celles déterminées par l'équation d'état EOS présentés dans le tableau (IV. 3) sont très proches. Ce qui confirme le lien profond entre les propriétés structurales et élastiques.

IV.8.2 Paramètres mécaniques

Une fois les constantes élastiques établies, principales paramètres mécaniques tels que le module de cisaillement G , le module de Young E , le coefficient de Poisson ν , et le facteur d'anisotropie de Zener A , et certaines propriétés thermodynamiques telles que la température de Debye peuvent être définies. Ces paramètres sont les plus intéressants pour l'étude de la dureté des matériaux polycristallins, qui permet de les orienter vers une application industrielle donnée.

Commençant par le coefficient Zener A , l'un des paramètres les plus importants qui permet de mesurer l'anisotropie élastique dans les cristaux. A est défini par l'expression^[53, 54]:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{IV. 8})$$

Pour un matériau complètement isotrope, A prend la valeur de 1 tandis que, toute valeur différente de 1 est une mesure du degré d'anisotropie. Si A est supérieur à 1, le cristal est plus rigide le long de la diagonale $\langle 100 \rangle$, alors que si A est inférieur à 1, le cristal est plus rigide le long des axes $\langle 111 \rangle$.

Le module de cisaillement, ou module de rigidité G est une grandeur physique intrinsèque à chaque matériau, qui relie la contrainte de cisaillement à la déformation plastique [55]. Dans ce présent travail nous avons appliqué la méthode d'homogénéisation Voigt-Reuss-Hill pour obtenir le module de cisaillement G comme suit [56, 57]:

$$G = \frac{G_R + G_V}{2} \quad (\text{IV. 9})$$

Où G_V et G_R sont les modules de cisaillement de Voigt et de Reuss, correspondant respectivement aux valeurs limites supérieures et inférieures de G , exprimés par les formules ci-après [58, 59]:

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (\text{IV. 10})$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{IV. 11})$$

Le module de Young [60] ou module d'élasticité longitudinale ou encore module de traction E qui, pour un matériau homogène, relie la contrainte à la déformation. Il est donné par l'expression suivante :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{IV. 12})$$

Le coefficient de Poisson ν [52] est une grandeur sans dimension, qui permet de décrire le rapport entre le rétrécissement transversal et l'allongement longitudinal lorsqu'un matériau est étiré élastiquement par traction uniaxiale. Le coefficient de Poisson est relié à B et G par la relation suivante :

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{IV. 13})$$

Les valeurs mesurées du paramètre d'anisotropie A , du module de cisaillement G , du module de Young E , du coefficient de Poisson ν , et du rapport B/G des alliages demi-Heusler NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs à l'état d'équilibre ($T = 0\text{K}$ et $P = 0\text{GPa}$), sont regroupées dans le tableau (IV. 9).

Il ressort de tableau (IV. 9) que les facteurs d'anisotropie A prennent des valeurs différentes de 1, ce qui signifie que nos matériaux sont élastiquement anisotropes. Les valeurs de A pour NiVSn et FeVSn sont 3.36 et 1.76, respectivement. Ceci indique qu'ils sont plus rigides le long de la direction diagonale $\langle 100 \rangle$ tandis que la valeur de A est 0.49 pour RbCrSb et 0.31 pour RbCrAs, ce qui indique que ces derniers sont plus rigides suivant les axes $\langle 111 \rangle$ [54].

Cependant, nous constatons que la valeur du coefficient de cisaillement G calculée pour le FeVSn est nettement plus élevée (49.03 GPa) par rapport aux autres valeurs des autres composés, ce qui signifie qu'il est le plus résistant à la déformation plastique. A contrario, le RbCrAs affiche la valeur la plus basse (13.54 GPa), ce qui implique qu'une force faible peut le déformer. Le module de Young E traduit la rigidité d'un matériau, plus sa valeur est élevée, plus le solide est rigide. En comparant les résultats mentionnés dans le tableau ci-dessus, E semble être le plus petit pour RbCrAs (35.04 GPa) et le plus grand pour FeVSn (163.65 GPa), ce qui nous amène à dire que ce dernier est le plus dur à déformer.

Certains matériaux se cassent facilement, sans aucune déformation plastique, dans ce qu'on appelle une fracture fragile. D'autres sont plus ductiles, capables de se déformer plastiquement sans se rompre. L'estimation de la ductilité/ fragilité est très importante pour la conception des matériaux. D'après le critère de Pugh [52], une combinaison du module de compression (B) et du module de cisaillement (G) peut être utilisée pour séparer les matériaux ductiles ($B/G > 1.75$) des matériaux fragiles ($B/G < 1.75$). Par conséquent, le comportement fragile/ductile de nos alliages est étudié en termes de calculs de premiers principes. Nos calculs prévoient des valeurs de 2.69, 1.75, 1.78 et 2.09 pour NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs, respectivement, ce qui prouve que ce sont des matériaux ductiles. De plus, il est également possible de déterminer la fragilité ou la ductilité d'un corps solide en utilisant la règle du coefficient de Poisson reportée par Frantsevich et al [61]. Un matériau réagit de manière ductile ou fragile lorsque le coefficient de Poisson (ν) est supérieur ou inférieur à 0,26. Comme indiqué dans le tableau (IV.9), les valeurs ν sont 0.34, 0.25, 0.26 et 0.27 pour NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs, respectivement. Ces valeurs confirment la nature ductile de nos composés, déjà approuvée par le rapport de Pugh.

Tableau IV. 9: Facteur d'anisotropie (A), module de cisaillement (G en GPa), module de Young (E en GPa), le rapport (B/G) et le coefficient de Poisson (ν) pour nos alliages demi- Heusler NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs

Matériau	Approche	A	G	E	B/G	ν
NiVSn	GGA-PBE	3.36	49.03	130.88	2.69	0.34
FeVSn		1.76	64.47	163.65	1.75	0.25
RbCrSb		0.49	14.77	37.35	1.78	0.26
RbCrAs		0.31	13.54	35.04	2.09	0.29

D'autre part, il est bien connu que le coefficient de Poisson peut être également utilisé pour expliquer l'incompressibilité du matériau. La valeur critique du coefficient de Poisson est dans l'intervalle $0 < \nu < 0.5$. L'incompressibilité augmente lorsqu'on passe de 0 à 0.5 [62]. Les valeurs estimées du coefficient de Poisson pour tous nos composés apparaissent dans la limite supérieure, ce qui explique qu'ils sont faiblement compressibles en réponse à la déformation.

Une fois que nous avons déterminé les paramètres mécaniques, une autre propriété physique peut être déduite, la température de Debye.

IV.8.3 Température de Debye calculée par les paramètres mécaniques

Lorsque la température s'élève au-dessus du zéro absolu, tous les atomes du cristal vibrent progressivement avec une amplitude et une fréquence croissante jusqu'à une température seuil appelée température Debye notée θ_D . Celle-ci représente la température du mode vibratoire le plus élevé. La température de Debye est un paramètre physique crucial qui permet de corréler les propriétés élastiques avec les propriétés thermodynamiques telles que les phonons, la dilatation thermique, la conductivité thermique, la chaleur spécifique et l'énergie d'enthalpie. Elle est également un bon indicateur de la dureté des solides, plus la température θ_D est élevée, plus le solide est dur. La température de Debye peut être calculée à partir des paramètres mécaniques suivant la relation [63] :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \times \frac{N_A \rho}{M} \right]^{\frac{1}{3}} \times V_m \quad (\text{IV. 14})$$

Avec :

- h est la constante de Planck.
- k_B est la constante de Boltzmann.

- N_A est le nombre d'Avogadro.
- $\rho = \frac{M \times N_A}{V}$ est la densité du matériau.
- M est la masse moléculaire.
- n est le nombre d'atomes.
- V_m est la vitesse moyenne du son.

La vitesse moyenne du son V_m est liée aux vitesses du son transversales V_t et longitudinales V_l selon l'expression suivante ^[64] :

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{IV. 15})$$

Les vitesses V_m et V_t peuvent être facilement déterminés à partir du module de cisaillement (G) et du module de compressibilité (B) à l'aide de l'équation de Navier ^[59] :

$$V_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}} \quad (\text{IV. 16})$$

$$V_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (\text{IV. 17})$$

Dans le tableau (IV. 10), nous récapitulons les résultats obtenus pour la densité volumique (ρ), les vitesses de propagation du son, longitudinal, transversal et moyenne (V_t , V_l et V_m), respectivement, et la température de Debye θ_D .

Tableau IV. 10: La densité volumique ρ (en g/cm^3), vitesses du son longitudinal, transversal et moyenne (V_t , V_l et V_m en m/s), et température de Debye θ_D en K, calculées pour nos alliages à pression nulle.

Matériau	ρ	V_l	V_t	V_m	θ_D
NiVSn	4.42	6681.23	3330.53	3750.50	405.18
FeVSn	7.29	5238.03	2988.09	3320.79	384.02
RbCrSb	4.49	1815.57	3202.29	2018.77	190
RbCrAs	3.68	1918.74	3554.53	2141.68	201

Il ressort du tableau (IV. 10) que la famille des matériaux demi-Heusler à deux métaux de transition XVSn (avec X =Ni, Fe) présente des valeurs de température θ_D les plus élevée, indiquant que ces composés sont plus durs que RbCrSb et RbCrAs avec un seul métal de transition.

IV.9 Propriétés dynamiques

Afin d'évaluer la stabilité dynamique des composés demi-Heusler XVSn (avec X =Ni, Fe) et RbCrZ (avec Z= Sb, As), nous avons calculé leurs spectres de dispersions des phonons [65] à l'équilibre en utilisant l'approximation GGA-PBE le long des principales directions de haute symétrie de la zone de Brillouin de la cellule primitive. Le calcul autoconsistant est effectué dans une supercellule $2 \times 2 \times 2$ en alternant les forces de Hellmann-Feynman [66] agissant sur les atomes, les contraintes sur la maille unitaire et les vecteurs de déplacement atomique. À cette fin, nous avons choisi des déplacements atomiques de 0,05 Å comme valeurs appropriées.

Les courbes de dispersion des phonons fournissent des informations sur la stabilité dynamique d'un alliage. En effet, si un matériau ne présente pas des modes de phonons imaginaires (fréquences négatives), il est jugé dynamiquement stable. Ceci signifie que la structure cristalline est décisive, puisque la force nette sur les atomes de cet alliage est égale à zéro, en d'autres termes, il n'y a pas de force sur les atomes du cristal.

Les spectres des fréquences de vibration atomique obtenus des alliages NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs sont présentés dans la figure (IV. 17 (a1-a4)).

Suivant la figure (IV. 17 (a3)), tous les modes phonon du RbCrSb sont positifs, nous pouvons donc confirmer sa stabilité dynamique à l'état fondamental. En revanche, Les courbes de dispersion.

D'après les figures (IV. 17 (a1)) et (IV. 17 (a4)), les courbes de dispersion des phonons pour le NiVSn et le RbCrAs présentent des fréquences imaginaires, indiquant leur instabilité

dynamique. Ce résultat surprenant a été vérifié en calculant les constantes de force avec des supercellules $3 \times 3 \times 3$ plus grandes, ce qui a confirmé l'existence de modes imaginaires. Cependant, le calcul des énergies de formation et de cohésion ainsi que l'analyse mécanique révèlent leur stabilité. Dans ce cas, nous pouvons dire que les fréquences imaginaires sont le résultat de la présence de modes de phonons mous qui ont provoqué un mouvement atomique collectif à l'intérieur de la maille élémentaire. Par conséquent, les deux composés ont subi une transition de phase d'une structure cristalline de symétrie supérieure à une structure cristalline de symétrie inférieure (instabilité structurale) [67-71].

Cette transition est accompagnée d'une diminution des fréquences de vibration de certains modes qui peuvent même s'annuler. Il existe des matériaux Heusler intéressants pour les applications de mémoire de forme magnétique qui présentent également des instabilités dynamiques [72-74]. Sur la base de ces références, nous pouvons affirmer que l'instabilité dynamique des composés NiVSn et RbCrAs ne signifie pas l'impossibilité de leur réalisation expérimentale.

Pour le composé FeVSn, la figure (IV. 17 (a₂)) montre qu'il existe quelques modes imaginaires au point Γ , indiquant une instabilité dynamique dans la phase cubique à zéro kelvin. Au-delà de 0 K, les courbes de distribution des phonons prennent des valeurs positives c'est à dire que l'alliage FeVSn maintient son état d'équilibre dynamique.

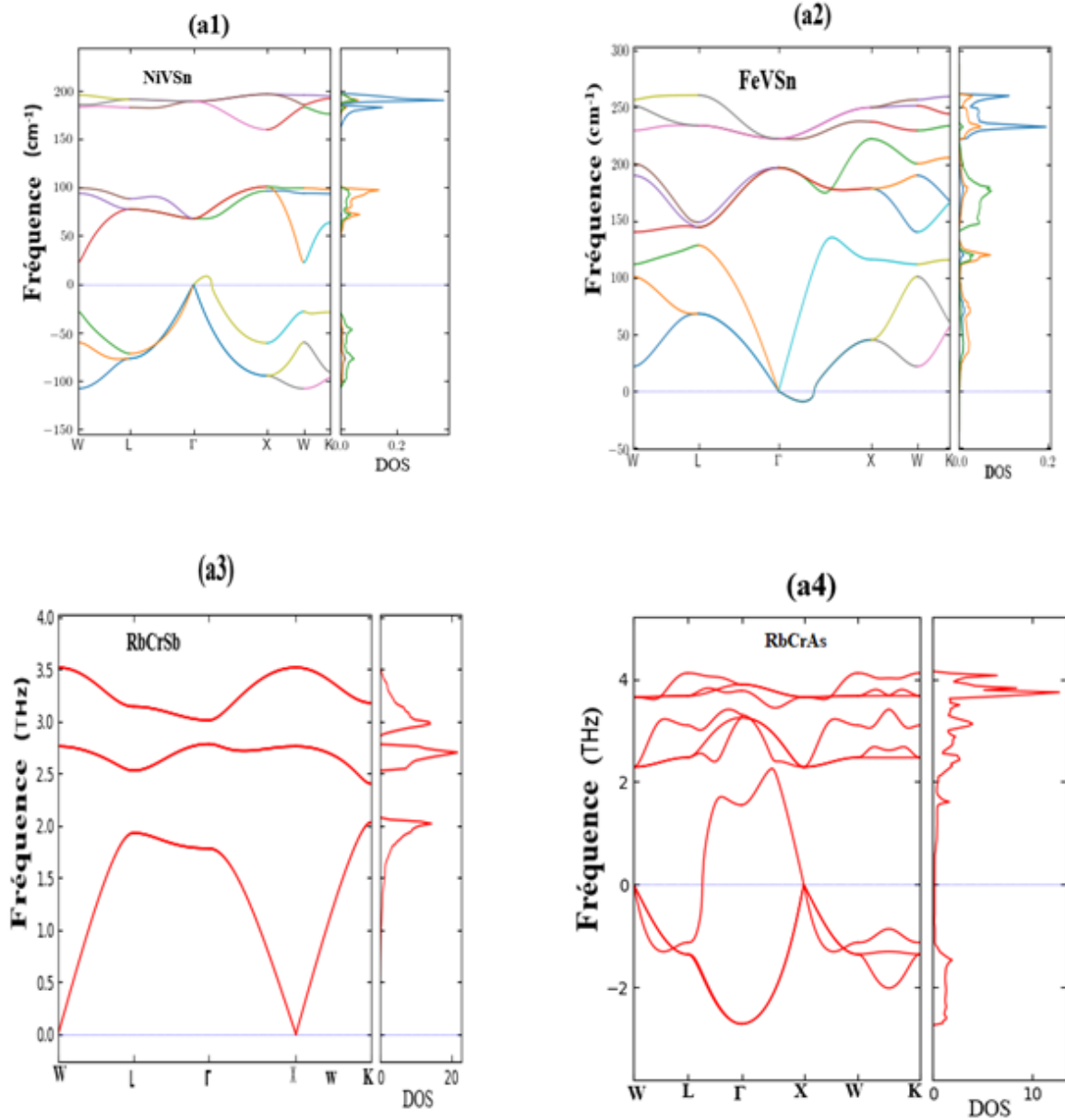


Figure IV. 17: Les courbes de dispersion et densité d'états des phonons, calculés par GGA-PBE pour les composés NiVSn (a₁), FeVSn (a₂), RbCrSb (a₃) et RbCrAs (a₄).

IV.10. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques magnétiques, élastique ainsi que la stabilité dynamique de quatre alliages de la famille demi-Heusler ternaire NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs, au moyen de calculs ab-initio, basés sur la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2K. Le but principal étant de proposer de nouveaux matériaux, innovants, prometteurs et adaptés aux applications technologiques, notamment en spintronique.

Dans un premier temps, nous nous sommes focalisé sur les propriétés structurales en utilisant GGA-PBE pour le traitement de l'énergie d'échange et corrélation. L'optimisation structurale des différentes phases attribuées aux matériaux révèle que la phase cristalline la plus stable pour NiVSn et FeVSn est dans la structure ferromagnétique de type 1, tandis que RbCrSb et RbCrAs préfèrent de se cristalliser dans la structure ferromagnétique type 3. Cependant les valeurs négatives des énergies de formation E_f et de cohésion E_c indiquent que ces matériaux sont stables et se forment spontanément dans des conditions d'équilibre.

Une analyse systématique des propriétés électroniques nous a permis de prédire le mécanisme du comportement demi-métallique ferromagnétique (DMF) dans nos alliages. Les résultats électroniques montrent également que l'origine de gap dans les demi-Heusler NiVSn et FeVSn contenant deux métaux de transition est due aux orbitales $3d$ de Ni(Fe) et $3d$ de V. En revanche, les demi-Heusler ternaires RbCrSb et RbCrAs ont un seul métal de transition possèdent une bande interdite minoritaire attribué aux orbitales $3d$ de Cr et p de Sb(As).

Le comportement DMF est confirmé par le calcul des propriétés magnétiques, où nous avons observé un moment magnétique total entier obéissant à la règle de Slater Pauling. Les résultats magnétiques montrent également que le moment magnétique total dans ces composés provient principalement des orbitales $3d$ du métal de transition, tandis que la contribution des autres éléments est presque négligeable.

Dans cette étude, nous avons pu toucher l'efficacité de la méthode mBJ-GGA+U qui a permis de décrire correctement les propriétés électroniques et magnétiques de nos matériaux. Ces derniers se sont avérés être de bons candidats pour des applications spintroniques.

Dans un second temps, nous avons calculé les propriétés élastiques qui nous ont permis de déduire un ensemble de paramètres mécaniques tels que l'anisotropie (A) le module de cisaillement (G), du module de Young (E), le coefficient de Poisson (ν), et le rapport B/G . Les

constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} obtenues pour les quatre composés répondaient bien aux critères de stabilité élastiques. Cela indique que les demi-Heusler étudiés sont mécaniquement stables dans les phases considérées. En outre, les valeurs des paramètres mécaniques décrivent l'anisotropie, la rigidité et la ductilité de nos matériaux.

Finalement, nous avons étudié la dynamique des phonons de nos composés, nous avons constaté que le RbCrSb est dynamiquement stable en raison de l'absence de modes imaginaires dans les courbes de dispersion des phonons. A haute pression et à $T=0$ K, FeVSn développe quelques modes imaginaires liés à l'instabilité dynamique. Cependant, il se stabilise au-delà de 0 K. NiVSn et RbCrAs sont dynamiquement instables en raison de la présence de modes mous. Cette instabilité résulte d'une transition structurale que les deux matériaux ont subie.

Les informations fournies par cette étude théorique sont tous des résultats prédictifs. Nous croyons que nos calculs sont fiables, et nous encourageons le futur travail expérimental de prouver nos résultats.

Références bibliographiques

- [1] Z. Hou, W.Wang, G. Xu, X. Zhang, Z. Wei, S. Shen, E. Liu, et al., *Phys. Rev. B* **92** 235134 (2015).
- [2] H. Rozale, A. Amar, A. Lakdja, A. Moukadem, A. Chahed, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **336** 83 (2013).
- [3] F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balke, *Semiconductor Science and Technology* **27** 063001 (2012.)
- [4] M.Rostami, M. Abedi, P. Amantorkaman, F.Kanjouri, *Vacuum* **175** (2020).
- [5] S. Gardelis et al., *Journal of Physics: Conference Series* **10** 167 (2005).
- [6] H. Lin, L.Wray, Y. Xia., et al., *Nature Mater* **9** 546 (2010).
- [7] H. S. Zaferani, A. Darebaghi, S.-J.Hong, D.Vashae, , & R. Ghomashchi, *Energies* **13** 1459 (2020).
- [8] Li. Guan-Nan, Jin. Ying-Jiu, *Chinese Phys. Lett* **26** 107101 (2009).
- [9] D. Kalita, N. Limbu, M. Ram, R.Kalita, A.Saxena, *Materials Today Communications* **29** 102799 (2021)
- [10] R. Meenakshi, R. Aram Senthil Srinivasan, A. Amudhavalli, R. Rajeswarapalanichamy & K. Iyakutti, *Phase Transitions* **94** 415 (2021).
- [11] J-B. Gu, C.-J. Wang, Y.Cheng, L. Zhang, L.C.Cai, G.F. Ji, *Computational Materials Science* **96** 72 (2015).
- [12] B. Bouadjemi, T. Lantri, M. Matougui, M. Houari, R. Bentata, Z. Aziz, S. Bentata, *SPIN* **2** 2050010 (2020).
- [13] Z. Hao, R. Liu, Y. Fan, L.i Wang, *Journal of Alloys and Compounds* **820** 153118 (2020).
- [14] M. Hammou, F. Bendahma, M. Mana, S. Terkhi, N. Benderdouche, Z. Aziz et B Bouhafis *SPIN* **10** 2050029 (2020).
- [15] M. A. Bennani, Z. Aziz, S. Terkhi, E. H. Elandaloussi, B. Bouadjemi, D. Chenine, M. Benidris, O. Youb, S. Bentata, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **3** (2021).
- [16] C.N.Chu, N.Saka, et N.P.Suh, *Mater. Sci. Eng* **95** 303 (1987).
- [17] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. (Berlin: Springer) (1988).
- [18] A. Kokalj, J. Mol, *Graphics Modelling* **17** 176 (1999).
- [19] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136** 864 (1964).
- [20] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz *WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Techn. Universität: Wien, Austria) (2001).
- [21] W. Zhigang et R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* **73** 235116 (2006).
- [22] F.Tran and P. Blaha, *Physical Rev. Lett* **102** 226401 (2009).
- [23] V.I.Anisimov, J. Zaanen, and O.K. Andersen, *Physical Review B* **44** 943 (1991).
- [24] S.L. Dudarev, et al., *Physical Review B* **57** 1505 (1998).
- [25] A. Amudhavalli, R. Rajeswarapalanichamy et K. Iyakutti, *Comp. Mater. Sci* **148** 87 (2018).
- [26] D. P. Rai et al., *J. Alloys Compd* **589** 553 (2013).
- [27] A. Ahmad, A. K. Das, & S. K. Srivastava, *Eur. Phys. J. B* **93** 96 (2020).
- [28] Thomas. Charpin, *Lab. Géométriques de l'IPGP* (Paris, France).
- [29] G.Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci* **6** 15 (1996).

- [30] X.Gonze, C. Lee *Phys. Rev. B* **55** 10355 (1997).
- [31] A. Togo et I. Tanaka, *Scr. Mater* **108** 1 (2015).
- [32] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30** 5390 (1944).
- [33] J. Ma et al., *Phys. Rev. B.* **95** 024411 (2017).
- [34] M. A. Sattar, M. Rashid, M. R. Hashmi , M. N. Rasool, A. Mahmood S.A. Ahmad, *Materials Science in Semiconductor Processing* **51** 48 (2016).
- [35] J.E. Saal, S. Kirklin, M. Aykol, et al. *JOM* **65** 1501 (2013).
- [36] S.Kirklin, J. Saal, B. Meredig, et al., *npj Comput Mater* **1** 15010 (2015).
- [37] N. Karimian and F. Ahmadian, *Solid States Comm* **223** 60 (2015).
- [38] M.S. Suleiman, D.P. Joubert, *physica status solidi b* **252** 2840 (2015).
- [39] M. I. Aroyo, D. Orobengoa, G. de la Flor, E. S. Tasci, J. M. Perez-Mato et H. Wondratschek, *Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances* **70** 126 (2014).
- [40] R. K. Thapa, Sandeep, M. P. Ghimire et Lalmuanpuia, *Indian J. Phys* **85** 727 (2011).
- [41] S.A.Sofi et D. C. Gupta, *Journal of Solid State Chemistry* **284** 121178 (2020).
- [42] J.Ma, V .I.. Hegde, K. Munira, Y. Xie, S. Keshavarz, D. T. Mildebrath, C. Wolverton, A .W. Ghosh et W. H. Butler, *Phys. Rev. B* **95** 024411 (2017).
- [43] M. K. Yadav et B. Sanyal, *J. Alloys Compd* **622** 388 (2015).
- [44] S.Chibani, O. Arbouche, M. Zemouli, K. Amara, Y. Benallou, Y. Azzaz et M. Ameri, *J. Electron. Mater* **47** 196 (2017).
- [45] X .Wang et al., *RSC Adv* **6** 57041 (2016).
- [46] S-H. Wei et A. Zunger, *Phys. Rev. B* **37** 8958 (1987).
- [47] W.G. Zeier, J. Schmitt, G. Hautier, U. Aydemir, Z.M. Gibbs, C. Felser, G.J. Snyder, *Nat. Rev. Mater.* **1** 16032 (2016).
- [48] T. Graf, C. Felser, S.S. Parkin, *Prog. Solid State Chem* **39** 1 (2011).
- [49] R. J. Soulen, *Jr Science* **282** 85 (1998).
- [50] M. Born, K. Huang, *ActaCrystallographica* **8** 444 (1956).
- [51] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals* (Oxford University Press: New York) (1985).
- [52] S. F. Pugh, *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci* **45** 823 (1954).
- [53] A. Reuss, *Z. Angew. Math Phys* **9** 49 (1929).
- [54] J.F. Nye, *Dunod* **84** 335 (1961).
- [55] F. Hongzhi, L. Dehua, PengFeng, G.Tao, C. Xinlu, *Comput Mater Sci* **44** 774 (2008).
- [56] H.C. Cheng, C.F. Yu, W.H. Chen, *J Alloys Comp* **546** 286 (2013).
- [57] B. Mayer, H. Anton, E. Bott , M. Methfessel, J. Sticht, J. Harris, P.C. Schmidt, *Intermetallics* **11** 00127 (2003).
- [58] W. Voigt, *Lehrbush Der Kristallphysik* (Taubner: Leipzig) (1928).
- [59] E.Schreiber, O. L. Anderson et N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements* (McGraw-Hill: New York) (1973).
- [60] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Lond A* **65** 349 (1952).
- [61] I. N. Frantsevich, F. F. Voronov, S. A Bakuta, *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook I.N. Frantsevich* (Naukova Dumka: Kiev) (1983).
- [62] P.H. Mott, J.R. Dorgan , C.M. Roland, *J. Sound Vib* **312** 572 (2008).
- [63] P. Wachter, M. Filzmoser et J. Rebiant, *Physica B* **293** 199 (2001).
- [64] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristall-physik* (Taubner: Leipzig) (1929).

- [65] D. Strauch et B. Dorner, *J. Phys.: Condens. Matter* **2** 1457(1990).
- [66] G. Kresse et J. Hafner, *Physical Review B*. **47** 558 (1993).
- [67] R. Vali, *Materials Science* **44** 779 (2008).
- [68] R. Vali, *Solid State Communications* **148** 29 (2008).
- [69] R. Vali, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **69** 876 (2008).
- [70] D. V. Suetin et I. R. Shein, *Physics of the Solid State* **60** 213 (2018).
- [71] A. Gherriche, A. Bouhemadou, Y. Al-Douri, S. Bin-Omran, R. Khenata, M. A. Hadi, *Materials Science in Semiconductor Processing* **131** 105890 (2021).
- [72] A. T. Zayak, P. Entel, K. M. Rabe, W. A. Adeagbo, and M. Acet, *Phys. Rev. B* **72** 054113 (2005).
- [73] P. Webster, K. Ziebeck, S. Town, and M. Peak, *Philos. Mag. B* **49** 295 (1984).
- [74] C. Bungaro, K. M. Rabe, and A. Dal Corso, *Phys. Rev. B* **68** 134104 (2003).

Chapitre V : Résultats et discussions. Partie II

*Etude des propriétés thermodynamiques
des alliages demi-Heusler NiVSn, FeVSn,
RbCrSb et RbCrAs.*

V.1 Introduction

Les matériaux ici étudiés présentent de riches propriétés à l'échelle macroscopique qui ont pour origine des structures géométriques et électroniques particulières. Toutefois, une compréhension claire sur le comportement spécifique de ces matériaux (stabilités chimique et thermique, stabilité et comportement mécanique, phases et microstructures,) dans leur environnement nécessite une connaissance approfondie sur leurs propriétés thermodynamiques. Aujourd'hui, l'accès aux mesures thermiques constitue un outil précieux pour la maîtrise de la technologie des alliages. Les applications de ces connaissances couvrent la quasi-totalité des activités industrielles, y-compris l'électronique (capteurs nano et microélectroniques), le génie des procédés de matériaux (la production électrique et la conversion d'énergie), la chimie (synthèse et réaction), et plusieurs autres applications. Dans notre travail, l'un des principaux avantages du calcul des propriétés thermodynamiques est de fournir des données essentielles pour l'optimisation des procédés d'élaboration de ces nouveaux matériaux et d'anticiper sur leur future réaction lorsqu'ils sont exposés à des contraintes de pression ou de température élevées. Par cet effet, nous allons dresser un bilan théorique sur les propriétés thermodynamiques des quatre alliages demi-Heusler NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs, par le biais de calcul ab-initio.

Ce chapitre, décrit en premier lieu la méthode de calcul et la théorie de base pour la modélisation et la simulation des propriétés thermodynamiques. Ensuite, nous discuterons les principaux effets des très hautes pressions et températures sur des paramètres cristallographiques (volume et module de compression) et des grandeurs thermodynamiques tels que la température de Debye (θ_D), la capacité thermique (C_V), le coefficient de dilatation thermique (α), l'entropie (S), le coefficient Grüneisen (γ) et la conductivité thermique (k_l).

V.2 Méthode de calcul

Les caractéristiques thermodynamiques sont étroitement liées aux vibrations du réseau d'atomes constituant le solide, autrement dit les phonons. Le calcul de ces propriétés par des approches du premier principe, ne peut être réalisé qu'autour d'un certain nombre d'outils spécifiques sur lesquels l'optimisation du système est possible. Alors, pour ce faire il est nécessaire de prendre en compte l'état d'équilibre thermodynamique du matériau, en appliquant le modèle de Debye quasi-harmonique ^[1,2]. Cette méthode est mise en œuvre dans le programme GIBBS développé par Blanco et ses collègues ^[3]. Elle nécessite uniquement un ensemble de points de l'énergie totale en fonction du volume E-V autour de la géométrie d'équilibre. Ces valeurs ont été obtenues dans notre cas en optimisant la géométrie d'équilibre du cristal à $T = 0$

K et $P = 0$ GPa, par l'approximation GGA-PBE, basée sur la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW).

Les propriétés thermiques des quatre alliages considérés ont été déterminées dans une plage de température allant de 0 à 750 K (avec un pas de 50K), et dans un intervalle de pression variant entre 0 et 18 GPa (d'un pas de 5 GPa) pour la phase la plus stable. Les résultats de nos calculs vont fournir des données complémentaires importantes au travail expérimental.

V.3 Modèle de Debye

En physique du solide, Le modèle de Debye est une méthode développée par Peter Debye en 1912 [4] pour estimer la contribution des phonons à la chaleur spécifique (capacité thermique) dans un solide. En effet, c'est les vibrations du réseau qui assurent le transfert de la chaleur dans un matériau et sous l'action d'un gradient de température, les atomes gagnent une énergie thermique qui conduit à une vibration mécanique se propageant dans le solide. La vibration de chaque atome est transmise aux atomes voisins et produit l'onde élastique quantifiable (le phonon), appelées aussi ondes acoustiques [5]. Ce qui fait que, un matériau gagne ou perd de la chaleur en gagnant ou perdant des phonons. Le modèle de Debye traite de manière harmonique les vibrations du réseau et offre la possibilité d'introduire de manière simple et efficace la contribution des phonons dans la description de l'énergie de Gibbs. De fait il n'existe aucune influence entre la température et la géométrie du système. Il est nécessaire d'introduire l'approximation quasi-harmonique pour garder la simplicité du comportement harmonique, tout en introduisant des effets anharmoniques, à travers des effets externes, telle que la pression [6,7]. La densité d'état des phonons est amenée à varier en fonction de la configuration du cristal. Cependant, en introduisant l'approximation quasi-harmonique, il est alors dit modèle Quasi-harmonique de Debye.

V.4 Loi de Dulong et Petit

En thermodynamique, la loi de Dulong-Petit stipule qu'à des températures élevées, selon laquelle la capacité thermique molaire d'un élément est une valeur constante, indépendante de la nature de l'élément solide, et égale à $3R$ (en $J.K^{-1}.mol^{-1}$) où R est la constante des gaz parfaits. La loi a été formulée en 1819 sur la base des observations des physiciens français Pierre-Louis Dulong et Alexis-Thérèse Petit. Si la chaleur spécifique d'un élément est mesurée, son poids atomique peut être calculé à l'aide de cette loi empirique, et de nombreux poids atomiques ont été initialement dérivés de cette manière [6].

V.5 Formalisme du Modèle Quasi Harmonique de Debye

La détermination des propriétés thermodynamiques est établie à partir de la connaissance de l'équation d'état (*EOS*) et le potentiel chimique (μ). Où l'équation d'état (*EOS*) d'une phase cristalline donnée décrit son comportement en fonction de l'évolution des paramètres macroscopiques, notamment la pression P et la température T . Le potentiel chimique (μ) est une grandeur qui régit plutôt la transition et la stabilité de phase du solide [5]. Ce modèle caractérise l'énergie d'un solide (E) en fonction du volume cristallin (V), et où le programme de GIBBS utilise le modèle quasi-harmonique de Debye pour générer la température de Debye $\theta_D(V)$, et obtenir la fonction de Gibbs de non-équilibre $G^*(V; P, T)$, et minimise G^* pour dériver l'équation d'état thermique (*EOS*) $V(P, T)$ et la fonction de Gibbs à l'équilibre $G(P, T)$ de la phase correspondante. Plus spécifiquement, lorsqu'un système est amené à une température T , et subit une pression hydrostatique constante P , l'état d'équilibre de la phase cristalline correspond à celui qui réduit au minimum l'énergie de Gibbs hors-équilibre $G^*(V; P, T)$ tel que suit [8] :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{vib}(\theta_D(V), T) \quad (V.1)$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale par maille du cristal, obtenue par différentes méthodes d'approximation dans notre travail, nous avons utilisé l'approximation GGA-PBE. PV représente la constante hydrostatique et A_{vib} correspond à l'énergie vibrationnelle libre de Helmholtz, qui peut s'écrire à l'aide du modèle de Debye de la densité d'états des phonons sous la forme suivante [3, 9] :

$$A_{vib} = nK_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\theta_D/T} \right) - D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \right] \quad (V.2)$$

Dans cette équation, n est le nombre d'atomes/unité de formule (par cellule unitaire), K_B est la constante de Boltzmann, $D \left(\frac{\theta_D}{T} \right)$ est l'intégrale de Debye et le dernier terme θ_D désigne la température de Debye.

Le modèle de Debye est une approche approximative du spectre des phonons fréquemment utilisée [10]. Elle ignore la nature corpusculaire discontinue du solide et le prend pour un milieu continu, élastique et isotrope. Dans tel milieu, la température de Debye caractéristique du solide, est une constante qui doit être obtenue à partir des coefficients élastiques de même géométrie. La théorie de Debye considère en effet que les vibrations d'un solide sont considérées comme des ondes élastiques et par conséquent, la température de Debye

d'un solide est reliée directement à la vitesse moyenne du son. Ici, pour un solide anisotrope ayant un coefficient de Poisson (ν) [7], la température de Debye (fréquence du phonon) est exprimé par l'expression suivante [3]:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K_B} \left(6\pi^2 n V^{1/2} \right)^{1/3} f(\nu) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (V.3)$$

Tel que, M est la masse moléculaire par unité de cellule, ν est le coefficient de poisson calculé à partir des constantes élastiques à partir des constantes élastiques et $f(\nu)$ est définie par [11] :

$$f(\nu) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\nu}{1-2\nu} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (V.4)$$

θ_D dépend également du module de compressibilité adiabatique du cristal noté B_S , qui est estimé en termes de compressibilité statique à l'aide de la relation suivante [2] :

$$B_S \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (V.5)$$

Avec $E(V)$ est l'énergie totale du cristal à $T=0K$. En considérant l'ensemble des valeurs (E, V), obtenues par la méthode FP-LAPW pour les conditions statiques ($T=0K$), le modèle quasi harmonique permet d'obtenir la fonction de Gibbs hors équilibre $G^*(V, P, T)$ en fonction de V, P et T peut être réduite au minimum par rapport au volume V sous la forme :

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{V \partial} \right]_{P, T} = 0 \quad (V.6)$$

Une minimisation de G^* nous permet d'obtenir l'équation d'état thermique (EOS), le volume $V(P, T)$ et le potentiel chimique de la phase correspondante ($G^*(V, P, T)$) [2].

Une fois l'équilibre atteint pour un couple donné (P, T), les propriétés thermiques sont calculées à partir des relations thermodynamiques standards. Les propriétés thermodynamiques telles que l'énergie interne (U_{vid}), l'entropie (S), chaleur spécifique C_v (à volume constant) et C_p (à pression constante) peuvent être évalué dans le modèle quasi-harmonique suivant les équations [11-14] :

$$U_{vid} = nK_B T \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3D \frac{\theta}{T} \right] \quad (V.7)$$

$$S = nK_B \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (V.8)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_V = 3nK_B \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (V.9)$$

$$C_P = C_V(1 - \alpha\gamma T) \quad (V.10)$$

Où Le paramètre de Grüneisen (γ) est utilisé pour représenter le paramètre de Grüneisen et est calculé à partir de l'expression suivante :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta_D(V)}{d \ln V} \quad (V.11)$$

Le coefficient de dilatation (α) est défini comme ci-dessous:

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (V.12)$$

Avec B_T est le module de compressibilité thermique.

Dans ce qui suit, nous aborderons l'influence des hautes pressions et températures sur les paramètres de nos matériaux.

V.6 Effet de la température et de la pression

V. 6. 1. Le Volume (V)

Nous avons calculé et présenté dans la figure (V.1), la variation des volumes des mailles unitaires avec la température à différentes pressions, pour les alliages NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs.

Nous observons que le volume est approximativement constant lorsque la température varie de 0 à 100K. Cependant, au-delà de 100K, il augmente faiblement de manière quasi-linéaire avec l'augmentation de la température.

La dilatation du réseau n'apparaît qu'au-dessus de cette température. D'autre part, le volume décroît lorsque la pression augmente à température constante. En même temps, nous remarquons que le taux de la décroissance diminue significativement lorsque la pression augmente. Par conséquent, nous pouvons conclure que la pression comprime le matériau, tandis que la température provoque une expansion.

À pression et température nulles (0K et 0GPa), les valeurs calculées du volume primitif des cristaux sont de 344.48, 349.44, 657.43 et 572.73 bohr³ pour NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs, respectivement. Ces résultats présentent une bonne cohérence avec ceux obtenues à partir des propriétés structurales (Voir le tableau IV. 3).

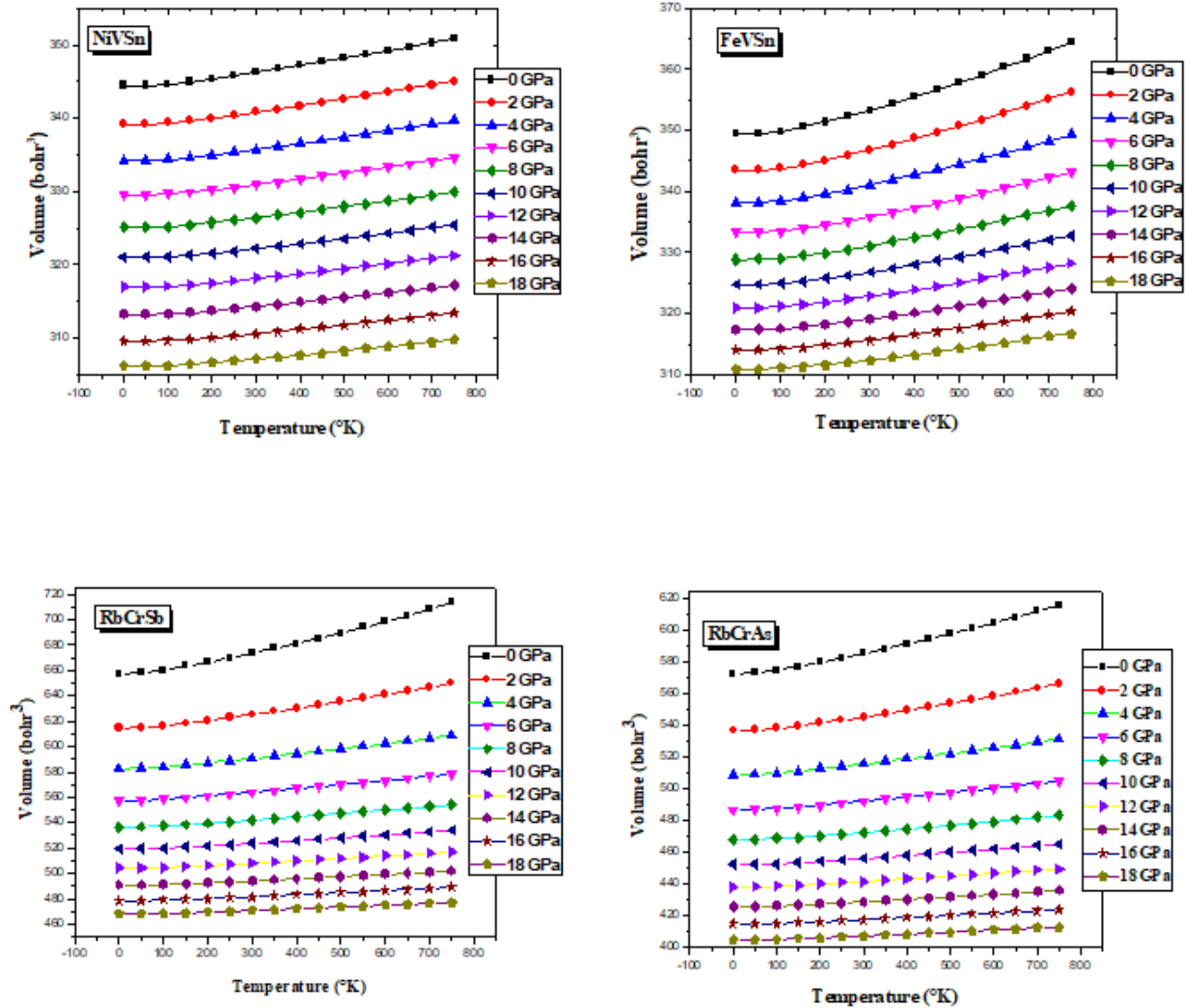


Figure V. 1: Variation de volume (V) de la cellule unitaire en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages demi-Heusler $XVSn$ (avec $X = Ni, Fe$) et $RbCrZ$ (avec $Z = Sb, As$).

V.6.2 Module de compressibilité (B_S)

Le module de compressibilité (B_S) est une caractéristique mécanique du solide isotrope qui définit la résistance au changement de volume lorsqu'une compression isostatique lui est appliquée. Il s'agit d'une mesure de l'énergie nécessaire pour produire une déformation donnée.

La figure (V.2) illustre la dépendance du module de compressibilité en fonction de la température et la pression des alliages demi-Heusler NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs.

D'après les graphes de la figure (V.2), nous remarquons une diminution de B_S avec l'augmentation de la température à une pression fixe et une augmentation avec la pression à une température constante.

Dans la gamme de température de 0-100K, aucun changement significatif n'est observé, mais au-dessus de 100K, B_S augmente linéairement avec la pression pour toute température donnée. Cela signifie que l'augmentation parallèle de la température et de la pression entraîne une diminution de la rigidité du matériau. Cependant, le module de compressibilité apparent est plus sensible à la pression qu'à la température, car nous constatons qu'il augmente remarquablement à température constante avec la hausse de la pression. La diminution du module de compressibilité avec l'augmentation de la température est expliquée par l'augmentation du volume de la maille élémentaire, résultant de l'élévation de la température. La relation de proportionnalité inverse entre le module de compressibilité B_S et le volume est bien vérifiée dans le cas de nos alliages.

Les valeurs calculées de B_S à pression nulle et température nulle sont d'environ 125.89, 117.47, 25.61 et 27.22 GPa pour NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs, respectivement. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par l'équation de Birch-Murnaghan (**Voir le tableau IV. 3**) et par les calculs élastiques (**Voir le tableau IV. 8**).

Le module de compressibilité d'un cristal est directement lié à sa rigidité. Par conséquent, les valeurs élevées obtenues pour NiVSn et FeVSn indiquent qu'ils sont plus rigides que RbCrSb et RbCrAs et ne se déforment pas facilement.

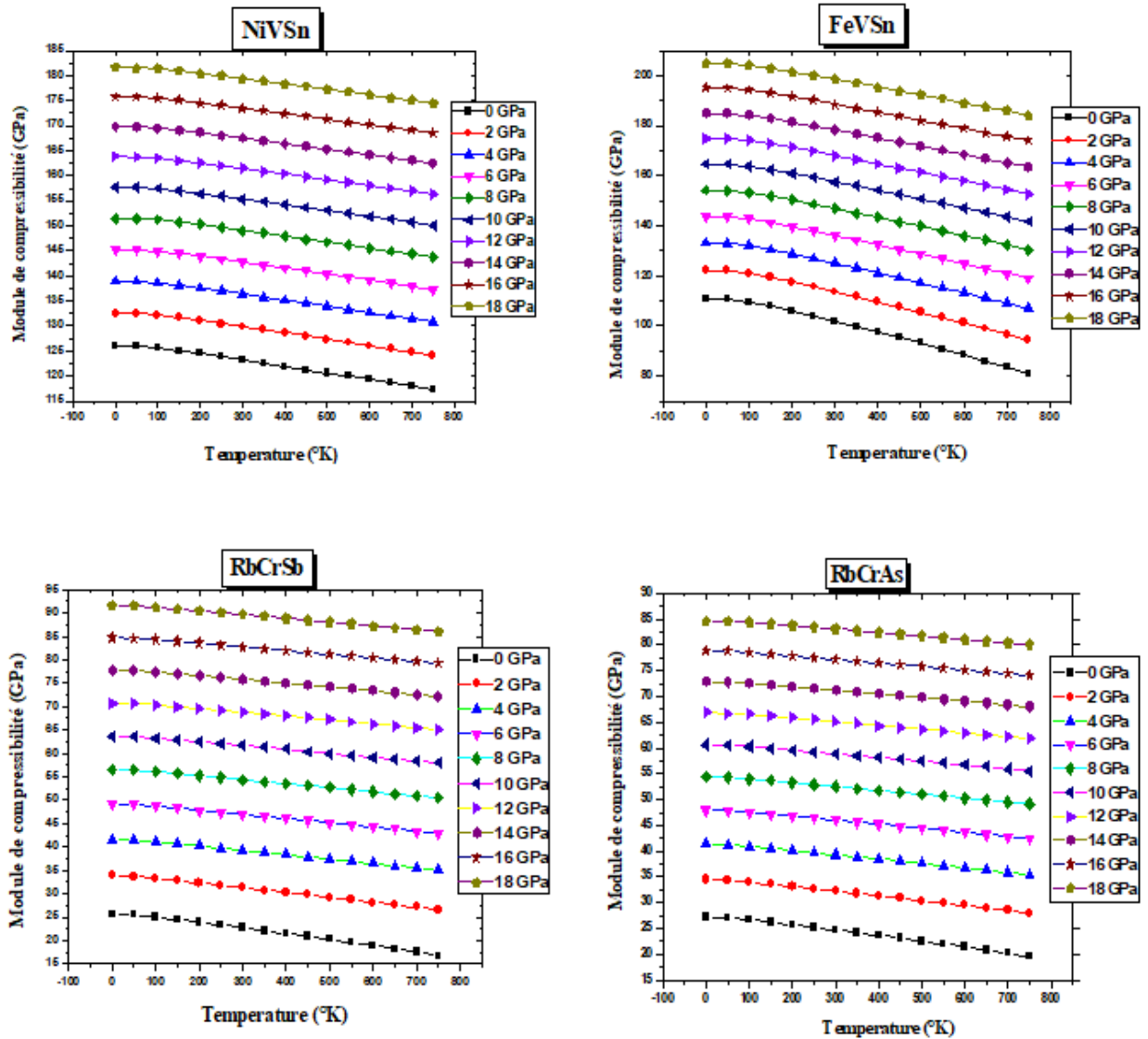


Figure V. 2: Variation du module de compressibilité (B_S) en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages demi-Heusler XVSn (avec X =Ni, Fe) et RbCrZ (avec Z= Sb, As).

V.6.3 Température de Debye (θ_D)

La température de Debye (θ_D) est un paramètre physique important, principalement lié à la capacité thermique, à la conductivité thermique, à la chaleur spécifique, aux forces des liaisons interatomiques et à la rigidité des solides. θ_D est la température nécessaire pour exciter tous les phonons dans un cristal. En dessous de cette température, les effets mécaniques quantiques sont très importants pour comprendre les propriétés thermodynamiques, tandis qu'au-dessus d'elle, ils sont censés être négligés.

La signification physique de la température de Debye consiste à séparer les hautes fréquences des basses fréquences. Les propriétés quantiques commencent à agir à partir d'une certaine fréquence limite (vers les basses fréquences). Au-delà de cette fréquence limite, les propriétés physiques sont expliquées par la théorie classique. En général, la température de Debye est proportionnellement liée à la force des liaisons chimiques et à la vitesse du son, qui augmente avec la dureté du matériau ^[15]. La valeur de θ_D peut varier considérablement d'un matériau à l'autre, dépendant en grande partie du type de liaison. Plus une liaison chimique est rigide, plus la température de Debye est élevée.

Les valeurs de θ_D ont été calculées en fonction de la température et de la pression et les résultats obtenus sont présentés dans la figure (V.3). Nous pouvons distinguer que la température de Debye diminue progressivement avec l'augmentation de la température, lorsque la pression est maintenue constante. Dans la gamme des basses températures, de 0 à 100 K, la variation de θ_D est quasiment constante et elle diminue linéairement avec l'augmentation de la température à partir de $T > 100$ K. En revanche, à température constante, θ_D augmente continuellement avec l'augmentation de la pression. Le taux de diminution de la température de Debye devient plus fort à haute température et à basse pression.

La valeur calculée de la température de Debye des composés étudiés à pression et température nulles sont 417.04, 384.20, 191.95 et 213.82 K, pour NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs, respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec celles déterminées à partir des constantes élastiques reportées dans le tableau (IV. 10). Les résultats obtenus signifient que les composés XVSn (avec X = Ni, Fe) sont plus durs que RbCrZ (avec Z = Sb, As) puisqu'ils présentent une température de Debye plus élevée.

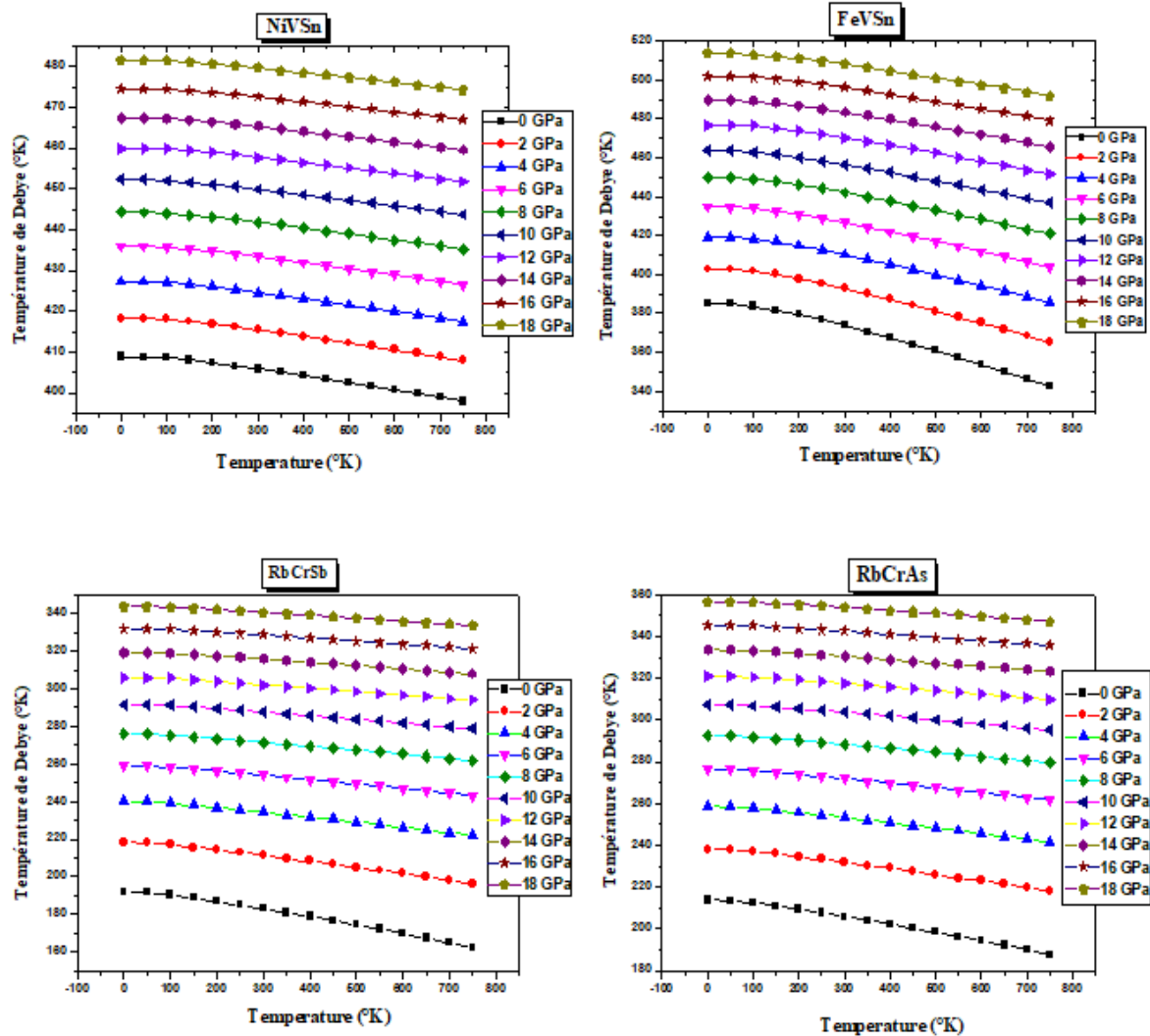


Figure V. 3: Variation de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages demi-Heusler XVSn (avec X =Ni, Fe) et RbCrZ (avec Z= Sb, As).

V.6.4 La capacité calorifique à volume constant (C_V)

La capacité thermique volumétrique est un paramètre important pour analyser les propriétés thermodynamiques du matériau. Elle est définie comme la quantité de chaleur requise par une masse donnée d'un matériau pour générer un changement unitaire de sa température. En général, la capacité thermique C_V fournit de nombreuses informations sur la transition de phase, la vibration du réseau et le processus de transfert de chaleur. Nous montrons dans la figure (V.4) l'évolution de la capacité calorifique à volume constant en fonction de la température sous différentes valeurs de pression pour les composés NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs.

La capacité thermique C_V des systèmes étudiés, dévoile trois comportements différents en fonction de la température dans la gamme considérée. Tout d'abord, à basse température (inférieures à 100 K), C_V augmente rapidement avec l'augmentation de la température suivant la règle de Debye ($\propto T^3$) [16]. En d'autres termes, le C_V diminue avec l'augmentation de la pression, ce qui implique que la température et la pression ont des influences opposées et l'effet de la température sur le C_V est plus important que celui de la pression. C_V est proportionnelle à T^3 et elle est déterminé selon la relation de Debye simplifiée :

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} N K_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 = \alpha T^3 \quad (V.13)$$

Dans cette équation, $N = n \cdot NA$, avec n est nombre d'atomes dans la formule chimique, NA désigne le nombre d'Avogadro, et K_B est la constante de Boltzmann. est dû à l'approximation anharmonique du modèle de Debye à basse température utilisée dans les calculs.

La deuxième région, dans la zone de température moyenne, allant de 200 à 400K, C_V augmente toujours avec la température mais l'ampleur de l'augmentation devient plus faible.

La troisièmement région, à des températures élevées $T > 400K$, l'effet de la température n'est plus prononcé car C_V tend vers une valeur constante et se rapproche de la limite de Dulong-Petit [16], comme le prédit la théorie, ce qui est fréquent dans tous les solides à haute température. En effet, à haute température, les atomes d'un solide se comportent comme ceux d'un gaz monoatomique porté à la température T . Sous l'effet d'une agitation thermique, ces atomes vont acquérir une énergie de vibration de $3RT$ par mole (où R est la constante molaire des gaz parfaits). La moitié de cette énergie ($\frac{3}{2}RT$) est une énergie cinétique des atomes et l'autre moitié est leur énergie potentielle. Par conséquent, d'après cette approximation, C_V doit être égale à $3R$ par mole [$3R = 25 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$], c'est la limite de Dulong-Petit [16] ($\approx 3R$ pour les solides monoatomiques). Dans notre travail, la limite maximale atteinte par la capacité thermique volumique est de 73.78, 74.05, 74.65 et 74.50 $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$, pour NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs, ce qui est en bon accord avec la règle de Delong et Petit. Les valeurs élevées de la capacité calorifique à volume constant pour nos alliages indique qu'ils peuvent être utilisés comme matériaux destiné au stockage de la chaleur [17].

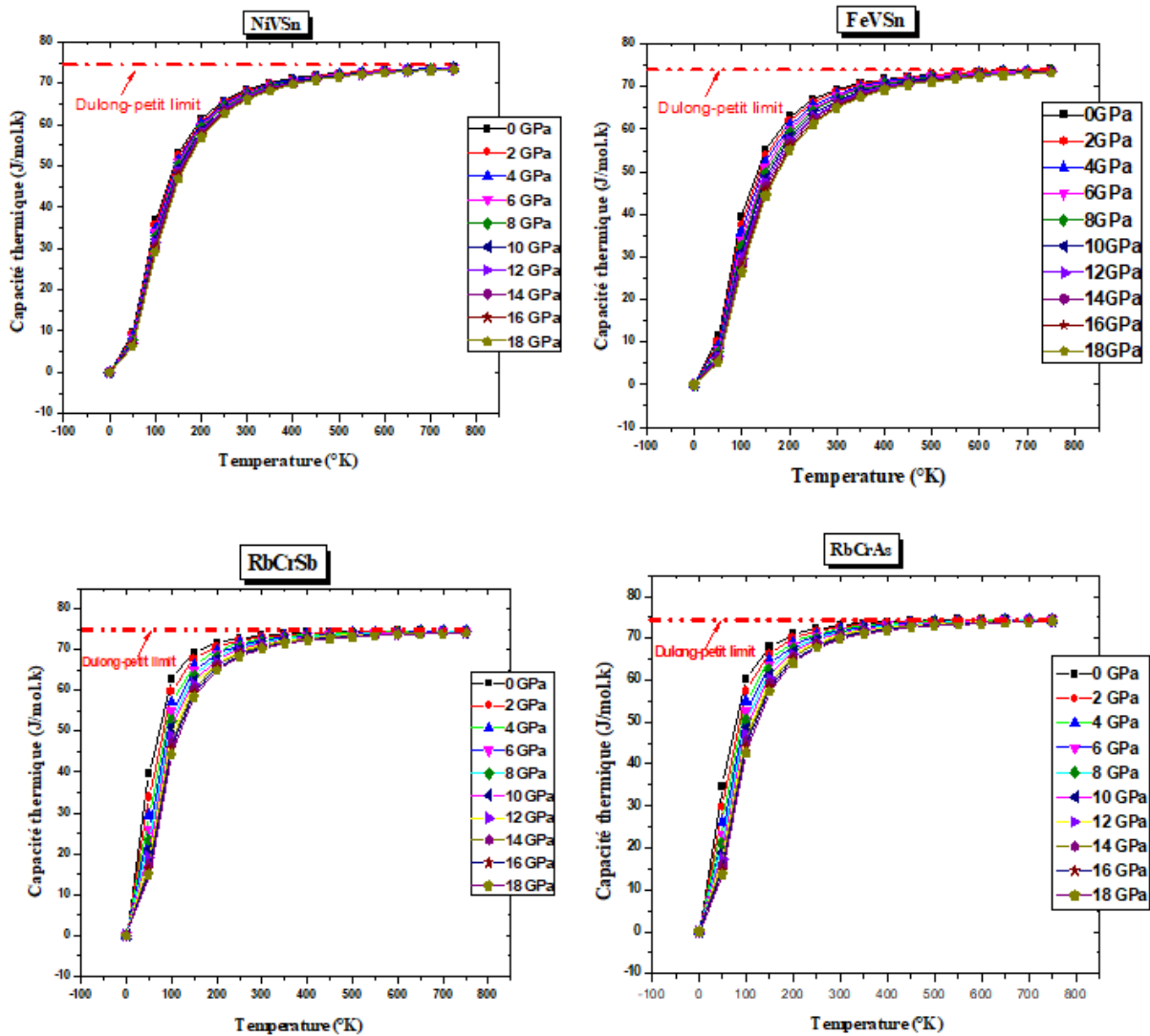


Figure V. 4: Variation de la capacité calorifique à volume constant (C_V) en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages demi-Heusler XVSn (avec X =Ni, Fe) et RbCrZ (avec Z= Sb, As).

V.6.5 L'entropie (S)

L'entropie est une propriété thermodynamique désignée par le symbole S , liée à la capacité de convertir une forme d'énergie en d'autres. En particulier, l'entropie est importante pour la planification des processus dans lesquels de grandes quantités de chaleur sont créées ou utilisées en combinaison avec des processus d'énergie cinétique. Sur une échelle microscopique, l'entropie est une mesure de l'ordre ou du désordre d'un système.

La dépendance de l'entropie S en fonction de la température pour différentes pressions est illustrée dans la figure (V.5). Nous constatons qu'à 0K, les entropies sont nulles quelle que soit la valeur de la pression. Avec l'augmentation de la température, l'entropie augmente monotonement et en même temps elle diminue avec l'augmentation de la pression. Cela

implique que la température et la pression ont des effets inverses et que l'influence de la température sur S est plus importante que celle de la pression. Les valeurs d'entropies calculées à température ambiante et à pression nulle sont 80.48, 86.17, 137.51, et 128.84 $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs, respectivement. Ces faibles valeurs indiquent que nos alliages demi-Heusler sont hautement ordonnés [18].

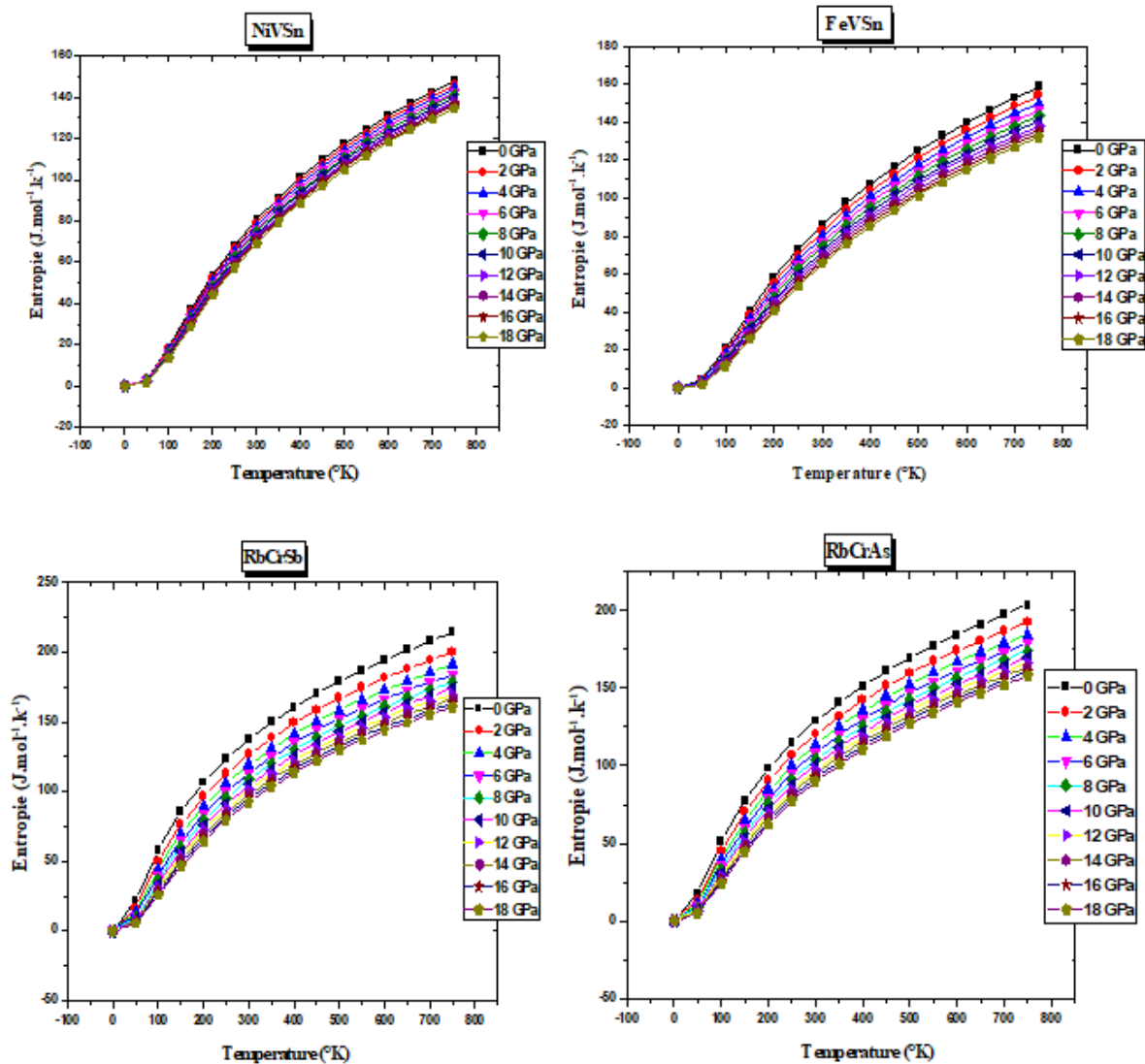


Figure V. 5: Variation de l'entropie (S) en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages demi-Heusler $XVSn$ (avec $X = Ni, Fe$) et $RbCrZ$ (avec $Z = Sb, As$).

V.6.6. Coefficient de dilatation thermique (α)

Le paramètre de dilatation thermique α a une importance à la fois pratique et théorique, il est crucial pour décrire la tendance d'un matériau à changer de volume, de forme et de surface à des changements de température sous une pression constante. Lorsqu'une substance est

chauffée, ses particules se déplacent davantage et maintiennent donc une séparation moyenne plus importante.

La dilatation thermique d'un matériau est liée à l'anharmonicité du potentiel interatomique des atomes qui le composent. L'augmentation de la température de ce matériau accroît l'énergie vibratoire des atomes. La séparation interatomique moyenne augmente lorsque l'énergie associée à la vibration des atomes est accrue. En conséquent, plus l'anharmonicité du potentiel est grande, plus l'expansion thermique du matériau est importante.

Les valeurs calculées du paramètre de dilatation thermique α en fonction de la température et de la pression sont présentées dans la figure (V.6). Nous remarquons que la dilatation thermique croît brusquement dans les faibles températures ($T < 300\text{K}$). Ce phénomène est dû à l'effet anharmonique du modèle de Debye à basse température. Au-dessus de 300K, l'évolution de α se transforme graduellement en une croissance linéaire, autrement dit le taux d'augmentation s'avère modéré, ce qui signifie que la dépendance de α en température est très faible pour les hautes températures et tend à converger vers une valeur quasi constante. Par conséquent, l'effet anharmonique est fortement atténué. De surcroit, il est remarquable que, pour une température donnée, les valeurs de α diminuent continuellement avec l'augmentation de la pression, ce qui révèle que la haute pression réprime α . A température ambiante et 0 GPa, les calculs d'expansion thermique sont d'environ 2.69×10^{-5} , 5.88×10^{-5} , 10.85×10^{-5} et $9.92 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ pour NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs, respectivement.

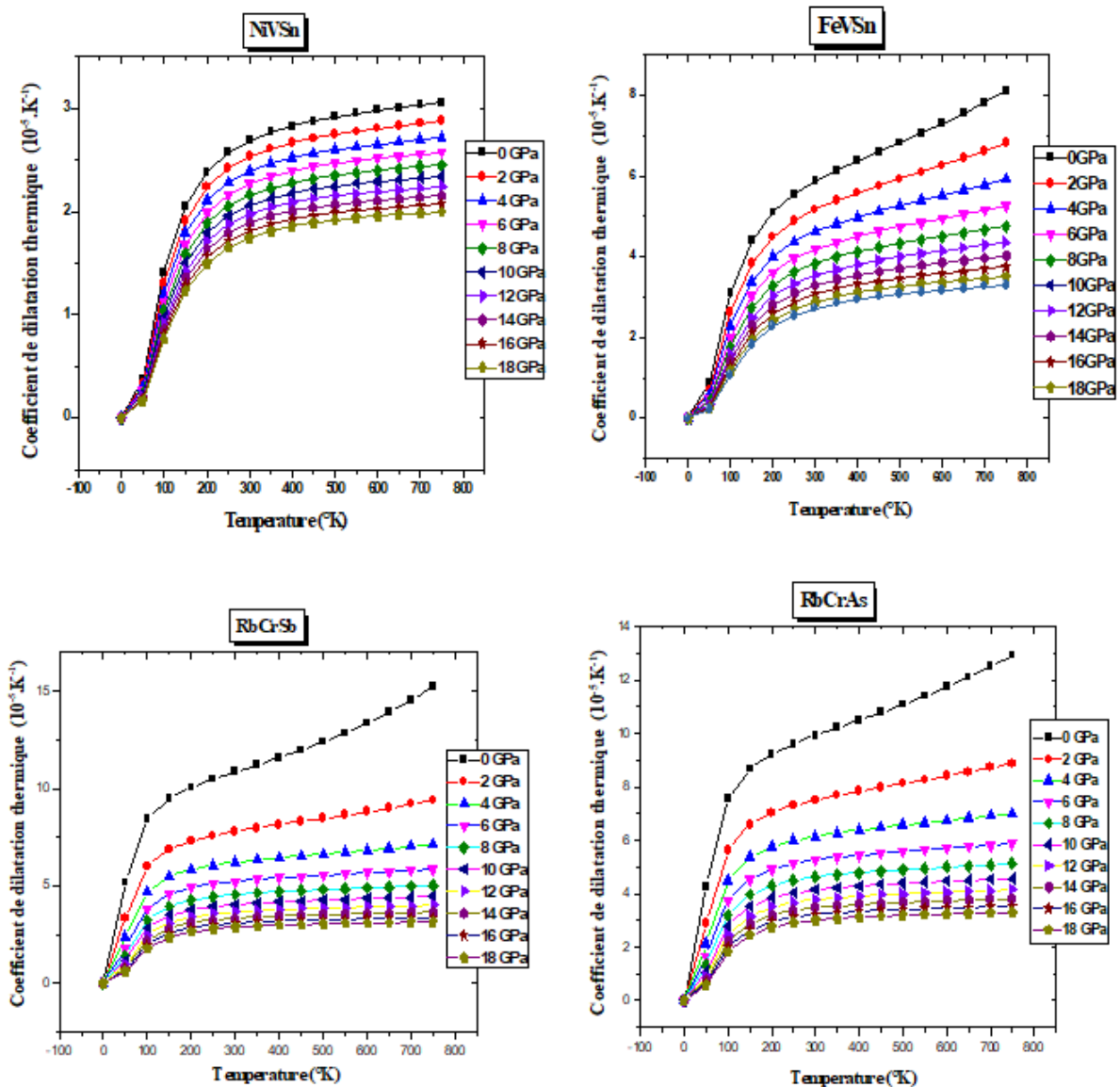


Figure V. 6: Variation de dilatation thermique (α) en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages demi-Heusler XVSn (avec X =Ni, Fe) et RbCrZ (avec Z= Sb, As).

V.6.7 Paramètre Grüneisen (γ)

Le paramètre de Grüneisen γ est un paramètre adimensionné nommé d'après Eduard Grüneisen [18], décrit l'effet d'un changement de volume du réseau cristallin sur ses propriétés vibratoires et par conséquent sur les dimensions et la dynamique du réseau cristallin [19].

Le coefficient de Grüneisen γ est un paramètre important, utile pour définir l'impact de l'anharmonicité dans un réseau vibratoire et ainsi déterminer le taux de dispersion des phonons. Ce paramètre contrôle d'autres propriétés telles que les propriétés thermoélectriques, où une petite valeur de γ signifie une faible dispersion des phonons, ce qui donne lieu à des contributions élevées de la conductivité thermique du réseau.

La signification physique de ce paramètre peut également être étendue en combinant la thermodynamique à hautes pressions et hautes températures avec un modèle microphysique liée aux fréquences vibrationnelles des atomes dans un cristal [20]. Malheureusement, la détermination expérimentale de γ est extrêmement difficile. L'aspect microscopique nécessite une connaissance détaillée du spectre de dispersion des phonons, tandis que l'aspect macroscopique requiert des mesures expérimentales des propriétés thermodynamiques à des pressions et températures élevées. En raison de ces difficultés, un certain nombre d'expressions approximatives ont été proposées [21, 22] pour étudier théoriquement la variation du paramètre de Grüneisen.

L'influence de la température sur les γ des composés demi-Heusler étudiés à différentes pressions et températures est montrée dans la figure (V.7). Il est assez clair que le paramètre de Grüneisen diminue avec l'augmentation de la pression, lorsque la température est maintenue constante. Cependant, à pression constante, le paramètre de Grüneisen augmente continuellement avec la température. L'influence du changement de pression sur les γ est beaucoup plus importante que celle de la température, où les γ augmentent fortement lorsque la pression diminue et légèrement lorsque la température augmente. À 300K et à pression nulle, les valeurs prédites de Grüneisen sont 1.49, 2.72, 2.01, 1.75 pour NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs, respectivement. Ces fortes valeurs indiquent la présence d'une forte anharmonicité dans les matériaux qui peut conduire à une faible conductivité thermique de réseau.

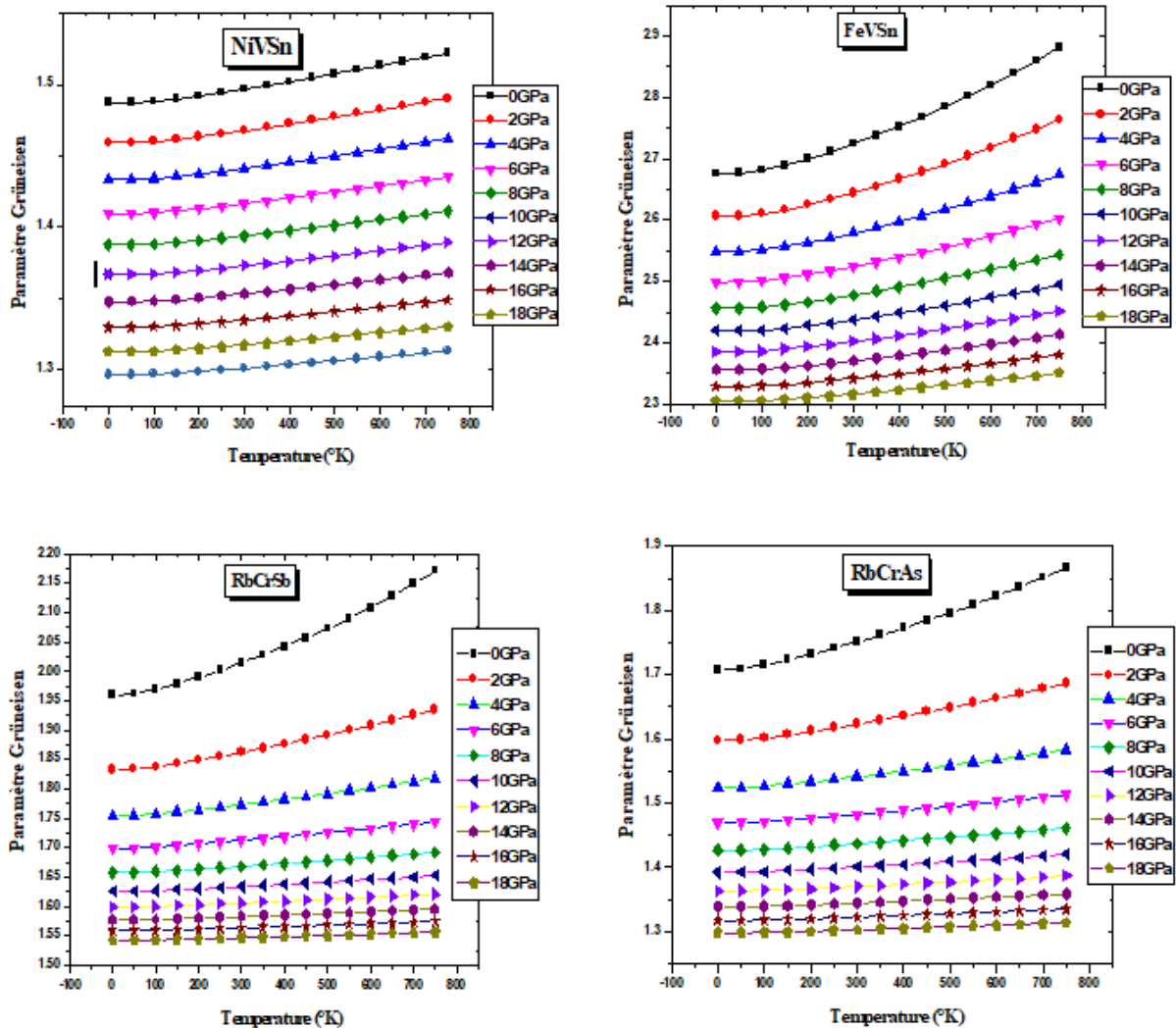


Figure V. 7: Variation de paramètre Grüneisen (γ) en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages demi-Heusler XVSn (avec X =Ni, Fe) et RbCrZ (avec Z= Sb, As).

V.7 Conclusion

Au cours de ce chapitre, les propriétés thermodynamiques des demi-Heusler NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs ont été prédites dans la plage de température de 0 à 750 K et de pression 0 à 18 GPa, par le modèle quasi harmonique de Debye, tel qu'il est implémenté dans le code GIBBS.

Cette étude nous a donné une idée globale de l'effet de la température et de la pression sur certains paramètres macroscopiques tels que le volume, le module de compressibilité, la capacité thermique C_v , le coefficient de dilatation thermique, la température de Debye, l'entropie, et le paramètre de Grüneisen.

Les résultats obtenus pour la température de Debye ont montré que nos composés sont rigides et difficiles à déformer. La capacité calorifique à volume constant C_V tend vers la limite de Dulong-Petit à haute température. Les valeurs élevées de cette dernière signifient que nos matériaux peuvent être utilisés pour le stockage de l'énergie. Les valeurs élevées du paramètre de Grüneisen γ indiquent que les alliages demi-Heusler NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCAs exposent une faible conductivité thermique de réseau. Ce dernier est un paramètre très utile pour le calcul des propriétés thermoélectriques, qui feront l'objet du chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [1] F. Peng, H.Z. Fu, X.D. Yang, *Physica B* **403** 2851 (2008).
- [2] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, *Comput. Phys. Commun.* **158** 57 (2004).
- [3] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **368** 245 (1996).
- [4] P. Debye. *Wärmen* **344** 789 (1912).
- [5] A. SEKKAL, Thèse de doctorat « *Etude ab initio des propriétés physiques et les effets de défaut dans les composés intermétalliques à base de terre rare* », (Université de Telemcen: Algérie, Telemcen) (2014).
- [6] M. A. Blanco, these de doctorat « *The Quantum Theory of Atoms in Molecules* », (Universidad de Oviedo: Espagne) (1997).
- [7] R.Terki, thèse de doctorat « *Simulation du comportement des barrières thermiques déposées par projection thermique* », (Université de Technologie de Belfort-Montbéliard école Doctorale Sciences pour l'Ingénieur Microtechnique : France) (2005).
- [8] F.Peng, H. Z Fu et X. D Yang, *Physica B* **403** 2851 (2008).
- [9] F. M. Flórez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco et A. Martín. Pendás, *Phys. Rev. B* **66** 144112 (2002)
- [10] F.Y.Ghrici, mémoire de magister « *Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des polytypes Ga₂S₃* », (USTO : Oran, Algérie) (2014).
- [11] E. Francisco, M. Blanco et G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* **63** 094107 (2001).
- [12] O. Merabiha, T. Seddik, R. Khenata, G. Murtaza, A. Bouhemadou, Y. Takagiwa, S. Bin Omran and D. Rached, *Journal of Alloys and Compounds* **586** 529 (2014)
- [13] F. Peng, H. Z. Fu et X D Yang, *Solid State Commun* **145** 91 (2008).
- [14] F Peng, H Z Fu and X L Cheng *Physica B Condens. Matter* **400** 83 (2007)
- [15] A. Girifalco, *Statistical mechanics of solids*. Oxford University Press, (2000).
- [16] S. T. Petit et P. I. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* **10** 95 (1819)
- [17] S.Haaid, thèse de doctorat « *Etude Ab –Initio des Propriétés Structurales, Electroniques et Thermodynamiques des Matériaux Doubles Pérovskite* », (Université Abdelhamid Ibn Badis : Mostaganem, Algérie) (2019).
- [18] E.Grüneisen, *theorie des festen zustandes einatomiger element. Annals Physik*, 12 257 (1912).
- [19] T. H. K. Barron, *Ann Phys* **1** 77 (1957).
- [20] J.P.Poirier, *Introduction to the physics of the earth's interior* (Cambridge University Press) (2000).
- [21] G.L.Cui & L.R.Chen, *Phys Status Solidi B* **237** 454(2003).
- [22] C.Nie, B.Zong & J.Wang, *Physica B: Condens Matter* **468** 7(2015).

Chapitre VI: Résultats et discussions. Partie III

***Etude des propriétés thermoélectriques
des alliages demi-Heusler NiVSn, FeVSn,
RbCrSb et RbCrAs.***

VI.1 Introduction

La demande mondiale en énergie saine, propre et durable a suscité un intérêt croissant pour le développement de matériaux thermoélectriques. Les phénomènes thermoélectriques, qui impliquent la conversion directe de l'énergie thermique en électricité, peuvent être appliqués à la récupération de la chaleur perdue ou au refroidissement à l'état solide. Par rapport aux générateurs d'électricité et aux dispositifs de refroidissement conventionnels, les dispositifs thermoélectriques présentent des caractéristiques avantageuses telles que l'absence de pièces mobiles ou de vibrations, un haut niveau de fiabilité, une longue durée de vie sans entretien, le silence et le respect de l'environnement, ce qui en fait des candidats potentiels en tant que source d'énergie verte alternative.

Le facteur de mérite sans dimension ZT d'un matériau est utilisé pour évaluer ses performances thermoélectriques. Le $ZT = (S^2 \sigma T)/k$, avec (T) la température absolue, (S) le coefficient Seebeck, (σ) la conductivité électrique et (k) la conductivité thermique.

Un ZT élevé peut être obtenu en optimisant les propriétés de transport du matériau. Le coefficient Seebeck (S) et la conductivité électrique (σ) doivent être aussi grands que possible, tandis que la conductivité thermique (k) doit être minimisée.

De nombreuses familles de matériaux thermoélectriques ont été étudiées et développées au cours des 20 dernières années. La plupart des classes de matériaux thermoélectriques déjà connues ont été améliorées et de nouvelles classes ont été développées, ce qui a conduit à une amélioration significative des valeurs ZT optimales dans différentes plages de température. Afin d'être efficace et viable pour la fabrication à grande échelle de générateurs d'électricité. Un matériau thermoélectrique doit remplir plusieurs conditions. Tout d'abord, les matières premières choisies doivent être non-toxiques, bon marché et abondantes. Ensuite, le processus de fabrication doit être robuste et adapté à une production en grande quantité. Enfin et surtout, les matériaux sélectionnés doivent présenter des propriétés thermoélectriques acceptables dans la plage de température concernée par l'application finale. Ces matériaux doivent également présenter une stabilité thermique à long terme dans différents types d'environnements et de bonnes propriétés mécaniques.

Parmi les différents matériaux thermoélectriques, les composés de demi-Heusler se distinguent par leur grande stabilité thermique, leur bonne résistance mécanique et leur faible toxicité. Ces derniers, se sont révélés être de bons candidats dans la gamme de température de

300 à 600 °C. En effet, en raison de leur structure de bande semblable à celle des semi-conducteurs, ils présentent un grand coefficient Seebeck et une conductivité électrique élevée.

Par conséquent, l'objectif principal de ce chapitre est d'explorer les propriétés thermoélectriques des quatre alliages NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs en appliquant le programme BoltzTraP. Afin de rechercher de nouveaux candidats potentiels pour des applications thermoélectriques.

VI.2 Principes de la thermoélectricité

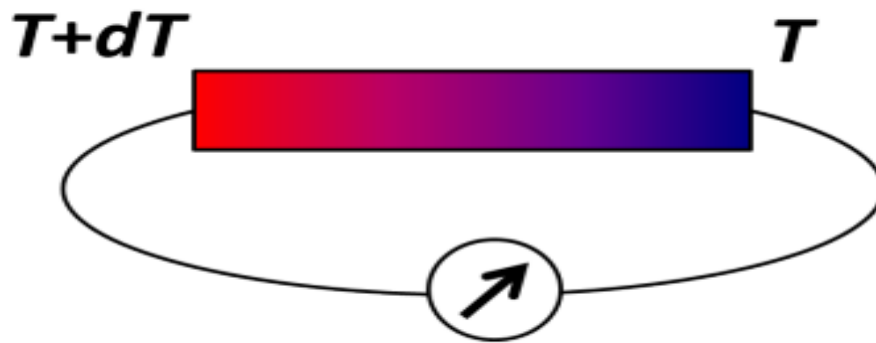
Comme pour de nombreuses autres découvertes scientifiques, la compréhension de l'effet thermoélectrique est le fruit de la curiosité commune de plusieurs individus. Le premier aperçu du phénomène thermoélectrique est venu de Thomas Seebeck. Un Allemand balte vivant dans le premier quart du dix-neuvième siècle. Seebeck a décrit le premier générateur thermoélectrique qui convertissait l'énergie thermique en tension. Environ dix ans plus tard, un physicien français nommé Jean Charles Peltier a décrit la réfrigération thermoélectrique, essentiellement l'inverse de l'effet Seebeck. Au milieu du dix-neuvième siècle, l'Irlandais William Thomson a complété la théorie thermoélectrique en reliant les observations de Seebeck et Peltier. Les principes physiques de ces effets seront discutés dans la section suivante.

VI.2.1 L'effet Seebeck

L'effet Seebeck, découvert par Thomas Johann Seebeck en 1821^[1] est la conversion directe de la différence de température en électricité. Lorsque deux conducteurs différents sont connectés ensemble et que les deux jonctions sont exposées à des températures différentes, une tension est générée. Ces conducteurs connectés ont longtemps été utilisés comme thermocouples pour mesurer les températures. C'est également le principe de la production d'énergie thermoélectrique. Bien que l'effet Seebeck ait été découvert pour deux matériaux différents, il s'applique également à tout matériau unique. Comme l'illustre la figure (VI.1), lorsqu'un matériau est soumis à un gradient de température, les porteurs de charge se diffusent du côté chaud vers le côté froid, ce qui entraîne la génération d'une tension. Le coefficient Seebeck S est défini comme suit :

$$S = -\frac{dV}{dT} \quad (VI.1)$$

Où dV représente la tension Seebeck générée et dT est la différence de température.



Figures VI. 1: Illustration de l'effet Seebeck [2].

VI.2.2 L'effet Peltier

L'effet Peltier a été découvert par le physicien français Jean Charles Athanase Peltier en 1834 [3], et peut être considéré comme un processus inverse de l'effet Seebeck. Comme est présenté dans la figure VI.2, si un courant électrique traverse une jonction composée de deux matériaux différents, la jonction est soit chauffée, soit refroidie, selon le sens du courant.

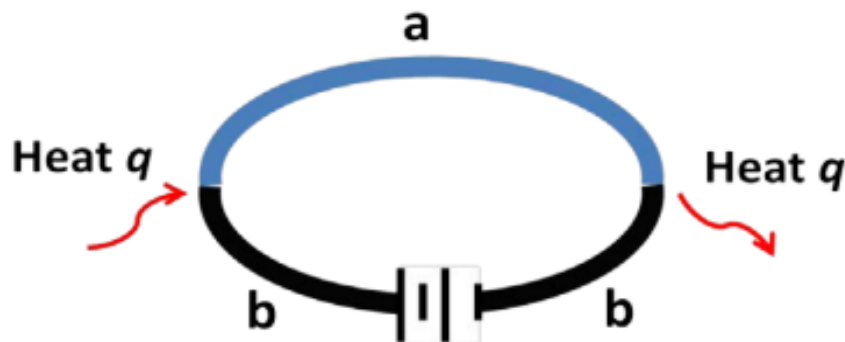


Figure VI. 2: Effet Peltier dans deux matériaux dissemblables a et b [2].

Le coefficient de Peltier π_{ab} d'une paire de matériaux (a et b) est donné par :

$$\pi_{ab} = \pi_a - \pi_b = \frac{q}{I} \quad (VI.2)$$

Ici, π_a et π_b sont les coefficients Peltier des matériaux a et b, respectivement, q est le taux de changement de chaleur à la jonction et I est le courant qui traverse la jonction. L'effet Peltier est un processus réversible et dépend du sens du courant. Lorsque les trous sont des porteurs de charge (type p), la chaleur est transportée dans le sens du courant de trous.

De même, lorsque les électrons sont des porteurs de charge (type n), la chaleur est transportée dans le sens du courant d'électrons. Les électrons se déplacent dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence, qui ont tous deux des énergies différentes des énergies de Fermi du métal aux jonctions. Par conséquent, les porteurs émettent ou absorbent l'énergie aux jonctions, ce qui crée des effets de refroidissement ou de chauffage. Comme la chaleur est absorbée à une jonction et émise à une autre jonction, l'effet Peltier peut être appliqué au refroidissement thermoélectrique.

VI.2.3 L'effet Thomson

L'effet Thomson, prédit et observé par William Thomson en 1851, décrit l'échauffement ou le refroidissement d'un conducteur parcouru par un courant avec un gradient de température [4]. Lorsqu'un courant I passe dans un conducteur homogène, le taux de changement de chaleur par unité de volume est :

$$q = -\beta I \Delta T \quad (VI.3)$$

Où β est le coefficient de Thomson et ΔT est le gradient de température. Le coefficient de Thomson a la même unité que ceux du coefficient de Seebeck. Cette équation néglige l'effet de Joule et la conductivité thermique ordinaire.

VI.3 Théorie du transport de Boltzmann

La théorie du transport de Boltzmann fournit une méthode de calcul des coefficients de transport thermoélectrique avec un faible effort de calcul. Cette théorie décrit l'évolution d'une fonction de distribution $f(n, k)$, influencée par un champ électrique externe E et un gradient de température ∇T . Cette fonction de distribution $f(n, k)$ fournit la probabilité de trouver un électron dans la bande n avec le vecteur d'onde k . L'équation de Boltzmann est :

$$-\left(\frac{\partial f^0(n, \vec{k})}{\partial \varepsilon(n, k)}\right) \vec{v}(n, \vec{k}) \left[\frac{\varepsilon(n, \vec{k})}{T} \nabla T + e\vec{E} - \nabla \alpha \right] = -\left(\frac{\partial g(n, \vec{k})}{\partial t}\right)_{sc} \quad (VI.4)$$

Où $\partial f^0(n, k)$ est la fonction de distribution à l'équilibre, $\varepsilon(n, k)$ est l'énergie d'un électron dans la bande n avec le vecteur d'onde k , $v(n, k)$ est la vitesse d'un électron dans la bande n avec le vecteur d'onde k , T est la température, e est la charge d'un électron, E est le champ électrique externe et μ est le potentiel chimique [5]. Le terme $g(n, k)$ est la différence entre la fonction de Fermi à l'équilibre $f^0(n, k)$ et la fonction de Fermi influencée par un champ électrique externe ou un gradient de température $f(n, k)$. Pour simplifier davantage l'équation de Boltzmann, l'approximation du temps de relaxation constant (RTA) est adoptée. Dans cette approximation,

le temps de relaxation est supposé être indépendant de la position et de la vitesse. Le temps de relaxation τ représente le temps nécessaire à une distribution d'électrons pour se relaxer jusqu'à la distribution de Fermi à l'équilibre à partir d'un état de non-équilibre. Dans le cadre de RTA, l'équation de transport de Boltzmann devient ;

$$-\left(\frac{\partial f^0(n, \vec{k})}{\partial \varepsilon(n, k)}\right) \vec{v}(n, \vec{k}) \left[\frac{\varepsilon(n, \vec{k})}{T} \nabla T + e\vec{E} - \nabla\alpha \right] = -\frac{g(n, \vec{k})}{\tau} \quad (VI.5)$$

Ici, le côté droit a été remplacé par le RTA. Comme $g(n, k) = f(n, k) - f^0(n, k)$, il est maintenant possible de résoudre $f(n, k)$ ^[5]. Tout ce qui est nécessaire, ce sont les données de structure de bande $\varepsilon(n, k)$ à partir desquelles les termes de l'équation de Boltzmann peuvent être calculés, la vitesse de groupe $v(n, k)$ par exemple ;

$$\vec{v}(n, \vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial \varepsilon(n, \vec{k})}{\partial \vec{k}} \right) \quad (VI.6)$$

Maintenant que la fonction de distribution hors équilibre $f(n, k)$ est connue, les propriétés thermoélectriques peuvent être calculées par la densité de courant électrique et la densité de courant thermique, connues sous le nom de relations d'Onsager.

$$J = -\frac{16\pi e\sqrt{2m}}{3h^2} \int E^{3/2} \tau(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} \left(\frac{E-\alpha}{T} \nabla T + \nabla\alpha + eE_0 \right) dE \quad (VI.7)$$

$$J = -\frac{16\pi\sqrt{2m}}{3h^2} \int E^{3/2} (E-\alpha) \tau(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} \left(\frac{E-\alpha}{T} \nabla T + \nabla\alpha + eE_0 \right) dE \quad (VI.8)$$

L'évaluation des deux équations ci-dessus donne lieu aux relations d'Onsager présentées ci-dessous ^[6] :

$$\vec{J} = \sigma E_0 - \sigma S \nabla T \quad (VI.9)$$

$$\vec{J} = \sigma S T E_0 - k' \nabla T \quad (VI.10)$$

Où σ est la conductivité électrique, S est le coefficient Seebeck, E_0 est un champ électrique externe, et ∇T est un gradient de température. Le terme k' est lié à la conductivité thermique et dérivé de la conductivité électrique par la loi de Wiedmann-Franz. Le terme k' est une approximation de la véritable conductivité thermique et généralement $k' \approx k$. Il est maintenant possible de calculer toutes les composantes du facteur de mérite thermoélectrique ^[6].

$$\sigma = \frac{ne^2\tau(E_f)}{m} \quad (VI.11)$$

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2}{3e} \frac{\partial}{\partial E} \ln[E^{1/2} \tau(E)] \quad (VI.12)$$

$$k' = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} \sigma T \quad (VI.13)$$

Toutes les propriétés thermoélectriques rapportées ici ont été calculées avec BoltzTraP, un code développé par Georg Madsen et David Singh^[7]. Comme le montre l'équation (VI.14), un courant électrique sous l'influence d'un champ électrique, d'un champ magnétique et d'un gradient de température peut être écrit en termes de tenseurs de conductivité généraux ;

$$j_i = \sigma_{ij} E_j + \sigma_{ijk} E_j B_k + v_{ij} \nabla_j T \quad (VI.14)$$

Où j_i est la $i^{\text{ème}}$ composante du courant électrique, σ_{ij} et σ_{ijk} sont des tenseurs de conductivité générale, et v_{ij} est la vitesse de groupe. E , B et $\nabla_j T$ sont respectivement le champ électrique externe, le champ magnétique et le gradient de température. Deux des composantes du tenseur de conductivité qui utilisent directement les données de structure de bande d'un calcul DFT sont respectivement, la vitesse de groupe et le tenseur de masse inverse :

$$v_\alpha(i, \vec{k}) = \frac{\partial \varepsilon(i, \vec{k})}{\hbar \partial k_\alpha} \quad (VI.15)$$

$$M_{\beta\alpha}^{-1}(i, \vec{k}) = \frac{\partial^2 \varepsilon(i, \vec{k})}{\hbar^2 \partial k_\beta \partial k_\alpha} \quad (VI.16)$$

L'équation (VI.15) est liée à la pente des bandes d'énergie $\varepsilon(i, \vec{k})$, et l'équation (VI.16) est liée à la dispersion des bandes d'énergie.

$$\sigma_{\alpha\beta}(i, \vec{k}) = e^2 \tau v_\alpha(i, \vec{k}) v_\beta(i, \vec{k}) \quad (VI.17)$$

$$\sigma_{\alpha\beta\gamma}(i, \vec{k}) = e^3 \tau^2 \zeta_{\gamma uv} v_\alpha(i, \vec{k}) v_\beta(i, \vec{k}) M_{\beta u}^{-1} \quad (VI.18)$$

Ici, e est la charge d'un électron, τ est le temps de relaxation dans RTA, et $\zeta_{\gamma uv}$ est le symbole de Levi-Civita^[8]. Le symbole de Levi-Civita stipule que si l'un des indices (γ, u, v) est égal, $\zeta_{\gamma uv}$ est égal à zéro sinon ± 1 selon la direction de la permutation. Les tenseurs de transport sont ensuite calculés à partir des distributions de conductivité $f_\mu(T, \varepsilon)$ déterminées par l'équation de transport de Boltzmann :

$$\sigma_{\alpha\beta}(T; \infty) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) \left[-\frac{\partial f_\alpha(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (VI.19)$$

$$v_{\alpha\beta}(T; \alpha) = \frac{1}{eT\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon)(e^{-\alpha}) \left[-\frac{\partial f_{\alpha}(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (VI.20)$$

$$v_{\alpha\beta}^{elec}(T; \alpha) = \frac{1}{e^2T\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon)(e^{-\alpha})^2 \left[-\frac{\partial f_{\alpha}(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (VI.21)$$

$$v_{\alpha\beta\gamma}(T; \alpha) = \frac{1}{e^2T\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta\gamma}(\varepsilon)(e^{-\alpha})^2 \left[-\frac{\partial f_{\alpha}(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (VI.22)$$

Où κ^{elec} est la partie électronique de la conductivité thermique, μ est le potentiel chimique, Ω est le volume de la cellule unitaire, et f_{μ} est la fonction de distribution. Une fois ces valeurs obtenues, les coefficients de Seebeck sont calculés ;

$$S_{ij} = E_i(\nabla_j T)^{-1} = (\sigma^{-1})_{\alpha j} v_{\alpha i} \quad (VI.23)$$

Par conséquent, une fois qu'un temps de relaxation est choisi et que les tenseurs de conductivité ont été calculés, tous les éléments du facteur de mérite thermoélectrique, $ZT = (S^2 \sigma T)/k$ [9] sont disponibles, à l'exception de la conductivité thermique du réseau k_l . Celle-ci peut être calculée par des calculs de dynamique moléculaire ou choisie dans la littérature.

VI.4 Propriétés thermoélectriques des demi-Heusler NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs

Basés sur les effets Seebeck et Peltier, les matériaux thermoélectriques (TE) convertissent la chaleur en électricité et vice versa. Cela permet d'utiliser l'énergie thermique difficilement exploitable ou presque perdue dans des applications productives aussi efficaces que possible. L'efficacité de la conversion de la chaleur est caractérisée par le facteur de mérite ZT . Un matériau thermoélectrique efficace doit présenter un grand coefficient Seebeck, une conductivité électrique élevée et une faible conductivité thermique, et par conséquent une valeur du coefficient de mérite proche ou supérieure à l'unité [10].

Dans le cadre de la DFT, le programme BoltzTraP, basé sur la théorie semi-classique de Boltzmann [11, 12] est utilisé pour prédire les propriétés thermoélectriques des alliages demi-Heusler NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs dans une gamme de la température de 300 à 1000 K. Pour les calculs thermoélectriques, un maillage dense de 80 000 k-points a été utilisé afin d'atteindre la convergence. Comme proposé dans le guide d'utilisation de BoltzTraP, la valeur du temps de relaxation (τ) est maintenue constante autour de $\sim 0,8 \times 10^{-14}$ s [13-15]. Les propriétés thermoélectriques, telles que décrites par la théorie de Boltzmann, dépendent de la dispersion des bandes, c'est pourquoi les bandes de valence supérieures et les bandes de conduction inférieures pour les états de spin majoritaires et minoritaires sont incluses dans le calcul.

VI.4.1 Conductivité électrique (σ/τ)

La conductivité électrique est un point de départ pour la sélection des matériaux. Elle est l'une des propriétés les plus importantes des dispositifs thermoélectriques et électroniques. Elle exprime la capacité d'une substance ou d'un matériau à conduire l'électricité. Un matériau thermoélectrique performant se caractérise par une conductivité électrique élevée.

L'évolution de la conductivité électrique (σ/τ) en fonction de la température est représentée sur la figure **(VI.3 (a-d))** pour les alliages NiVSn, RbCrSb, RbCrAs et FeVSn, respectivement. Le mécanisme de la conductivité électrique dans ces matériaux diffère entre les états de spin majoritaire et minoritaire. Cette différence est liée au caractère demi métallique. En effet, nos alliages présentent d'une part une bande interdite très étroite, voire nulle, avec des électrons libres contribuant à une conductivité électrique élevée dans une direction de spin. D'autre part, ils présentent dans la direction de spin opposée, des liaisons covalentes avec une bande interdite modérée qui supprime l'excitation des porteurs de charge et conduit à une faible conductivité électrique.

Il ressort de la figure **(VI.3 (a))** que pour l'état de spin majoritaire, σ/τ diminue linéairement avec l'augmentation de la température. Cette diminution indique un caractère métallique typique du NiVSn dans cette direction de spin. D'autre part, pour l'état de spin minoritaire, σ/τ augmente lentement avec la température en prenant de petites valeurs par rapport à celle du spin up, ce qui indique la nature semi-conductrice des états électroniques. Concernant le FeVSn (**Figure VI.3 (b)**), nous remarquons une élévation de la conductivité électrique selon un profil quasi-linéaire dans les deux directions de spin. Les plus faibles valeurs sont observées dans la direction de spin up, résultat du caractère semi-conducteur. En revanche, le FeVSn acquit les plus importantes valeurs de la conductivité électrique dans la direction de spin down, correspondant au caractère métallique. D'après la figure **(VI.3 (c, d))**, Il est évident que dans la bande de spin majoritaire, RbCrSb et RbCrAs ne présente pas la même dépendance de σ/τ . Quant à RbCrSb, la conductivité électrique augmente avec la température jusqu'à 450K puis elle diminue linéairement. Alors que pour RbCrAs, la diminution linéaire est observée dans toute la gamme de température. Cette tendance à la baisse confirme la nature métallique des états de spin up. Dans la bande de spin minoritaire, les courbes sont assez similaires pour les deux composés, et montrent que σ/τ est presque constante jusqu'à 700 K, puis elle augmente soudainement avec des températures plus élevées. Cette augmentation est une indication claire du comportement semi-conducteur des états de spin down.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux déjà constaté dans les tracés de la structure de bandes et la densité d'état électronique. Autour de 300 K, les conductivités électriques des

demi-Heusler NiVSn, (FeVSn), RbCrSb et RbCrAs sont de l'ordre de 1.421×10^{20} , 0.299×10^{20} , 1.747×10^{20} et $1.494 \times 10^{20} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivement, pour le spin-up (down).

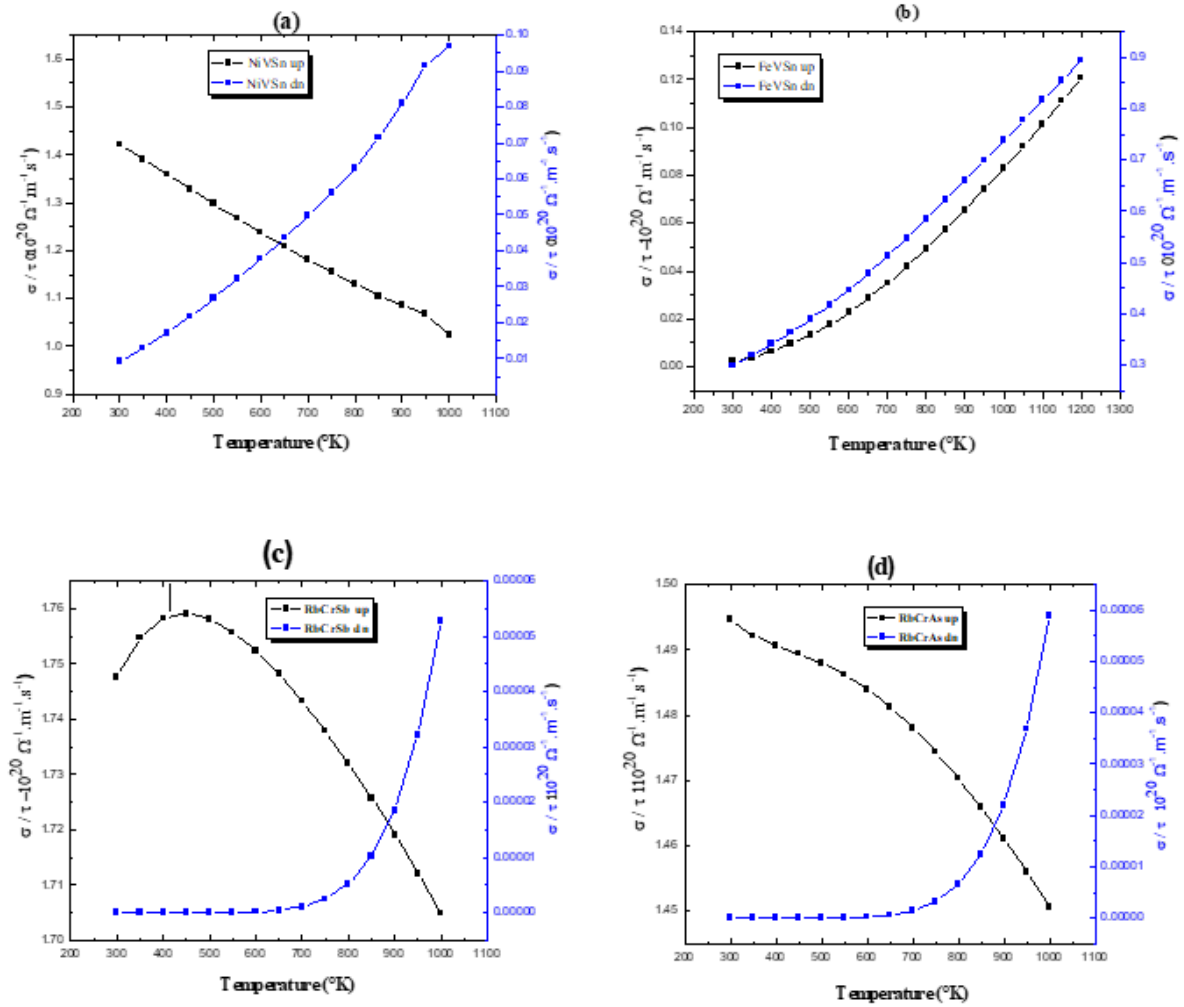


Figure VI. 3: La variation de la conductivité électrique (σ/τ) en fonction de la température, pour les demi- Heusler (a) NiVSn, (b) FeVSn, (c) RbCrSb et (d) RbCrAs.

Dans le cadre du modèle à deux courants, la conductivité électrique totale pour les quatre matériaux est également calculée en utilisant l'équation suivante [16] :

$$\frac{\sigma}{\tau} = \frac{\sigma}{\tau}(\uparrow) + \frac{\sigma}{\tau}(\downarrow) \quad (VI.24)$$

Où $\sigma/\tau(\uparrow)$ et $\sigma/\tau(\downarrow)$ présentent la conductivité électrique totale pour les directions spin up et spin down, respectivement. Les résultats obtenus sont tracés sur la figure (VI.4).

Comme illustré dans la figure ci-dessous, le RbCrSb a la valeur de conductivité électrique totale la plus élevée, ce qui signifie sa faible résistivité électrique. Par conséquent, le transport des charges électriques dans ce matériau est réalisé avec de très faibles pertes de chaleur (effet Joule). Ce comportement est un avantage majeur du RbCrSb pour être le meilleur matériau thermoélectrique.

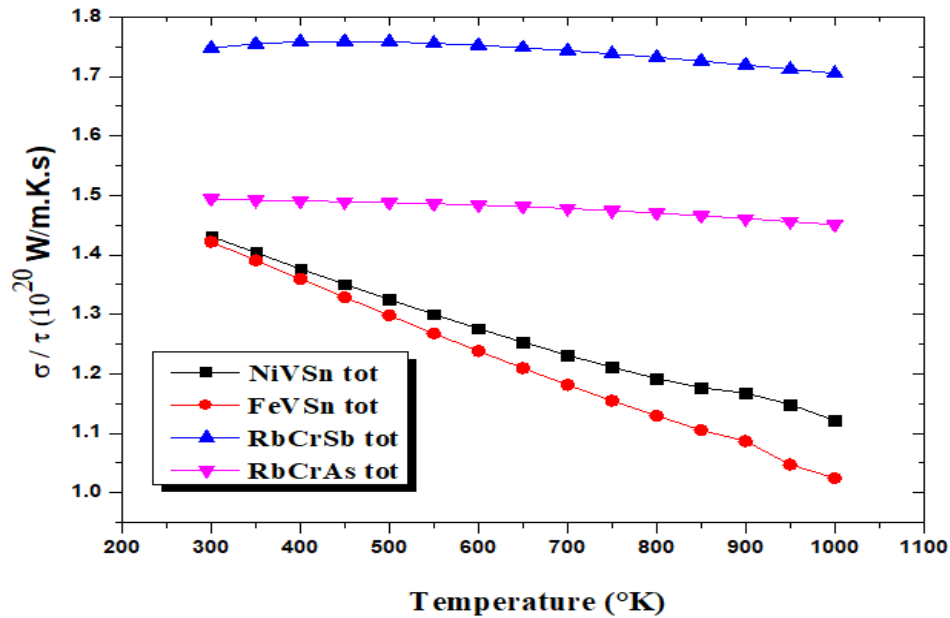


Figure VI. 4: La variation de la conductivité électrique (σ/τ) totale en fonction de la température, pour les alliages demi-Heusler étudiés.

À la température ambiante, les valeurs de la conductivité électrique (σ/τ) des alliages NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs, dans les états de spin-up, spin-down et spin-total, sont indiquées dans le tableau (VI.1).

Tableau VI. 1: Valeurs de la conductivité électrique (σ/τ) à 300 K et 0GPa pour NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs, dans les états de spin-up, spin-down et spin-total.

Etat de spin	NiVSn	FeVSn	RbCrSb	RbCrAs
Up	1.421×10^{20}	0.002×10^{20}	$1,747 \times 10^{20}$	$1,494 \times 10^{20}$
Down	0.009×10^{20}	0.299×10^{20}	$0,120 \times 10^8$	$0,182 \times 10^8$
Total	1.430×10^{20}	1.421×10^{20}	1.747×10^{20}	1.494×10^{20}

VI.4.2 Conductivité thermique (k)

La conductivité thermique (k) est une propriété physique fondamentale qui quantifie la capacité de transfert de chaleur [17]. La conception de nouveaux matériaux ou la modification de matériaux existants avec une k ciblée est un objectif à long terme pour d'énormes implications pratiques, telles que les mémoires à changement de phase, le refroidissement électronique, la thermoélectricité [18], etc. Par exemple, une k élevée est d'une grande importance pour la dissipation de la chaleur dans les dispositifs microélectroniques, tandis qu'une k faible pourrait largement améliorer les performances thermoélectriques pour convertir la chaleur perdue en électricité. L'énergie thermique est transférée par les électrons thermalisés dans la bande de conduction et les vibrations du réseau (phonons), et donc k peut s'écrire comme suit :

$$k = k_e + k_l \quad (VI.25)$$

Avec (k_e) et (k_l) sont respectivement, la conductivité thermique électronique et la conductivité thermique du réseau.

VI.4.2.1 Conductivité thermique électronique (k_e)

Lorsque les porteurs de charge traversent le matériau et transportent de l'énergie électrique, ils transportent également de la chaleur. La conductivité thermique due aux porteurs de charge peut être une caractéristique importante, en particulier pour les alliages demi-Heusler. L'évaluation de la conductivité thermique électronique dépendante du temps de relaxation (κ_e/τ) est effectuée par le code BoltzTraP. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure (VI.5 (a-d)) pour les alliages NiVSn, FeVSn, RbCrSb, et RbCrAs.

D'après la figure (VI.5 (a)), les deux directions de spin, la conductivité thermique électronique κ_e/τ , du NiVSn augmente avec l'augmentation de la température. Lorsque la température augmente de 300 à 1000 K, l'augmentation exponentielle de κ_e/τ se produit de 0.085×10^{16} à 0.142×10^{16} et de 0.003×10^{16} $\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 0.08×10^{16} $\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour l'état de spin up et spin down, respectivement.

Pour le FeVSn (Figure VI.5 (b)), il est clair que la dépendance en température de la conductivité thermique électronique κ_e/τ est similaire au comportement de la conductivité 0.001×10^{16} à 0.085×10^{16} $\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et de 0.034×10^{16} à 0.439×10^{16} $\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ dans le spin up et spin down, respectivement.

Dans la figure (VI.5 (c, d)), il est tout à fait clair que pour les deux orientations de spin, l'augmentation de la température conduit à une augmentation de la conductivité thermique électronique κ_e/τ des composés RbCrSb et RbCrAs. Dans l'état de spin up, κ_e/τ augmente linéairement de 0.131×10^{16} et 0.108×10^{16} $\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 300K jusqu'à 2.13×10^{16} et 0.313×10^{16} $\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 1000K pour RbCrSb et RbCrAs, respectivement. Alors que dans l'état spin down, l'augmentation de κ_e/τ est quasiment constante de 300 à 700K, puis elle augmente rapidement, et non linéairement en passant de 2.132×10^4 et 1.380×10^9 $\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 300K, pour atteindre 4.450×10^{12} et 4.455×10^{12} $\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 1000K pour RbCrSb et RbCrAs, respectivement.

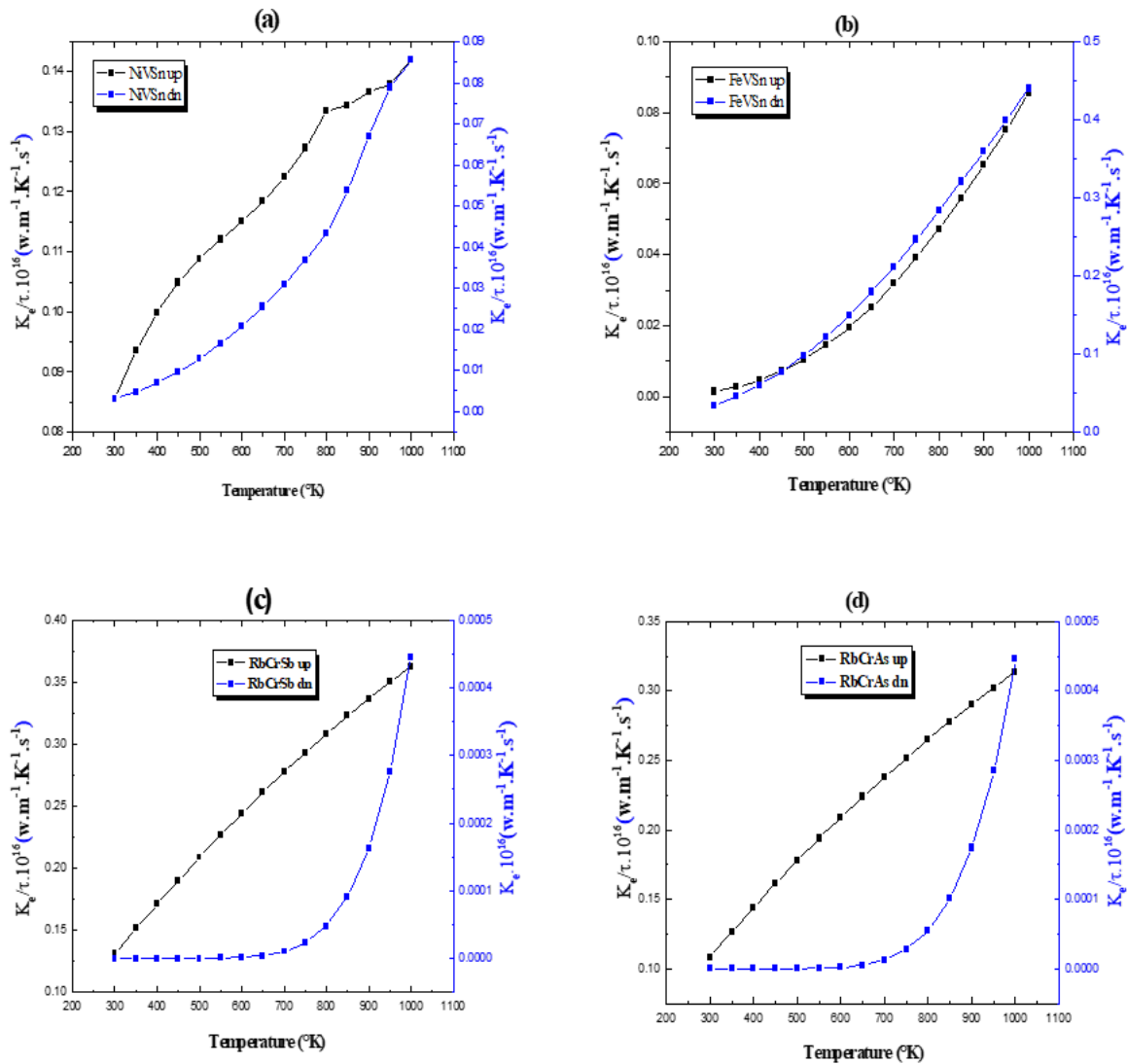


Figure VI. 5: La variation de la conductivité thermique électronique (κ_e/τ) en fonction de la température, pour les demi-Heusler (a) NiVSn, (b) FeVSn, (c) RbCrSb et (d) RbCrAs.

La conductivité thermique électronique totale des composés cités est également calculée en utilisant l'expression du modèle à deux courants comme ci-dessous ^[16] :

$$\kappa_e = \kappa_e(\uparrow) + \kappa_e(\downarrow) \quad (\text{VI.26})$$

Avec $\kappa_e(\uparrow)$ et $\kappa_e(\downarrow)$ est de spin up et spin down, respectivement. La variation du κ_e/τ totale en fonction du changement de température est représentée sur la figure (VI.6).

Avec l'augmentation de la température, la conductivité thermique électronique totale montre une tendance à la croissance linéaire dans tous les composés. Nous notons également qu'à température ambiante nos matériaux affichent des faibles valeurs de κ_e/τ totale, un point avantageux qui peut en faire des candidats potentiels pour la thermoélectricité.

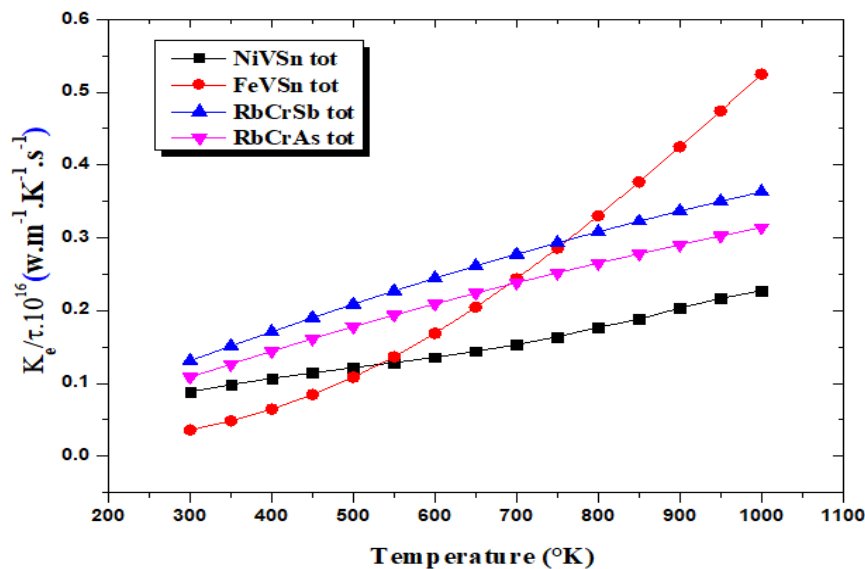


Figure VI. 6: La variation de la conductivité thermique électronique (κ_e/τ) totale en fonction de la température, pour les alliages demi-Heusler étudiés.

À la température ambiante, les valeurs de la conductivité thermique électronique (κ_e/τ) des alliages NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs, dans les états de spin-up, spin-down et spin-total, sont présentées dans le tableau (VI.2).

Tableau VI. 2: Valeurs de la conductivité thermique électronique (κ_e/τ) à 300K et 0GPa pour NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs, dans les états de spin-up, spin-down et spin-total.

Etat de spin	NiVSn	FeVSn	RbCrSb	RbCrAs
Up	0.085×10^{16}	0.001×10^{16}	0.131×10^{16}	0.108×10^{16}
Down	0.003×10^{16}	0.034×10^{16}	2.132×10^4	1.380×10^9
Total	0.088×10^{16}	0.035×10^{16}	0.131×10^{16}	0.108×10^{16}

VI.4.2.2 Conductivité thermique du réseau (k_l)

Une autre contribution à la conductivité thermique d'un matériau est la chaleur transportée par les vibrations du réseau, également appelées phonons. La conductivité thermique du réseau (k_l) est l'un des paramètres thermoélectriques les plus importants pour déterminer l'efficacité de conversion énergétique des matériaux thermoélectriques. Cependant, les calculs de cette propriété prennent beaucoup de temps pour résoudre l'équation de transport de Boltzmann. BoltzTraP ne la prend pas en compte, mais elle peut être déterminée de différentes manières. Morelli a divulgué une formule mathématique pour calculer la conductivité thermique intrinsèque du réseau à partir des modules de masse et de cisaillement du matériau en utilisant le modèle de Slack, donné par l'équation suivante ^[19]:

$$k_l = A \frac{\bar{M} \theta_D^3 \delta}{\gamma^2 n^{2/3} T} \quad (VI.27)$$

Où: \bar{M} , θ_D , δ , et n sont la masse atomique moyenne, la température de Debye, le volume par atome, le nombre d'atomes dans la cellule unitaire et le paramètre de Grüneisen, respectivement. Le paramètre A est calculé à l'aide de l'équation suivante, donnée par Julian ^[20]:

$$A = \frac{2.43 \times 10^{-8}}{1 - \frac{0.514}{\gamma} + \frac{0.228}{\gamma^2}} \quad (VI.28)$$

L'effet de la température sur le k_l des quatre composés étudiés est représenté dans la figure (VI. 7). Sur cette figure, nous remarquons une diminution significative de k_l avec la température en raison de l'augmentation brutale des vibrations phononiques. À température ambiante, les composés présentent de faibles valeurs qui avoisinent les 1.409, 0.293, 2.461 et 1.655 W.K⁻¹.m⁻¹ pour NiVSn, FeVSn RbCrSb et RbCrAs, respectivement.

La découverte de ces faibles valeurs est d'autant plus passionnante qu'il est bien connu que seules des structures cristallines complexes avec de grandes cellules unitaires, par exemple les skutterudites et les clathrates, peuvent conduire à une conductivité thermique aussi faible [21]. Contrairement à cette perception commune, les alliages demi-Heusler démontrent qu'il est possible d'obtenir une faible conductivité thermique k_l dans des structures cristallines très simples.

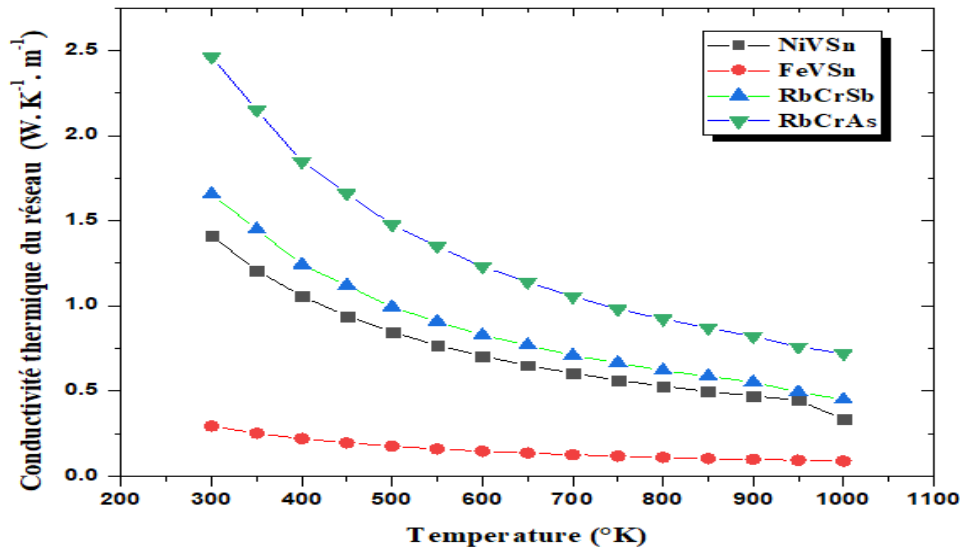


Figure VI. 8: Variation de la conductivité thermique (k_l) en fonction de la température pour les alliages demi-Heusler étudiés.

D'après ces résultats, la conductivité thermique (k) des composés étudiés est essentiellement dominée par la conductivité thermique électronique (κ_e/τ). En effet, en comparant les valeurs de (κ_e/τ) et celle de la conductivité thermique du réseau (k_l), nous constatons que cette dernière est très faible, voire négligeable par rapport à la première, et qu'elle n'a donc pas de contribution significative à la détermination de facteur de mérite ZT surtout dans les hautes températures.

VI.4.3 Coefficient de Seebeck (S)

Le phénomène clé pour générer l'effet thermoélectrique est l'effet Seebeck, où l'électricité est générée en raison des différences de température. Le coefficient Seebeck est une propriété intrinsèque des matériaux liée à leurs propriétés électroniques et indépendante de leur géométrie [22]. Il peut également être défini comme la différence de potentiel électrique (ou le thermovoltage générée) créée par un gradient de température ΔT , auquel le matériau est exposé [23]. De plus, il est positif pour les matériaux de type p et négative pour ceux de type n.

Le coefficient Seebeck (S) dépendant de la température est analysé, et les résultats obtenus sont présentés sur la figure (VI.8 (a-d)) pour les alliages NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs. Ce coefficient reste sensible à la structure électronique des matériaux autour du niveau de Fermi. Nous observons qu'au caractère métallique des états électroniques de spins majoritaires des demi-Heusler NiVSn, RbCrSb, RbCrAs et des spins minoritaires de FeVSn présentent des valeurs de S de l'ordre de quelques $\mu\text{V/K}$.

A contrario, le caractère semi-conducteur des états de spin minoritaires de NiVSn, RbCrSb, RbCrAs et majoritaires de FeVSn présentent des valeurs de coefficient Seebeck importantes. Cette différence en ordre de grandeur est expliquée par la présence de deux états électroniques (électrons et trous) qui présentent une grande différence d'énergie et dont les densités d'occupation sont très sensibles à la température. L'étude de la densité d'état (DOS) est très utile pour élucider le comportement thermoélectrique. En effet, la DOS des spins down de NiVSn, RbCrSb, RbCrAs et spin up de FeVSn, à proximité du maximum de la bande de valence est plus importante que celle près du minimum de la bande de conduction, ce qui génère un coefficient Seebeck plus élevé.

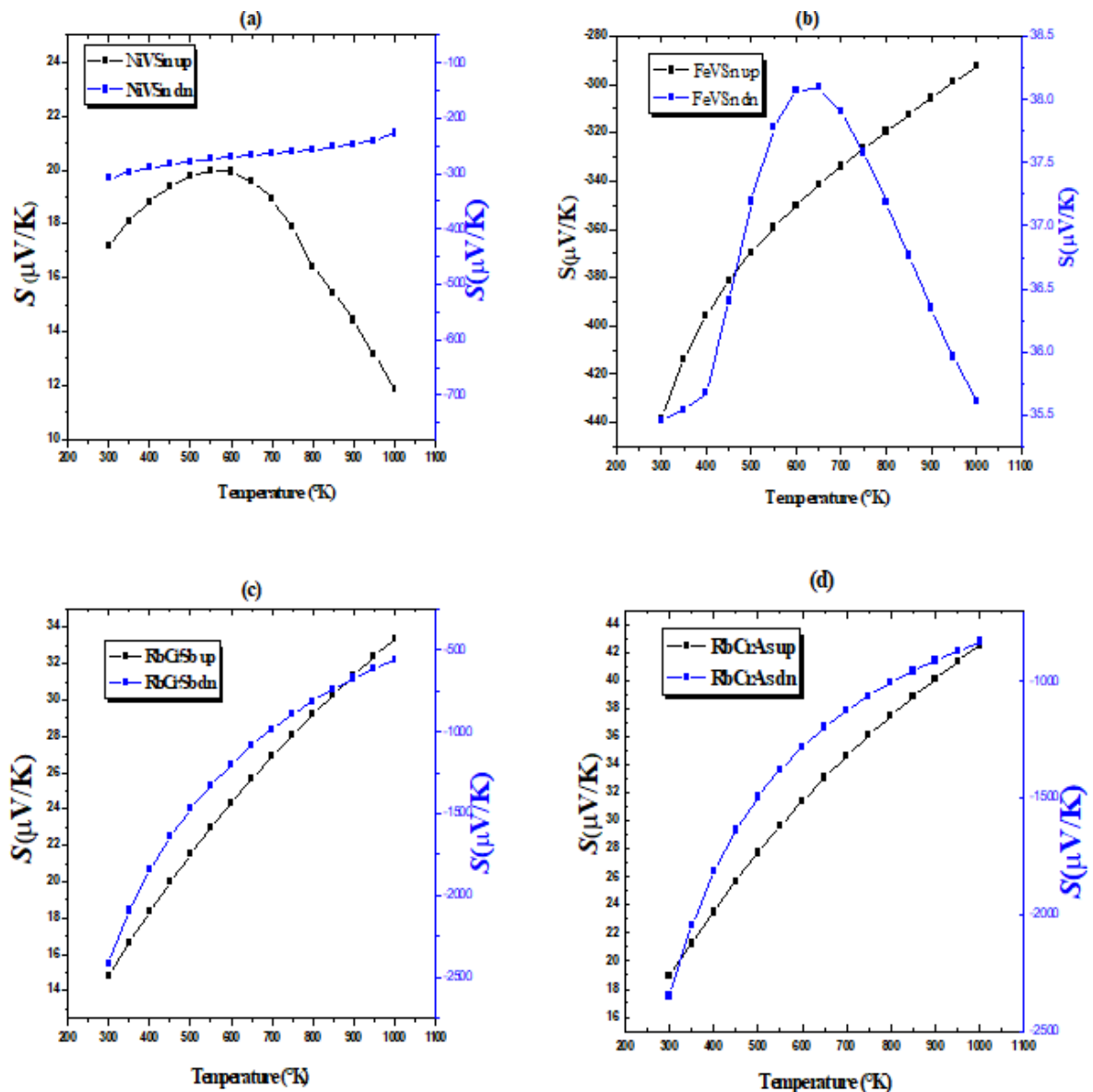


Figure VI. 9: La variation de coefficient Seebeck (S) en fonction de la température, pour les demi-Heusler (a) NiVSn, (b) FeVSn, (c) RbCrSb et (d) RbCrAs.

La figure (VI.8 (a, b)) montre que pour l'état de spin majoritaire (minoritaire) du NiVSn et (FeVSn), S augmente rapidement avec l'augmentation de la température pour atteindre sa valeur maximale de 19,979 (38.070) μVK^{-1} à 550 (600) K puis diminue jusqu'à une valeur minimale d'environ 11,876 (35.608) μVK^{-1} à 1000 K. La valeur positive de S indique que la conduction a été faite par des porteurs de charge positive (trous), par conséquent, ces deux matériaux sont de type p. Dans la direction d'état de spin minoritaire (majoritaire), S augmente lentement et linéairement pour finalement atteindre une valeur de -226.875 (-292.238) μVK^{-1} à 1000 K. Le signe négatif signifie que la conduction a été effectuée par des porteurs de charge négative (électrons), ce qui fait que les composés étudiés sont de type n dans le canal de spin down.

A partir des tracés présentés dans la figure (VI.8 (c, d)) pour les composés RbCrSb et (RbCrAs), respectivement, nous pouvons voir que dans le canal de spin up, l'augmentation de la température entraîne une augmentation monotone de S avec des valeurs positives allant jusqu'à la valeur maximale de 33,328 (42,564) μVK^{-1} à 1000 K, indiquant la présence de porteurs de type p. De l'autre côté, dans le canal de spin down, S augmente linéairement avec des valeurs négatives dans toute la gamme de température, atteignant la valeur maximale avoisine les -558.825 (-832.060) μVK^{-1} à 1000 K, ce qui revêt que les porteurs de charge sont de type n.

Afin de désigner la nature de nos alliages, nous avons également calculé la variation du coefficient Seebeck S total, en utilisant le modèle à deux courants [24, 25]. Dans ce modèle, le σ/τ est fourni en considérant les courants transportés par les deux électrons de spin up et spin down. Le coefficient Seebeck total est déterminé et représenté sur la figure (VI.9) pour les quatre composés, selon la formule suivante [25, 26] :

$$S = \frac{\frac{\sigma}{\tau}(\uparrow)S(\uparrow) + \frac{\sigma}{\tau}(\downarrow)S(\downarrow)}{\frac{\sigma}{\tau}(\uparrow) + \frac{\sigma}{\tau}(\downarrow)} \quad (\text{VI.29})$$

Où : $\sigma/\tau(\uparrow)$, $\sigma/\tau(\downarrow)$ présentent les conductivités électriques calculées, et $S(\uparrow)$, $S(\downarrow)$ présentent le coefficient Seebeck calculé pour le spin up et le spin down, respectivement.

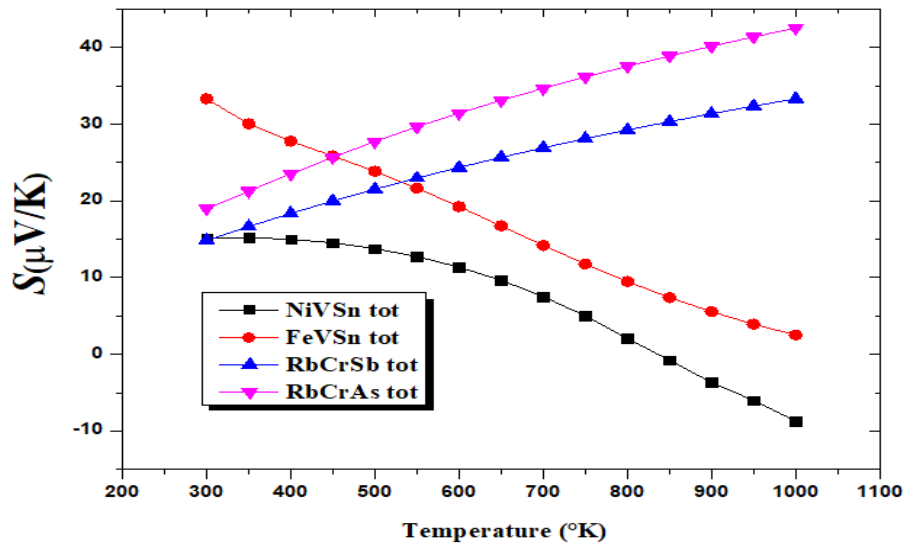


Figure VI. 10: La variation de coefficient Seebeck (S) total en fonction de la température, pour les alliages demi-Heusler étudiés.

Comme le montre la figure (VI. 9), il est très clair que le coefficient de Seebeck total présente une pente décroissante pour les matériaux NiVSn et FeVSn, contrairement à RbCrSb et RbCrAs où S augmente avec la température. Le signe positif de S explique que les trous sont les porteurs de charge dominants. Par conséquent, nos composés demi-Heusler sont des matériaux de type p. D'autre part, le signe négatif du coefficient Seebeck observé pour NiVSn révèle qu'au delà de 850 K la conduction s'est faite par les électrons, ce qui rend ce matériau de type n.

Pour les canaux de spin-up, spin-down et spin-total, les coefficients Seebeck (en μVK^{-1}) mesurés à la température ambiante (300K) et 0 GPa sont indiqués dans le tableau (VI. 3).

Tableau VI. 3: Valeurs de coefficient Seebeck (S) à 300K et 0GPa pour NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs, dans les états de spin-up, spin-down et spin-total.

Etat de spin	NiVSn	FeVSn	RbCrSb	RbCrAs
Up	17,156	-438.246	14,821	18,9598
Down	-308,075	35.450	- 2418,317	-2349,909
Total	14.989	27.766	18.360	23.499

Les coefficients de transport calculés sont maintenant utilisés pour estimer l'efficacité thermoélectrique par la mesure de figure de mérite ZT . Le compromis entre une conductivité électrique importante, un coefficient Seebeck élevé, et une faible conductivité thermique dans nos matériaux conduira certainement à un facteur de mérite élevé.

VI.4.4 Figure de Mérite (ZT)

L'efficacité de la production d'énergie dépend directement de ZT . Un ZT plus élevé contribuera toujours à un meilleur rendement ou à une meilleure performance. Par conséquent, des valeurs de ZT proche ou supérieur à l'unité sont indicatives de bons matériaux thermoélectriques. ZT est donné par l'équation (VI. 30), ce dernier est proportionnel au carré du coefficient Seebeck et à la conductivité électrique car une conductivité électrique élevée réduit les fuites d'énergie par effet Joule dans le matériau.

$$ZT = (S^2 \sigma T)/(k_e + k_l) \quad (\text{VI.30})$$

La valeur du facteur de mérite thermoélectrique ZT est indépendante du temps de relaxation choisi, tant que le CSTA (constant scattering time approximation) est conservé. La composante réseau de la conductivité thermique (k_l) causée par la diffusion des phonons n'est pas prise en compte dans ce calcul car sa valeur est très faible voire négligeable et par conséquent elle n'affecte pas le calcul de ZT . En tant qu'estimation de l'efficacité de nos matériaux, le facteur de mérite peut être exprimé par $ZT = (S^2 \sigma T)/k_e$, qui est appelé facteur de mérite "maximum"^[27]. Nous avons calculé la variation du facteur de mérite en fonction de la température dans les deux directions du spin, et les résultats sont présentés dans la figure (VI.10 (a-d)) pour les demi-Heusler NiVSn, FeVSn RbCrSb, et RbCrAs.

Suivant la figure (VI.10 (a)), le facteur de mérite présente des tendances différentes entre l'état de spin majoritaire et minoritaire du composé NiVSn. Dans le canal de spin up, le ZT augmente presque linéairement jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur maximale de 0,026 à 600 K et diminue ensuite avec l'augmentation de la température pour atteindre une valeur de l'ordre de 0,008 à 1000 K. Ces faibles valeurs sont dérivées en raison de leurs grandes conductivités électroniques thermiques. Dans le canal de spin-down, le ZT était d'environ 0,838 à 300K et se retrouve au voisinage de 0,735 à 1000K. Contrairement au NiVSn, le ZT de composé FeVSn (Figure VI.10 (b)) diminue légèrement sur toute la plage de température, de 0,897 à 0,828 dans le spin up et de 0,035 à 0,021 dans le spin down. Les valeurs de ZT calculés sont proches de 1 indiquant que le NiVSn et le FeVSn sont des candidats adéquats pour les dispositifs thermoélectriques.

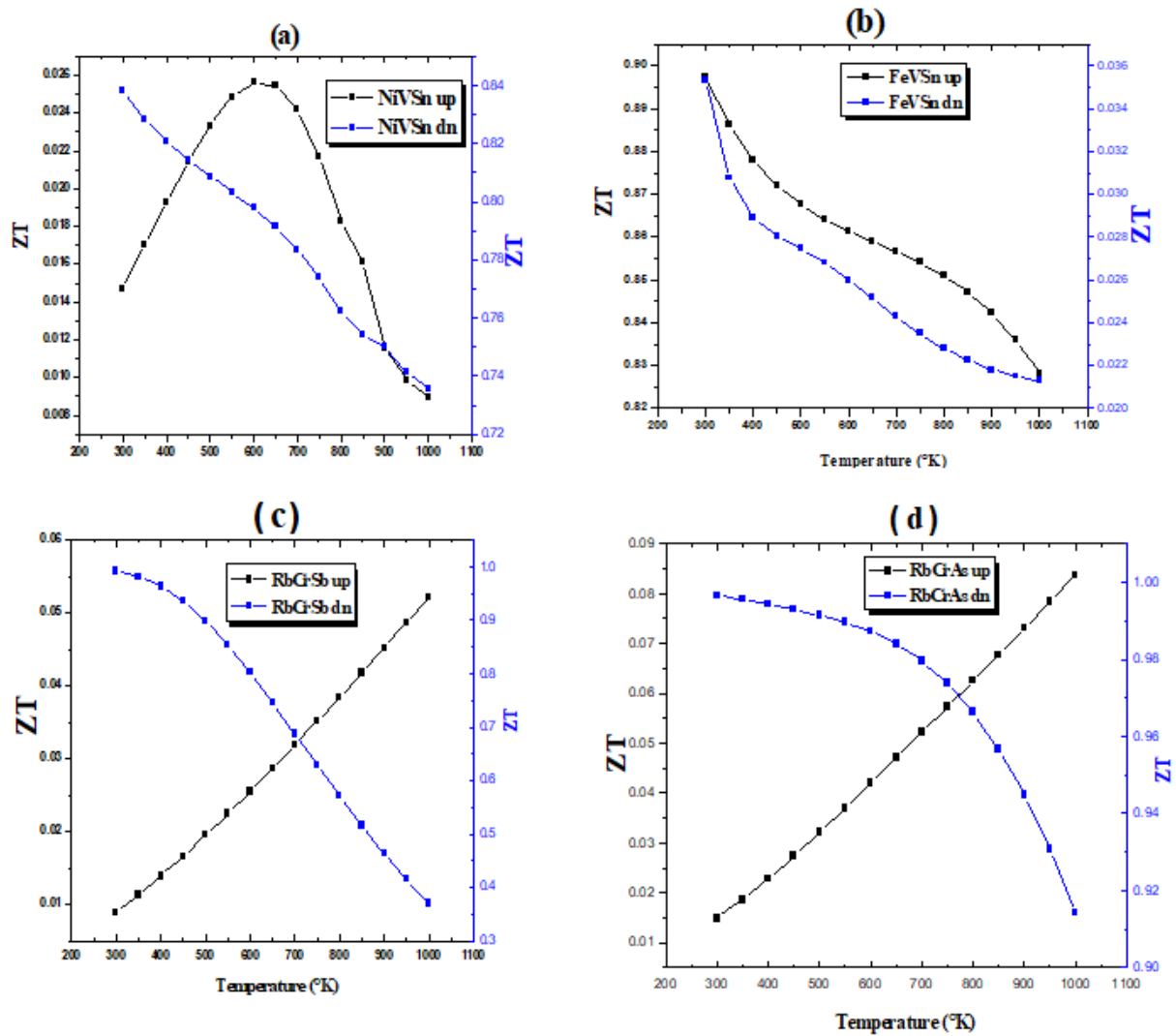


Figure VI. 11: La variation de facteur de mérite (ZT) en fonction de la température, pour les demi-Heusler (a) NiVSn, (b) FeVSn, (c) RbCrSb et (d) RbCrAs.

Passant maintenant aux composés RbCrSb et RbCrAs (**Figure VI.10 (c, d)**). Dans l'état de spin up, nous pouvons observer que la valeur ZT augmente de 0.008 à 0.052 pour RbCrSb et de 0.014 à 0.083 pour RbCrAs, respectivement, dans la gamme de température [300 à 1000K]. Ces faibles valeurs sont principalement dues aux conductivités thermiques élevées. Dans l'état de spin down, ZT diminue de 0.996 à la température ambiante (300K) jusqu'à 0.914 à la température maximale (1000K) pour RbCrAs et de 0.991 (300K) à 0.370 (1000K) pour RbCrSb. Les valeurs de ZT se rapprochent de la référence de un dans toute la région de température pour RbCrAs et seulement dans les basses températures pour RbCrSb, ce qui relève un rendement thermoélectrique élevé de ces alliages.

Pour comparer les performances thermoélectriques de nos composés étudiés nous avons également présenté dans la figure (VI.11), l'évolution du ZT total avec la température. En regardant cette figure, aucun changement significatif n'est remarqué pour NiVSn, FeVSn et RbCrAs où ZT est presque constant dans toute la plage de température. Par contre, au fur et à mesure que la température augmente, une forte diminution de ZT est observé pour RbCrSb. En même temps, nous remarquons que le demi-Heusler ternaire RbCrAs présente la meilleure efficacité thermoélectrique avec un ZT optimal proche de 1.011 à 300K. En outre, il est important de noter que les trois composés NiVSn, FeVSn et RbCrAs sont des matériaux thermoélectriques puissants sur toute la gamme de température, tandis que le RbCrSb n'est efficace que sur une plage de température limitée, et il est préférable de l'utiliser dans les basses températures.

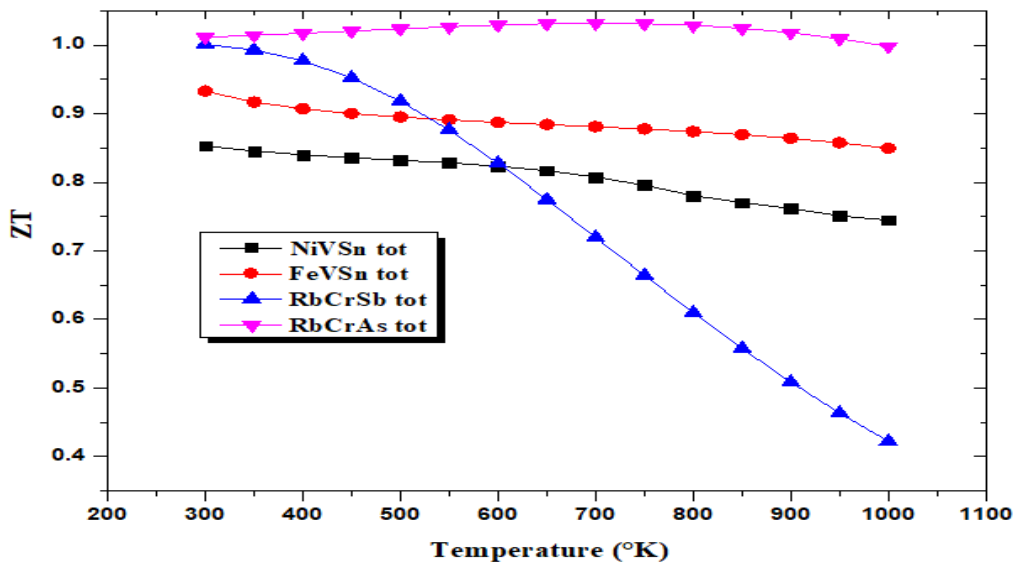


Figure VI. 12: La variation de facteur de mérite (ZT) total en fonction de la température, pour les alliages demi-Heusler étudiés.

Il est intéressant de noter que nos valeurs de ZT sont beaucoup plus élevées que celles d'autres alliages demi-Heusler tels que RbCrC ($ZT= 0.94$ à 800 K) [28], RhTiSb ($ZT=0.73$ à 300 K) [29], VCoSb ($ZT\sim 0.5$ à 700 K) [30], ScNiSb ($ZT= 0.1$ à 810 K) [31] et TiNiSn ($ZT= 0.6$ à 850 K) [32]. Les valeurs de facteur de mérite (ZT) obtenues à température ambiante et à pression nulle sont listées dans le tableau (VI.4) pour les états de spin-up, spin-down et spin-total.

Tableau VI. 4: Valeurs de facteur de mérite (ZT) à 300K et 0GPa pour NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs, dans les états de spin-up, spin-down et spin-total.

Etat de spin	NiVSn	FeVSn	RbCrSb	RbCrAs
Up	0.014	0.897	0,008	0.014
Down	0.854	0.035	0.992	0.996
Total	0.852	0.932	1.000	1.011

VI.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord présenté les différentes notions sur la thermoélectricité et les effets thermoélectriques (Seebeck, Peltier, Thomson). Nous avons décrit brièvement la théorie du transport de Boltzmann et cité les différentes grandeurs physiques pouvant intervenir dans l'optimisation des matériaux thermoélectriques, comme la conductivité électrique et thermique, le coefficient Seebeck et le facteur de mérite.

les calculs des propriétés de transport effectués par le code BoltzTraP des alliages demi-Heusler présentés, relèvent que ces matériaux demi-métalliques ferromagnétiques sont considérés comme des candidats prometteurs pour des applications thermoélectriques, puisqu'ils présentent un compromis entre une conductivité électrique élevée et une conductivité thermique faible avec un grand coefficient de Seebeck, ce qui leur procure à température ambiante un facteur ZT très proche de l'unité égale à 0.838, 0.897, 0.992, et 0.966 pour NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs, respectivement.

A titre comparatif, le RbCrAs est le meilleur matériau thermoélectrique étudié dans ce travail, son facteur de mérite peut atteindre la valeur de 1.011 dans une large gamme de température.

Après cette analyse des propriétés thermoélectriques, nous pouvons affirmer que nos matériaux peuvent être utilisés dans des systèmes de refroidissement et de réfrigération, de récupération d'énergie, de détection et de production d'énergie thermique hautement efficaces. Par conséquent, ces derniers peuvent contribuer de manière significative à la résolution de la crise énergétique mondiale en fournissant une solution énergétique verte et durable.

Références bibliographiques

- [1] T. Seebeck, *Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin* **265** 1823 (1822).
- [2] H. Zhang, thèse de doctorat «*Study on Thermoelectric Properties of N-type Half-Heusler Compounds*» (Université de Houston: USA) (2016).
- [3] J. Peltier., *Ann. Chem* **56** 371 (1834).
- [4] W. Thomson., *Proceedings of the Royal society of Edinburgh* **3** 91 (1857).
- [5] N. P. Blake and M. Metiu, *In Chemistry, Physics, and Materials Science of Thermoelectric Materials: Beyond Bismuth Telluride* (Kluwer Academics/Plenum Publishers) (2003).
- [6] J. I. Gersten and F. W. Smith, *The Physics and Chemistry of Materials* (John Wiley & Sons: New York) (2001).
- [7] G. K. H. Madsen et D. J. Singh, *Computer Physics Communications* **175** 67 (2006).
- [8] C. M. Hurd, *The Hall Effect in Metals and Alloys* (Springer: New York) (1972).
- [9] A. H. Reshak, *RSC Adv.* **6** 98197 (2016).
- [10] T. Takeuchi, *Mater. Trans* **50** 2359 (2009).
- [11] X.He, & L.-S. Luo., *Physical Review E* **56** 6811 (1997).
- [12] A. Bulusu et D. G., *Walker Superlattice. Microst* **44** 1 (2008).
- [13] T. Fang, S. Zheng, H. Chen, H. Cheng, L. Wang, et P. Zhang, *RSC Adv* **6** 10507 (2016).
- [14] M. Matougui et al., *Chinese Journal of Physics* **57** 195 (2019).
- [15] Z. A. A. R. Almaghbash et al., *Int J Thermophys* **42** 5 (2021).
- [16] S. Sharma, S. K. Pandey, *Physics Letters A* **379** 2357 (2015).
- [17] D. G. Cahill, et al., *Appl. Phys. Rev* **1** 011305 (2014).
- [18] A. A. Balandin et D. L. Nika, *Mater. Today* **15** 266 (2012).
- [19] T. Morelli et G. A Slack, *High Thermal Conductivity Materials* (Springer-Verlag 37: New York) (2006).
- [20] C. L. Julian, *Phys. Rev* **137** A128 (1965).
- [21] K. Kalaliza , A. Chaheda , M.A Bouklia , M.A. Khetira , A. Oughilasb , et A. Sayedeb, *Revista Mexicana de Física* **67** 060501 (2021).
- [22] D.Ponnamma, G. J Ogunleye, P.Sharma, & M. A. AlMaadeed, *Biopolymer Composites in Electronics* **333** (2017).
- [23] M. Liebscher, T. Gärtner, L. Tzounis, M. Micušík, P. Pötschke, M. Stamm, G. Heinrich, B. Voit, *Compos. Sci. Technol* **101** 133 (2014).
- [24] N. F. Mott, *Advances in Physics* **13** 325 (1964).
- [25] M. J. Alrahamneh, A. A. Mousa, et J. M Khalifeh, *Physica B: Condensed Matter* **552** 227 (2019).
- [26] P. D. Patel, S. Shinde, S. D. Gupta, et P. K. Jha, *J. of Elec. Materi.* **48** 1634 (2019).
- [27] G. Yang, J. Yang, Y.Yuli, W. Yuanxu, *Physical Chemistry Chemical Physics* **16** 5661 (2014).
- [28] M. Hammou, F. Bendahma, M. Mana, S. Terkhi, N. Benderdouche, Z. Aziz et B. Bouhafs, *SPIN* **10** 2050029 (2020).
- [29] B. Anissa, D. Radouan et B. Benaouda, *Inter. J. of Mod. Phys. B* **33** 1950247 (2019).
- [30] H. Zhang, Y. Wang, L. Huang, S. Chen, H. Dahal, D. Wang, Z. Ren, *J. Alloys. Compd* **654** 321 (2016).

- [31] K. Synoradzki, K. Ciesielski, I. Veremchuk, H. Borrmann, P Skokowski, D. Szymański, Y Grin et D. Kaczorowski *Materials* **12** 1723 (2019).
- [32] Y. Tang , X. Li , L.H. J. Martin , E. C.Reyes , T. Ivas , C. Leinenbach , S. Anand , M.Peters , G. J.Snyder , C.Battaglia, *Energy Environ. Sci* **11** 311 (2018).

Conclusion Générale

Au cours de ce travail de thèse réalisé au niveau de laboratoire de la technologie et propriété de matériaux solides, de l'université Abd Elhamid Ibn Badis, nous avons cherché à comprendre un ensemble de propriétés physiques d'une nouvelle série d'alliages demi-Heusler XYZ. La richesse de leurs structures électroniques internes, leur grand intérêt industriel et technologique et leur impact sur l'industrie microélectronique font des alliages XYZ un sujet brûlant de la recherche scientifique. La création de nouveaux matériaux destinés à telle ou telle application nécessite une connaissance approfondie de leurs propriétés à toutes les échelles. Dans cette optique, notre travail, centré sur l'étude de propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques, dynamiques, thermodynamiques et thermoélectriques de nouveaux matériaux demi-Heusler NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs, a essayé de remplir au mieux deux objectifs principaux. D'une part, il s'agissait de proposer de nouveaux candidats demi-métalliques ferromagnétiques appropriés pour la spintronique et la thermoélectricité. D'autre part, de répondre à la question : qu'elle sera l'effet de la pression et la température sur nos composés s'ils sont utilisés expérimentalement dans le futur. Les calculs sont réalisés à l'aide d'un code vectoriel fortran utilisant les fichiers de sortie du code WIEN2K. Le potentiel d'échange et de corrélation est estimé dans la GGA-PBE pour la détermination de l'énergie totale. Par ailleurs, nous avons utilisés les approximations mBJ-GGA, PBE-GGA+U et mBJ-GGA+U pour prédire correctement le calcul des propriétés électroniques et magnétiques.

En plus, cette thèse nous a permis de faire le point sur l'état actuel des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW). Les simulations quantiques ab initio pourraient seconder les données expérimentales, voire même s'y substituer. Les calculs théoriques sont capables de guider l'expérience en confirmant des hypothèses ou en fournissant une interprétation fondamentale d'un phénomène concret. Jusqu'à présent, toutes les approches théoriques utilisées pour ce type de problème étaient uniquement empiriques et ne permettaient pas d'accéder à des données structurales ou énergétiques suffisamment précises et fiables pour être utilisées telles quelles. Le recours à une méthode plus fine telle que la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), qui a déjà largement prouvé son efficacité, est donc pleinement justifié pour traiter ces systèmes à l'échelle atomique.

Après avoir décrit l'état de l'art et les outils employés dans le chapitre I, II et III, une démarche par étape est employée. Nous avons effectué comme point de départ une

optimisation structurale dont le but est d'identifier la phase la plus stable dans les systèmes étudiés. Les résultats structuraux obtenus se concluent comme ainsi :

- Les alliages NiVSn et FeVSn se cristallisent dans une structure cubique ferromagnétique de type 1, et les composés RbCrSb et RbCrAs se stabilisent dans la structure FM de type 3.
- Les paramètres structuraux de l'état fondamental optimisés à pression et température nulles sont cohérents avec les données théoriques.
- Les valeurs des énergies de formation et de cohésion négatives calculées, nous a permis de confirmer la stabilité thermodynamique et la possibilité de synthétiser nos matériaux.

La prédiction des propriétés électroniques a constitué le deuxième échelon de cette étude avec la détermination de structures de bandes, la densité d'états et la polarisation en spin. Les principaux résultats sont résumés comme suit :

- L'alliage NiVSn est un véritable demi-métal avec un gap indirect minoritaire et une forte polarisation en spin atteignant les 100% au niveau de Fermi. Ce caractère était observé dans toutes les approximations utilisées, à l'exception de PBE-GGA+U où il présente une fausse demi-métallicité qui a fait chuter la polarisation à 92%.
- L'alliage FeVSn est un demi-métal avec un gap indirect majoritaire dans le cas de mBJ-GGA et mBJ-GGA+U, presque demi-métal dans PBE-GGA et carrément un métal dans PBE-GGA+U. Une déviation de la demi-métallicité se traduit par une diminution de la polarisation en spin de 100% à 72% puis à 32%.
- Les alliages RbCrSb et RbCrAs sont parfaitement demi-métalliques présentant un écart minoritaire avec une polarisation de 100% au niveau de Fermi pour toutes les approximations utilisées.
- L'origine du gap, observé dans les alliages NiVSn et FeVSn, est dû à l'hybridation $d-d$ entre les deux métaux de transition voisins Ni (Fe) et V. Tandis qu'il provient d'une hybridation $d-p$ entre le métal de transition Cr et le seconde voisin Sb (As) dans les alliages RbCrSb et RbCrAs.
- Grâce à l'efficacité que procure l'approximation mBJ-GGA+U nous avons arrivé à corriger les valeurs des énergies de gap calculées, prédire et préserver le caractère demi-métallique ferromagnétique des matériaux étudiés.

Par conséquent, les composés ternaire demi-Heusler : NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs peuvent être développées dans des conditions appropriées pour des applications

spintroniques.

Nous avons appris que la compréhension de l'origine du magnétisme des matériaux nanostructurés est nécessaire pour faire évoluer leurs propriétés et mettre au point de nouvelles compositions. Pour cela nous avons calculé les propriétés magnétiques de nos matériaux en utilisant les quatre approximations. Les résultats obtenus prédisent que :

- Le moment magnétique localisé sur les métaux de transition (Fe, V et Cr) est le responsable de l'apparition du ferromagnétisme dans nos matériaux. Cependant, les moments issus des autres éléments sont assez faibles et ne contribuent pas significativement au moment magnétique de spin total.
- Les moments magnétiques totaux sont entiers égale à $1 \mu_B$ pour NiVSn et FeVSn par mBJ-GGA+U et $4 \mu_B$ pour RbCrSb et RbCrAs pour les quatre approches. Les valeurs des moments magnétiques totaux entiers sont en bon accord avec la règle de Slater-Pauling et témoignent le caractère demi-métallique des matériaux. Ces résultats sont en cohérence avec les observations similaires dans la structure de bandes et la DOS.

Ensuite, nous avons entamé une étude sur les propriétés élastiques des alliages NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs, à température et pression nulles. Pour cela, Nous avons fait usage de la méthode "Thomas Charpin". Par le calcul des constantes élastiques, nous avons pu analyser le comportement mécanique des matériaux afin de comprendre leur réponse à une contrainte donnée. Nous sommes arrivés à conclure que :

- Les modules élastiques (C_{ij}) obtenues pour nos alliages, satisfont aux conditions de stabilité mécanique.
- Les volumes et les modules de compressibilité obtenus ici se conforment avec ceux tirés des fits de l'équation d'état EOS.
- les paramètres d'anisotropie A prennent des valeurs différentes de l'unité, ce qui nous permet de dire qu'ils sont anisotropes.
- Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport B/G pour les NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs est généralement égal ou supérieur à 1.75, ce qui signifie qu'ils sont de nature ductile.
- Le module de Young des composés RbCrSb (37.35 GPa) et RbCrAs (35.04 GPa) indique qu'ils sont moins rigides et se déforment facilement par rapport à NiVSn (130.88 GPa) et FeVSn (163.65GPa).

- Les valeurs du coefficient de Poisson (ν) calculés montrent que nos matériaux sont faiblement compressibles en réponse à la déformation.
- L'analyse de la température de Debye nous a fourni également des indications sur la rigidité de nos alliages, révélant que les composés NiVSn (405.18K) et FeVSn (384.02K) sont plus durs que RbCrSb (190K) et RbCrAs (201K).

Puis, il nous a semblé important de compléter l'analyse de la stabilité mécanique par une évaluation de la stabilité dynamique. Dans cette manière de voir les choses, nous avons calculé l'ensemble des branches de dispersion de phonons en utilisant à la fois le code VASP et le programme phonopy. Les résultats de calculs se concluent comme ainsi :

- Les modes de phonons du RbCrSb calculés dans sa structure d'équilibre n'ont que des fréquences positives, ce qui implique que le composé est dynamiquement stable.
- Dans les basses températures, les mesures de vibrations de phonons sur le composé FeVSn révèlent quelques modes imaginaires (fréquences négatives) près du point Γ indiquant une instabilité dynamique. Les calculs DFT montrent qu'au-delà de la température ambiante les modes phononiques deviennent positifs et le matériau attient une stabilité dynamique dans sa phase considérée.
- NiVSn et RbCrAs présentent des modes de phonons instables. Cette instabilité est le résultat d'un réarrangement atomique, où l'énergie de formation peut être abaissée en déformant la cellule unitaire.

Dans le second volet de ce travail, nous avons discutés les propriétés thermodynamiques en employant le modèle quasi-harmonique de Debye par le moyen du programme connu GIBBS combiné avec les calculs ab initio. Nous avons étalé la pression de 0 à 18 GPa et la température de 0 jusqu'à 750 K. les principales conclusions sont les suivants :

- Les modules de compressibilité et les températures de Debye, lié à la rigidité du réseau montrent que les composés NiVSn et FeVSn sont plus rigides puisqu'ils possèdent des valeurs plus élevées que RbCrSb et RbCrAs. Les résultats obtenus à pression et température nulles concordent bien avec les valeurs issues des propriétés structurales et élastiques.
- La valeur de la capacité calorifique C_V est très faible à basse température et tend vers la limite de Petit et Dulong à haute température.
- Le coefficient de dilatation thermique α est élevé à basse pression et diminue de façon presque exponentielle avec l'augmentation de la pression.

- Les graphiques de l'entropie ne présentent aucune discontinuité, ce qui indique que les matériaux conservent une phase unique dans la plage de température sélectionnée.
- Les valeurs du paramètre Grüneisen γ indiquent la présence d'une forte anharmonicité dans les matériaux, ce qui peut conduire à une faible conductivité thermique du réseau.

Enfin, nous avons complété notre étude par le calcul des propriétés thermoélectriques dans la gamme de température de 300 à 1000 K, à l'aide du code BoltzTraP basé sur la théorie du transport de Boltzmann avec l'approximation du temps de relaxation constant. Nous avons abouti aux conclusions suivantes :

- Des résultats favorables sont obtenus dans le canal de spin down (up) pour les alliages NiVSn (FeVSn), RbCrAs, et RbCrSb, ce qui indique que les propriétés de transport sont extrêmement sensibles à la structure électronique du matériau.
- A la température ambiante, les matériaux présentent une conductivité électrique totale modérée qui avoisine les 1.430×10^{20} , 1.421×10^{20} , 1.747×10^{20} et $1.494 \times 10^{20} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, pour NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs, respectivement.
- Les matériaux ont une faible conductivité thermique totale à 300 K, d'environ 0.088×10^{16} , 0.035×10^{16} , 0.131×10^{16} et $0.108 \times 10^4 \text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, pour NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs, respectivement.
- À 300 K, nos matériaux présentent également un large coefficient Seebeck autour de $-308,075$, -438.246 , $-2418,317$ et $-2349,909 \mu\text{VK}^{-1}$, pour l'état de spin-(up) down des composés NiVSn, (FeVSn), RbCrSb et RbCrAs, respectivement.
- La combinaison des résultats ci-dessus a procuré à nos matériaux un facteur de mérite proche ou égal à 1. Pour NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs, les valeurs ZT total obtenues à 300 K sont 0.852, 0.932, 1.000 et 1.011, respectivement.

À la lumière des résultats acquis, nous pouvons affirmer que nos matériaux sont d'excellents candidats pour les applications thermoélectriques. Par conséquent, les alliages NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs se sont avérés être des candidats efficaces pour les applications thermoélectriques, à savoir la production d'électricité, les systèmes de refroidissement et l'alimentation des sondes spatiales. Tous les résultats établis ci-dessus soulignent fortement que les matériaux présentés seront également très bénéfiques dans le domaine passionnant des applications caloritroniques de spin, combinant à la fois la spintronique et la thermoélectricité.

Nous sommes conscients qu'il a été nécessaire, à chaque étape, de comparer, de juger et de vérifier la cohérence des résultats obtenus pour assurer la validité de nos calculs. En raison du manque de données expérimentales pour ces matériaux, notre travail reste une étude prédictive. Nous espérons que les résultats présentés tout au long de cette thèse serviront non seulement de bonnes références pour de futurs travaux expérimentaux, mais inspireront également de nouvelles recherches innovantes.

Durant cette recherche, nous avons pu mener une étude très complète sinon exhaustive des quatre alliages demi-Heusler NiVSn, FeVSn, RbCrSb et RbCrAs. Cependant plusieurs travaux me tiennent au cœur pour d'étendre cette thèse. Nous citons par exemple :

- Effectuer un dopage approprié pour améliorer les propriétés thermoélectriques.
- Étudier l'effet magnéto-calorique (MCE) des alliages RbCrSb et RbCrAs car ils apportent une contribution efficace dans le domaine de la réfrigération magnétique en raison de leurs moments magnétiques importants.
- Calculer les facteurs d'amortissement de nos matériaux afin de vérifier la possibilité de leur utilisation dans le domaine hyperfréquence.

Productions Scientifiques

PUBLICATIONS INTERNATIONALES

- 1- **Y. Bouldiab**, S. Terkhi, Z. Aziz, F. Bendahma, M. A. Bennani, R. Bentata and M. A. Boudjeltia “DFT study of structural, elastic, electronic, magnetic, thermal and transport properties of new multifunctional NiVSn half-Heusler for spintronic and thermoelectric applications” *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 35, no. 19, p. 2150202 (2021)
DOI: <https://doi.org/10.1142/S0217979221502027>
- 2- **Y. Bouldiab**, S. Terkhi, M. C. Terkhi, F. Bendahma, Z. Aziz, R. Bentata, O. E. Youb, M. A. Boudjeltia and B. Abbar “Strong half-metallic ferromagnetism and thermoelectric response in new half-Heusler RbCrX (X = Sb, As) alloys: first-principles calculations” *Indian J Phys* (2021) <https://doi.org/10.1007/s12648-021-02208-9>

COMMUNICATIONS INTERNATIONALS

1. **Y. Bouldiab**, “First-principles calculations of inherent properties of half-Heusler compound: promising material for spintronics and renewable energy operations”, *First international conference on scientific and academic research*, 10-13, December, 2022, Konya, Turkey.
2. S. Terkhi, **Y. Bouldiab**; M. C. Terkhi, F. Bendahma, R. Bentata, T. Seddik, M. A. Boudjeltia, “INVESTIGATION OF THERMODYNAMIC AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF NEW MULTIFUNCTIONAL HALFHEUSLER ALLOY RbCrAS FOR APPLICATION AS GREEN ENERGY SOURCE”, *1st International conference on chemical matters and environment preservation IC-CMEP’22*, March 09-10, 2022, Ouargla, Algeria.
3. S. Terkhi, **Y. Bouldiab**; M. C. Terkhi, R. Bentata, F. Bendahma, M. A. Boudjeltia, Z. Fares, “study of thermoelectric, thermodynamic and magnetic properties of multifunctional half-Heusler alloy FeVGe: Suitable for Clean energy resource” oral communication; *the First International Conference on Water and Environment ICWE’2022* on 25th - 26th SEPTEMBER 2022, Mascara-Algeria.
4. S. Terkhi, **Y. Bouldiab** and M. A. Boudjeltia, “New Half-Heusler Thermoelectric Material XYZ For Energy Conversion Application”, *The International Conference On Applied Science And Engineering (ICASE-22)*, 14-15 December 2022, Oran, Algeria.
5. F. Bendahma, M. Mana, M. Hammoub, S. Mana, S. Terkhi, R. Bentata, **Y. Bouldiab** “HIGH THERMOELECTRIC EFFICIENCY IN ENVIRONMENTALLY FRIENDLY COMPOUNDS”, *1st International conference on chemical matters and environment preservation IC-CMEP’22*, March 09-10, 2022, Ouargla, Algeria.
6. **Y. Bouldiab**, S. Terkhi, T. Ouahrani, T. Seddik, M. A. Boudjeltia and F. Bendahma, “DENSITY FUNCTIONAL THEORY INVESTIGATIONS ON HALF-HEUSLER ALLOY: SUITABLE FOR SPINTRONIC APPLICATIONS”, *1st International conference on chemical matters and environment preservation IC-CMEP’22*, March 09-10, 2022, Ouargla, Algeria.
7. **Y. Bouldiab**, “Ab-initio study of the structural, electronic and thermoelectric properties of RhTaGe Half-Heusler alloy”, *ICAENS 2022: on Engineering and Applied Natural Sciences*, 10-13 may 2022, Konya, Turkey.
8. F. Bendahma, M. Mana, M. Hammoub, S. Mana, S. Terkhi, R. Bentata, **Y. Bouldiab**, S. Bentata, “Thermoelectric properties of ternary Heusler compound: Stabilities and

applications as green energy resources” , *the First International Conference on Water and Environment ICWE'2022 on* 25th - 26th SEPTEMBER 2022, Mascara-Algeria.

9. **Y. Bouldiab**, S. Terkhi, Y. Sefir, F. Boudjenane, F. Bendahma, “The prediction of structural, electronic, magnetic and elastic properties of new half-Heusler alloy, first principles calculations”, *Polymer & Mediterranean International Conference*, 29-30 September, 2021, Bejaia. Algeria.
10. F. Boudjenane, A.Chouiah, Y.Mergous, A. Djafri, N. Boukebcha, **Y. Bouldiab** and N. Belkaouf, “ DFT quantum chemical method for thizolidinone derivative synthesis, X-ray structure determination, and related physical properties”, *Polymer & Mediterranean International Conference*, 29-30 September, 2021, Bejaia. Algeria.
11. S. Terkhi, **Y. Bouldiab**, M. A. Boudjaltia, F. Bendahma, Y. Safir, R. Bentata, Z. Aziz “Theoretical study of Structural, Electronic, Magnetic, and Thermodynamic Properties of Half-Heusler Alloys CoYSn (Y =Mo, Rh): a First-Principle Study”, *International Conference on Innovative Applied Energy (DZENERGY 2021)*, 26-27 March 2021, Hassi Messaoud, Ouargla. Algeria.
12. S. Terkhi, Y. Sefir, **Y. Bouldiab**, F. Bendahma, R. Bentata, M. A. Bennani, M. A. Boudjeltia, Z. Aziz, " First-principles calculations of structural, electronic, magnetic andthermodynamic properties of Half-Heusler compounds ", *2nd International Symposium on Materials Chemistry* 16-20 May 2021, Boumerdes– Algeria.
13. **Y. Bouldiab**, “A theoretical study of the synthesized (Z)-3-N-(ethyl)-2-N’-((3-methoxyphenyl) imino)thiazolidine-4- one and its NLO properties ,molecular docking analysis”, *ICAENS 2021: 1st International Conference on Applied Engineering and Natural Sciences*, 1-3 November 2021,Konya, Turkey.
14. S. Terkhi, Y. Sefir, **Y. Bouldiab**, F. Bendahma, M. A. Boudjeltia, R. Bentata, " Strong half-metallic ferromagnetism in new half–Heusler alloy CoZrSn: first-principles calculations", *Séminaire international sur les sciences de la matière (physique et chimie)*, Oran 17-18 Septembre 2021, Oran-Algeria
15. **Y. Bouldiab**, S. Terkhi, Z. Aziz, O. E. Youb, M. A. Boudjeltia, F. Bendahma, Y. Sefir, “Structural, electronic and magnetic investigations of half-Heusler compound: an ab initio study", *2nd International Symposium on Materials Chemistry* 16-20 May 2021, Boumerdes-Algeria.
16. M. A. Boudjeltia, Z. Aziz, S. Terkhi, **Y. Bouldiab**, M. A. Bennani, M. Bendris " Prediction of structural, electronic, magnetic and elastic properties of new full Heusler alloy Ru₂NbSb ", *2nd International Symposium on Materials Chemistry* 16-20 May 2021, Boumerdes-Algeria.
17. F. Bendehma , M. Mana, S. Mana, M. Hammou, S. Terkhi, **Y. Bouldiab**,” Calculation of Structural, Electronic and thermodynamic Properties of Heusler alloy”, *Séminaire international sur les sciences de la matiere (physique et chimie)*, 17-18 Septembre 2021, Oran-Algeria.
18. **Y. Bouldiab**, S. Terkhi, Z. Aziz, M. A. Boudjeltia, Y. Sefir, ”DFT-based computer simulation of a new half-mettalic ferromanetic half-Heusler compound for promessing spintronic applications”, *Séminaire international sur les sciences de la matière (physique et chimie)*, 17-18 Septembre 2021, Oran-Algeria.
19. **Y. Bouldiab**, S. Terkhi, Y. Sefir, F. Boudjenan, F. Bendahma, “The prediction of structural, electronic, magnetic and elastic properties of a new half-Heusler alloy: first principales calculations”, *Polymer & Mediterranean International Conference 2021*, 29-30 September, 2021, Bejaia-Algeria.
20. **Y. Bouldiab**, S. Terkhi, Z. Aziz , M. A. Boudjeltia, F. Z. Boudjenane, “First principale invistigation of half-metallic ferromagnetism in Cr based half-Heusler compound” *Ist International Conference on Applied Engineering and Natural Sciences* on 1-3 November, 2021, Konya-Turkey.

21. S. Terkhi, **Y. Bouldiab**, Y. Sefir, R. Bentata, S. Bentata, S. Cherid, Z. Aziz, « *Ab-initio Study of Optoelectronic and Magnetic Properties of Perovskite Oxide GdCrO₃* » **XIII^{èmes} Journées Maghrébines des Sciences des Matériaux (JMSM'2020) 09-11 Mars 2020, Oran. Algérie.**

COMMUNICATIONS NATIONALS

1. **Y. Bouldiab**, “Investigation of novel half-Heusler compound for spintronics applications: A DFT-based computer simulation”, *première rencontre sur la modélisation et la simulation numériques en physique des matériaux*, 13 décembre, 2022 Sidi Bel Abbès, Algérie.
2. S. Terkhi, **Y. Bouldiab**; M. C. Terkhi, R. Bentata, F. Bendahma, M. A. Boudjeltia, Z. Fares “High dimensionless merit factor in half-Heusler alloy: Ab-initio study” oral communication *1st National Conference on Science & Technology 1st NCST22*, 27th-28th JUNE 2022, Mascara, Algeria.
3. S. Terkhi, **Y. Bouldiab**, M. C. Terkhi, R. Bentata, F. Bendahma, M. A. Boudjeltia, “Search of new half-Heusler half-metallic and thermoelectric material for application in renewable energy” oral communication *Journée d'étude eau, environnement et développement durable EERDD'2022*, 30 MAI 2022, Mascara, Algeria.
4. M. A. Boudjeltia, Z. Aziz, S. Terkhi, **Y. Bouldiab** “First-principles study of the structural, electronic and thermoelectric properties of Rh-based HalfHeusler compound”, *First national Seminar on Green Chemistry and Natural Products (GCNP'22)*, 14-15, March,2022, University of Echahid Hamma Lakhdar, El-Oued,Algeria.
5. **Y. Bouldiab**, S. Terkhi, Z. Aziz, M. A. Boudjaltia, F.Z.Boudjenane, Y. Sefir, “Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques, et magnétiques d'un matériau demi-Heusler (XYZ) pour des applications spintroniques, *1^{ere} conférence nationale sur la physique des matériaux et leurs applications (CNPMA'2021)*, 4 et 5 décembre,2021 USTHB, Alger, Algérie.
6. S. Terkhi, Y. Sefir, **Y. Bouldiab**, F. Bendahma, R. Bentata, M. A. Boudjeltia “Etude Ab-initio des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques d'un nouveau composé demi-Heusler”, *1 ère Conférence Nationale sur la Physique des Matériaux et leurs Applications*, CNPMA 2021, le 4 et 5 Décembre 2021, Alger-Algérie.
7. S. Terkhi, M. A. Bennani, **Y. Bouldiab**, F. Bendahma, R. Bentata, M. A. Boudjeltia “Search of thermoelectric half Heusler materiel for applications in gree, energy field”, *First national virtual conference on chemical process and environmental engineering NVCCPEE 2021* on December 15-16, 2021, Biskra-Algérie
8. F. Bendehma , M. Mana, M. Hammou, S. Mana, S. Terkhi, **Y. Bouldiab** “Application of Heusler materials in the reduction of green house gas emissions” for applications in green energy field”, *First national virtual conference on chemical process and environmental engineering NVCCPEE 2021* on December 15-16, 2021, Biskra-Algérie.
9. **Y. Bouldiab**, S.Terkhi, Z. Aziz, M. A. Boudjaltia, M. Hammou, F. Bendahma, “Propriétés thermoélectriques d'un composé half-Heusler pour les dispositifs thermoélectriques et la production d'une énergie verte”, *Journée nationale d'étude du génie des procédés*, 20/05/2021, Mostaganem. Algeria.
10. S. Terkhi, Y. Sefir, **Y. Bouldiab**, M. A. Boudjeltia, F.Bendehma. M. Hammou, M. A. Benani, R. Bentat, Z. Aziz, ”études des propriétés thermoélectriques et

thermodynamiques d'un alliage demi-Heusler ”, *Journée nationale d'étude du génie des procédés*, 20/05/2021, Mostaganem. Algeria.

11. M. A. Boudjeltia, Z. Aziz, S. Terkhi, **Y. Bouldiab**, M. A. Bennani, M. Bendris, " Prediction des propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques d'un nouvel alliage Heusler Ru_2TaSb ", *Journée national d'étude de génie des procédés*, 20/05/2021, Mostaganem-Algeria.
12. M. Hammou, F. Bendehma, M. Mana, S. Terkhi, S. Cherid, Z. Fares, **Y. Bouldiab** ” les composés Heusler sont des matériaux écologiques et économiques *Journée nationale d'étude du génie des procédés*, 20/05/2021, Mostaganem-Algeria.