



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE
ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ ABDELHAMID IBN BADIS de
MOSTAGANEM
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE GÉNIE ÉLECTRIQUE



N° D'ORDRE : D.....GE/2026

THÈSE

Présenté pour obtenir le

DIPLÔME DE DOCTORAT 3^{ÈME} CYCLE

En

Spécialité : **Electronique**

Option : **Micro-électronique**

Par

M^R.KESSAS Mohammed

Augmentation du ferromagnétisme dans les matériaux X_2YZ .

Soutenue le : 22/09/2026

Devant le jury composé de :

M.BOUADJEMI Bouabdellah	Président	Professeur	Université de Mostaganem
M.LANTRI Tayeb	Examineur	MCA	Université de Relizane
M^{me}. ABBAD Amel	Examinatrice	Professeur	Université de Mostaganem
M.MATOUGUI Mohammed	Examineur	MCA	Université de Mostaganem
M^{me}. CHERID Samira	Directrice de thèse	Professeur	Université de Mostaganem
M^{me}. BENATMANE Saadiya	Co-Directrice de thèse	Professeur	Université de Mostaganem
M.BENTATA Samir	Membre invité	Professeur	Université de Mostaganem

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2025/2026

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à **ALLAH** Tout-Puissant pour m'avoir guidé et soutenu tout au long de la réalisation de cette thèse.

Avant de présenter le travail de recherche que j'ai 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 de Mostaganem, je souhaite adresser mes sincères remerciements et ma reconnaissance à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de ce travail.

Je tiens à exprimer ma plus sincère reconnaissance et ma profonde gratitude à ma directrice de thèse, Madame **CHERID Samira**, qui n'a jamais épargné ni son temps ni sa compétence pour m'encadrer et m'orienter, et qui a su me transmettre son enthousiasme, sa rigueur scientifique et son attachement au travail bien fait.

Je remercie vivement Madame **BENATMANE Saadiya**, ma co-directrice de thèse, pour son aide précieuse, sa disponibilité et ses conseils avisés, notamment lors du suivi et de la rédaction de cette thèse.

J'exprime également ma reconnaissance à Monsieur le Professeur **BOUADJEMI Bouabdellah**, qui a bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse. Je remercie très sincèrement les Professeurs **LANTRI Tayeb**, **ABBAD Amel** et **MATOUGUI Mohammed** pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être membres du jury et d'évaluer ce travail.

Je tiens également à remercier chaleureusement l'ensemble de l'équipe du laboratoire LTPS, en particulier le Professeur **BENTATA Samir**, **BENSTAALI Wissam**, **DJELTI Redouane**, pour leur soutien, leur aide et le climat scientifique agréable qu'ils ont su instaurer.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à **M. BENAMED Lakhdar** et à **M. AISSANI Ali** pour leur aide précieuse et leur soutien.

Enfin, je présente mes sincères excuses à toutes les personnes que j'aurais pu oublier de citer et j'adresse à chacun d'eux mes remerciements les plus chaleureux.

À vous tous, merci...

◆ ◆

Avec toute ma reconnaissance et ma profonde affection, je dédie ce modeste travail :

*À mes parents, qui ont tout sacrifié pour mon éducation et mon épanouissement,
et qui m'ont enseigné dès le plus jeune âge les valeurs du travail et de la persévérance.*

C'est grâce à vous que je suis parvenu à atteindre ce but.

À ma chère épouse et à ma petite fille Fatima Zahraa, lumière de ma vie.

*À mes sœurs, pour leur présence indéfectible et leurs encouragements sincères tout
au long de ce parcours.*

*À l'ensemble de ma famille et à mes amis, qui ont été à mes côtés dans les moments
difficiles.*

*À toutes les personnes qui ont contribué, directement ou indirectement,
à la réalisation de ce travail.*

Merci à tous...

◆ ◆

Abréviations les plus couramment utilisées :

DM : Matériaux Diamagnétiques

PM : Matériaux Paramagnétiques

FM : Matériaux Ferromagnétiques.

AFM : Matériaux Antiferromagnétiques

FiM : Matériaux Ferrimagnétiques

T_c : Température de Curie

N_v : Électrons de valence

N_c : Électrons de conduction

E_F : Energie de Fermi

GAP : Bande interdite

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

CI : Interaction de configuration « *En anglais : Configuration Interaction* ».

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 potential* »).

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

◆ ◆

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

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* ».

LAPW+LO : Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales Locales « *En anglais : Linearized Augmented Plane Wave + Local Orbitals* ».

MRG : La Magnétorésistance Géante « *En anglais : Giant Magneto Resistance GMR* ».

MRC: La Magnétorésistance Colossale « *En anglais : Colossal Magneto Resistance CMR* ».

MRT : La Magnétorésistance Tunnel «*En anglais : Tunnel Magneto Résistance TMR*».

CFT : Théorie du Champ Cristallin «*En anglais : Crystal Field Theory* ».

SB : Structures des Bandes.

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

TDOS/PDOS: Densité d'états totale / partielle « *En anglais: Total / Partial density of states* ».

HH : Half-Heusler

Table des Matières

Remerciements	i
Dédicace	ii
Nomenclature	iii
Liste des Figures	vi
Liste des Tableaux	viii
Introduction Generale	1

Chapitre I : Généralités sur la Spintronique et les Alliages d'Heusler

I.1	Introduction	3
I.2	Généralités sur la spintronique	4
I.2.1	Notions fondamentales sur la classification des matériaux	4
I.2.2	Propriétés des matériaux	6
I.2.2.1	Propriétés des isolants	6
I.2.2.2	Propriétés des métaux	7
I.2.2.3	Propriétés des semi-conducteurs	8
I.2.2.3.1	Semi-conducteur intrinsèque	8
I.2.2.3.2	Semi-conducteurs extrinsèques	9
I.2.2.4	Gap direct et gap indirect	9
I.2.3	Les métaux de transition	10
I.2.3.1	Définition des métaux de transition	10
I.2.3.2	Caractéristiques et configuration électronique des métaux de transition	11
I.2.3.3	Propriétés des métaux de transition	13
I.2.4	Les matériaux magnétiques pour spintronique	13
I.2.4.1	Définition de la spintronique	13
I.2.4.2	Les quatre pierres de la spintronique	14
I.2.4.2.1	Asymétrie de spin des porteurs de courant	14
I.2.4.2.2	Approximation de Mott	14
I.2.4.2.3	Diffusion dépendant du spin	15
I.2.4.2.4	Accumulation de spin	15
I.2.4.3	Application des Alliages Heusler pour la Spintronique	15
I.2.4.3.1	La magnétorésistance géante (GMR)	15
I.2.4.3.2	La magnétorésistance tunnel (TMR)	16
I.2.5	Le Magnétisme	17
I.2.5.1	Moment magnétique	17
I.2.5.2	Quelques types de comportement magnétique (Effets magnétiques)	18
I.2.5.2.1	Matériaux Diamagnétiques (DM)	20
I.2.5.2.2	Matériaux Paramagnétiques (PM)	20
I.2.5.2.3	Matériaux Ferromagnétiques (FM)	21
I.2.5.2.4	Matériaux Antiferromagnétiques (AFM)	21
I.2.5.2.5	Matériaux Ferrimagnétiques (FiM)	22
I.2.5.3	Interactions d'échanges magnétiques	22
I.2.5.3.1	Super-échange	23
I.2.5.3.2	Double échange	23
I.3	Demi-métaux	23
I.3.1	Définition d'un demi-métal selon de Groot (1983)	24
I.3.2	Quelques exemples de demi-métaux	25
I.3.3	Classification des demi-métaux selon Coey (2002)	26
I.3.4	L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin	28
I.4	Les Alliages Heusler	30
I.4.1	Nomenclature des Alliages Heusler	31
I.4.1.1	Alliages demi-Heusler (Half-Heusler XYZ)	31
I.4.1.1.1	Propriétés structurales et phénomènes ordre-désordre	32
I.4.1.2	Alliages Heusler complets (Full-Heusler X ₂ YZ)	33

I.4.1.2.1	Propriétés structurales et phénomènes ordre-désordre	33
I.4.1.3	Alliages Heusler quaternaires (XX'YZ)	34
I.4.1.3.1	Structure cristalline	34
I.4.2	Température de Curie des alliages Full-Heusler	35
I.4.3	Règle de Slater-Pauling	36
I.4.4	Magnétisme dans les Alliages Heusler	38
I.4.4.1	Magnétisme dans les Half-Heusler	38
I.4.4.2	Magnétisme dans les Full-Heusler	39
I.4.4.3	Ferromagnétisme demi-métallique	40
I.4.5	Spintronique et alliages Heusler	45
I.5	Aperçu sur la thermoélectricité	46
I.5.1	Différents effets thermoélectriques	46
I.5.1.1	Effet Seebeck	46
I.5.1.2	Effet Peltier	47
I.5.1.3	Effet Thomson	48
I.5.1.4	Facteur de mérite (ZT)	48
I.5.2	Types de matériaux en thermoélectricité	49
I.6	Applications des alliages de Heusler	50
I.7	Conclusion	52

Chapitre II : Méthode de Calcul

II.1	Introduction	56
II.2	Résolution de l'équation de Schrödinger à N électrons	56
II.3	Mise en œuvre des approximations	58
II.4	Approximation de Born–Oppenheimer	58
II.5	Approximation de Hartree (électrons libres)	60
II.6	Approximation de Hartree–Fock (spin-orbitales)	61
II.7	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	62
II.8	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	62
II.8.1	Premier théorème de Hohenberg et Kohn	62
II.8.2	Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	63
II.9	Équations de Kohn et Sham	65
II.10	Résolution des équations de Kohn et Sham	66
II.11	Types de fonctionnelles d'énergie d'échange-corrélation (approximations DFT)	68
II.11.1	Approximation de la densité locale (LDA)	68
II.11.2	Approximation du gradient généralisé (GGA)	69
II.11.3	LDA et GGA avec polarisation de spin	70
II.11.4	Approximation avec correction de Hubbard (DFT+U)	70
II.11.5	Potentiel de Becke–Johnson modifié (mBJ)	71
II.11.6	Méthodes des ondes planes linéarisées	73
II.11.6.1	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	74
II.11.6.2	Le principe de la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)	76
II.11.6.3	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	77
II.11.6.3.1	Concept de la méthode FP-LAPW	77
II.11.6.3.2	Développement en orbitales locale LAPW+LO	77
II.11.6.3.2.1	Le développement en orbitale locale (lo)	77
II.11.6.3.2.2	La méthode L/APW+lo	78
II.12	Description et utilisations du WIEN2k	79
II.12.1	Paramètres essentiels	79
II.12.2	Initialisation	80
II.12.3	Cycle auto-cohérent	81
II.12.4	Détermination des propriétés	83
II.13	Conclusion	83

Chapitre III: Résultats et Discussions

III.1	Introduction	85
III.2	Méthodologie de calcul	85
III.3	Résultats et analyses	86
III.3.1	Propriétés structurales des composés Full Heusler Mn_2NiZ ($Z = Sb, Bi$)	86
III.3.1.1	Structure cristalline à l'équilibre	86
III.3.1.2	Énergie totale et état fondamental magnétique	87
III.3.1.3	Volume d'équilibre	88
III.3.1.4	Module de compressibilité et réponse mécanique	88
III.3.1.5	Stabilité thermodynamique	89
III.3.2	Propriétés mécaniques de Mn_2NiSb et Mn_2NiBi sous contrainte hydrostatique	90
III.3.2.1	Constantes élastiques	90
III.3.2.2	Stabilité mécanique	91
III.3.2.3	Modules de compressibilité, de cisaillement et de Young	91
III.3.2.4	Coefficient de Poisson	92
III.3.2.5	Pression de Cauchy	93
III.3.2.6	Anisotropie élastique	93
III.3.2.7	Ratio de Pugh	93
III.3.3	Effet de la contrainte hydrostatique sur les propriétés ferromagnétiques	94
III.3.3.1	Propriétés magnétiques sous l'effet de la variation du paramètre de maille	94
III.3.3.2	Moments magnétiques atomiques et total	95
III.3.3.2.1	Renforcement du ferromagnétisme dans Mn_2NiSb	93
III.3.3.2.2	Forte augmentation ferromagnétique dans Mn_2NiBi	96
III.3.3.2.3	Origine du renforcement ferromagnétique	96
III.3.3.2.4	Comparaison entre Mn_2NiSb et Mn_2NiBi	97
III.3.4	Propriétés électroniques	98
III.3.4.1	Analyse de la structure de bandes Mn_2NiX ($X = Sb, Bi$)	98
III.3.4.2	Densité des états totale et partielle (DOS) de Mn_2NiZ ($Z=Sb, Bi$)	101
III.4	Conclusion	103

Chapitre IV: Résultats et Discussions

IV.1	Introduction	106
IV.2	Méthodologie de calcul	106
IV.3	Résultats et analyses	107
IV.3.1	Propriétés structurales	107
IV.3.1.1	Propriétés structurales des composés purs (sans dopage)	107
IV.3.1.2	Effet du dopage au fer sur les propriétés structurales	108
IV.3.1.3	Énergies de formation et de cohésion	109
IV.3.2	Stabilité dynamique (propriétés phononiques)	110
IV.3.2.1	Courbes de dispersion des phonons	110
IV.3.2.2	Discussion qualitative de l'effet du dopage au fer sur la stabilité phononique	110
IV.3.3	Propriétés électroniques et effet du dopage au fer	111
IV.3.3.1	Analyse de la structure de bandes	111
IV.3.3.1.1	Composés purs $MnNiZ$ ($Z = Sb, Bi$)	112
IV.3.3.1.2	Effet du dopage au fer sur la structure de bandes	112
IV.3.3.2	Densité des états totale et partielle (DOS)	115
IV.3.3.2.1	Densité des états des composés purs $MnNiZ$ ($Z = Sb, Bi$)	115
IV.3.3.2.2	Effet du dopage au fer sur la densité des états	116
IV.3.3.3	Propriétés magnétiques et renforcement ferromagnétique induit par le Fe	121
IV.3.3.3.1	Moments magnétiques atomiques et total	121
IV.3.3.3.2	Effet du dopage au fer sur le ferromagnétisme	121

Table des matières

IV.3.3.4	Propriétés mécaniques et élastiques	122
IV.3.3.5	Propriétés thermoélectriques et rôle du dopage au fer	124
IV.3.3.5.1	Coefficient Seebeck	124
IV.3.3.5.2	Conductivité électrique	126
IV.3.3.5.3	Conductivité thermique	127
IV.3.3.5.4	Facteur de mérite thermoélectrique dépendant de la température (ZT)	128
IV.4	Conclusion	131
Conclusion Generale		134

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I.1	Structure de bandes d'énergies d'un métal, d'un semi-conducteur et d'un isolant	4
Figure I.2	Bandes de valence, bandes de conduction, bande interdite et niveau de Fermi	5
Figure I.3	Structure de bandes électroniques du nitrure de bore hexagonal	6
Figure I.4	Structure de bandes électronique du lithium	7
Figure I.5	Caractéristique de la résistivité d'un semi-conducteur (SnSe)	8
Figure I.6	Un semi-conducteur (gap direct, gap indirect)	9
Figure I.7	Tableau périodique des métaux de transition	11
Figure I.8	Exemple d'orbitale 3d ¹⁰ complètement remplie : le Zinc (30Zn)	12
Figure I.9	Exemple d'orbitale 3d incomplètement remplie : le Fer	12
Figure I.10	L'orbite d'un electron	17
Figure I.11	Tableau périodique montrant le type de comportement magnétique	19
Figure I.12	Les différents types de comportement magnétique	19
Figure I.13	Densité d'états en fonction de l'énergie	24
Figure I.14	Densités d'états et polarisation en spin	24
Figure I.15	Les différents types de demi-métaux	28
Figure I.16	Diagramme expliquant l'origine de la magnétorésistance	30
Figure I.17	Tableau périodique des éléments : alliages Heusler	31
Figure I.18	(a) Structure rock-salt, (b) zinc-blende, (c) structure Heusler X ₂ YZ	33
Figure I.19	Représentation de diverses structures d'alliages Full-Heusler	33
Figure I.20	Évolution de la température de Curie des Co ₂ YZ	35
Figure I.21	Tc des alliages demi et complets Heusler en fonction de l'élément X	36
Figure I.22	Moment magnétique des alliages Heusler à base de Co ₂	37
Figure I.23	Alliages demi-Heusler de type XYZ	39
Figure I.24	Alliages Heusler de type X ₂ YZ	40
Figure I.25	Illustration schématique de la densité des états	41
Figure I.26	Structure de bande pour un demi-métal	42
Figure I.27	Schéma illustrant l'effet Seebeck	47
Figure I.28	Schéma illustrant l'effet Thomson	48

Chapitre II

Figure II.1	Mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born–Oppenheimer	60
Figure II.2	Processus d'itération auto-cohérente pour résoudre les équations de Kohn–Sham	67
Figure II.3	Partition de l'espace par la méthode APW	74
Figure II.4	Organigramme des programmes du logiciel WIEN2k	82

Chapitre III

Figure III.1	Structures cristallines de Mn ₂ NiZ (Z = Sb, Bi) dans la structure cubique (a) Fm-3m (n° 225), et (b) F-43m (n° 216).	90
---------------------	--	----

Figure III.2	Structures de bandes polarisées en spin de Mn_2NiZ ($Z=\text{Sb,Bi}$) calculées en utilisant l'approximation TB-mBJ+U pour les canaux de spin Up (majoritaire) et spin down (minoritaire)	100
Figure III.3	Structures de bandes de Mn_2NiSb (TB-mBJ+U) pour les canaux de spin up/down	102
Figure III.4	Structures de bandes de Mn_2NiBi (TB-mBJ+U) pour les canaux de spin up/down	103

Chapitre IV

Figure IV.1	Structures cristallines de MnNiZ ($Z = \text{Sb, Bi}$) type 216 et supercellule $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{NiZ}$ ($x = 0,25$) type 215	110
Figure IV.2	Courbes de dispersion des phonons des composés purs MnNiZ ($Z = \text{Sb, Bi}$)	111
Figure IV.3	Structures de bandes de MnNiSb (GGA, GGA+U et TB-mBJ+U) pour les canaux de spin up/down	113
Figure IV.4	Structures de bandes de MnNiBi (GGA, GGA+U et TB-mBJ+U) pour les canaux de spin up/down	114
Figure IV.5	Structures de bandes de MnNiSb dopé au Fe ($\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{NiSb}$) : GGA, GGA+U et TB-mBJ+U (up/down)	114
Figure IV.6	Structures de bandes de MnNiBi dopé au Fe ($\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{NiBi}$) : GGA, GGA+U et TB-mBJ+U (up/down)	115
Figure IV.7	Densité totale et partielle d'états (TDOS/PDOS) de MnNiSb : GGA, GGA+U et TB-mBJ+U (spin up/down)	117
Figure IV.8	Densité totale et partielle d'états (TDOS/PDOS) de MnNiBi : GGA, GGA+U et TB-mBJ+U (spin up/down)	118
Figure IV.9	Densité totale et partielle d'états (TDOS/PDOS) de MnNiSb dopé au Fe (MnNiSb:Fe) : GGA, GGA+U et TB-mBJ+U	119
Figure IV.10	Densité totale et partielle d'états (TDOS/PDOS) de MnNiBi dopé au Fe (MnNiBi:Fe) : GGA, GGA+U et TB-mBJ+U	120
Figure IV.11	Propriétés de transport thermoélectrique en fonction de la température de MnNiZ ($Z = \text{Sb, Bi}$) et composés dopés au Fe : S , σ , κ et ZT	130

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau I.1	Les trois différentes séries de métaux de transition	11
Tableau I.2	Susceptibilité en température des matériaux magnétiques	22
Tableau I.3	Quelques exemples de demi-métaux	26
Tableau I.4	Différents types d'occupations dans la structure de type C1b	32
Tableau I.5	Positions des atomes dans les alliages Heusler quaternaires XX'YZ	34
Tableau I.6	Propriétés thermoélectriques des métaux, semi-conducteurs et isolants	49

Chapitre II

Tableau II.1	Comparaison des gaps théoriques (GW) et expérimentaux	73
---------------------	---	-----------

Chapitre III

Tableau III.1	Paramètres structuraux calculés des composés Mn_2NiZ ($Z = Sb, Bi$), y comprenant les constantes de réseau, les volumes de la maille élémentaire et les configurations magnétiques	89
Tableau III.2	Constantes élastiques et propriétés mécaniques dérivées des composés Mn_2NiSb et Mn_2NiBi sous différentes déformations	94
Tableau III.3	Moments magnétiques atomiques et totaux (μB) pour Mn_2NiZ ($Z=Sb,Bi$) dans GGA	98

Chapitre IV

Tableau IV.1	Paramètres structuraux calculés des composés $MnNiZ$ ($Z = Sb, Bi$) et $Mn_{1-x}Fe_xNiZ$ dopés au Fe : constantes de réseau, volumes de la maille et configurations magnétiques	109
Tableau IV.2	Bande interdite résolue en spin et nature électronique de $MnNiZ$ ($Z = Sb, Bi$) et composés dopés au Fe (GGA, GGA+U, TB-mBJ+U)	113
Tableau IV.3	Moments magnétiques atomiques et totaux (μB) de $MnNiSb$, $MnNiBi$ et composés dopés au Fe	122
Tableau IV.4	Propriétés mécaniques et élastiques des composés $MnNiZ$ et variantes dopées au Fe	124

Introduction Générale

Le développement rapide des technologies modernes, notamment dans les domaines de l'électronique, du stockage et du traitement de l'information, de l'énergie et des dispositifs intelligents, repose en grande partie sur les avancées en science des matériaux. L'amélioration continue des performances, la miniaturisation des dispositifs et la réduction de la consommation énergétique imposent aujourd'hui l'exploration de matériaux présentant des propriétés physiques optimisées. Dans ce contexte, les matériaux magnétiques occupent une place centrale en raison de leur rôle clé dans des applications variées telles que l'enregistrement magnétique, les capteurs, les mémoires non volatiles, les dispositifs spintroniques et les technologies émergentes liées à l'énergie.

L'électronique classique exploite uniquement la charge de l'électron, mais la miniaturisation des composants atteint aujourd'hui des limites physiques et énergétiques. Cela a conduit au développement de la spintronique, qui utilise également le spin de l'électron pour traiter l'information. La découverte de la magnétorésistance géante (GMR), suivie de la TMR et du transfert de spin, a permis l'émergence de dispositifs rapides, non volatils et plus efficaces énergétiquement, renforçant l'intérêt pour les matériaux à forte polarisation en spin.

Les alliages de Heusler se répartissent principalement en deux grandes familles : les Half-Heusler de formule XYZ et les Full-Heusler de formule X_2YZ , où X et Y sont généralement des métaux de transition et Z un élément du groupe principal. Leur grande flexibilité chimique permet d'ajuster finement leurs propriétés par substitution élémentaire, offrant ainsi un vaste champ d'exploration pour l'optimisation du ferromagnétisme, de la polarisation en spin et de la stabilité thermique. Ces caractéristiques font des alliages de Heusler des candidats de premier plan pour les jonctions tunnel magnétiques, les dispositifs de mémoire, les capteurs, ainsi que pour certaines applications thermoélectriques et énergétiques.

L'optimisation des propriétés des alliages de Heusler repose sur différentes stratégies d'ingénierie des matériaux. La variation de la nature de l'élément du groupe principal (Z), la modification des paramètres structuraux par déformation du réseau cristallin ainsi que le dopage par des métaux de transition, tels que Fe, Co ou Cr, constituent des approches particulièrement efficaces pour moduler la structure électronique et les interactions d'échange. Ces modifications influencent directement le comportement magnétique, la stabilité structurale ainsi que les propriétés

Introduction Générale

◀. électroniques, mécaniques et thermoélectriques. Parmi les différents objectifs recherchés, le renforcement du ferromagnétisme occupe une place centrale, car il permet d'accroître la polarisation en spin, de stabiliser l'ordre magnétique et d'améliorer les performances des matériaux destinés aux applications spintroniques. ▶

Dans ce cadre, les méthodes de calcul de premiers principes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont devenues des outils incontournables pour l'étude des matériaux à l'échelle atomique. Elles permettent de prédire avec une grande précision les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques avant toute validation expérimentale. Parmi ces méthodes, l'approche des ondes planes augmentées linéarisées en potentiel complet (FP-LAPW), implémentée dans le code WIEN2k, est reconnue pour sa grande précision dans la description des systèmes cristallins complexes.

Cette thèse est organisée comme suit :

- Le premier chapitre expose les concepts fondamentaux du magnétisme, les bases physiques de la spintronique, ainsi qu'une présentation approfondie des alliages de Heusler et de leurs propriétés physiques caractéristiques.
- Le deuxième chapitre traite des méthodes de calcul utilisées dans ce travail, en abordant la résolution de l'équation de Schrödinger dans le formalisme DFT, les différentes approximations adoptées pour le traitement de l'énergie d'échange-corrélation, la méthode FP-LAPW, ainsi qu'une description détaillée du code de calcul WIEN2k.
- Le troisième chapitre porte sur l'étude de l'influence de la nature de l'élément Z (Sb et Bi) ainsi que de la déformation du réseau cristallin sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et mécaniques des composés Mn_2NiZ .
- Le quatrième chapitre présente les principaux résultats originaux de cette thèse relatifs à l'effet du dopage au fer sur les propriétés structurales, phononiques, électroniques, magnétiques, mécaniques et thermoélectriques des alliages demi-Heusler $MnNiZ$, suivis d'une analyse détaillée des mécanismes responsables du renforcement du ferromagnétisme.
- Enfin, une conclusion générale synthétise les résultats majeurs et propose des perspectives pour de futurs travaux.

Chapitre I

Généralités sur la Spintronique et les Alliages d'Heusler

I.1. Introduction	3
I.2. Généralités sur la spintronique.....	4
I.2.1. Notions fondamentales sur la classification des matériaux	4
I.2.2. Propriétés des matériaux	6
I.2.2.1. Propriétés des isolants	6
I.2.2.2. Propriétés des métaux.....	7
I.2.2.3. Propriétés des semi-conducteurs	8
I.2.2.3.1. Semi-conducteur intrinsèque.....	8
I.2.2.3.2. Semi-conducteurs extrinsèques	9
I.2.2.4. Gap direct et gap indirect	9
I.2.3. Les métaux de transition.....	10
I.2.3.1. Définition des métaux de transition.....	10
I.2.3.2. Caractéristiques configuration électronique des métaux de transition	11
I.2.3.3. Propriétés des métaux de transition.....	13
I.2.4. Les matériaux magnétiques pour spintronique.....	13
I.2.4.1. Définition de la spintronique.....	13
I.2.4.2. Les quatre pierres de la spintronique.....	14
I.2.4.2.1. Asymétrie de spin des porteurs de courant.....	14
I.2.4.2.2. Approximation de Mott.....	14
I.2.4.2.3. Diffusion dépendant du spin.....	15
I.2.4.2.4. Accumulation de spin.....	15
I.2.4.3. Application des alliages Heusler pour la spintronique	15
I.2.4.3.1. La magnétorésistance géante (GMR)	15
I.2.4.3.2. La magnétorésistance tunnel (TMR).....	16
I.2.5. Le Magnétisme	17
I.2.5.1. Moment magnétique.....	17
I.2.5.2. Quelques types de comportement magnétique (Effets magnétiques).....	18
I.2.5.2.1. Matériaux diamagnétiques (DM)	20
I.2.5.2.2. Matériaux paramagnétiques (PM)	20
I.2.5.2.3. Matériaux ferromagnétiques (FM)	21

1.2.5.2.4. Matériaux antiferromagnétiques (AFM)	21
1.2.5.2.5. Matériaux ferrimagnétiques (FiM)	22
1.2.5.3. Interactions d'échanges magnétiques	22
1.2.5.3.1. Super-échange	23
1.2.5.3.2. Double échange	23
1.3. Demi-métaux	23
1.3.1. Définition d'un demi-métal selon de Groot (1983)	24
1.3.2. Quelques exemples de demi-métaux	25
1.3.3. Classification des demi-métaux selon Coey (2002)	26
1.3.4. L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin	28
1.4. Les Alliages Heusler	30
1.4.1. Nomenclature des alliages Heusler	31
1.4.1.1. Les alliages demi-Heusler (Half-Heusler XYZ)	31
1.4.1.1.1. Les propriétés structurales et les phénomènes ordre-désordre	32
1.4.1.2. Les alliages Heusler complets (Full-Heusler X_2YZ)	33
1.4.1.2.1. Les propriétés structurales et les phénomènes ordre-désordre	33
1.4.1.3. Les alliages Composés Heusler (Quaternaires $XX'YZ$)	34
1.4.1.3.1. Structure cristalline	34
1.4.2. La température de Curie pour les alliages full-Heusler	35
1.4.3. La règle Slater-Pauling	36
1.4.4. Le magnétisme dans les alliages Heusler	38
1.4.4.1. Le magnétisme dans les Half Heusler	38
1.4.4.2. Le Magnétisme dans les Full-Heusler	39
1.4.4.3. Le Ferromagnétisme demi-métallique	40
1.4.5. La spintronique et les alliages Heusler	45
1.5. Aperçu sur la thermoélectricité	46
1.5.1. Les différents effets thermoélectriques	46
1.5.1.1. Effet Seebeck	46
1.5.1.2. Effet Peltier	47
1.5.1.3. Effet Thomson	48
1.5.1.4. Facteur de mérite (ZT)	48
1.5.2. Différents types de matériaux utilisés en thermoélectricité	49
1.6. Les applications des alliages de Heusler	50
1.7. Conclusion	52

I.1. Introduction

L'étude des propriétés électroniques et magnétiques des matériaux constitue un axe fondamental de la physique du solide, en particulier dans le contexte du développement des technologies basées sur le contrôle du spin électronique. Si l'électronique conventionnelle repose sur la charge de l'électron, les avancées récentes ont mis en évidence l'importance du spin comme degré de liberté supplémentaire, ouvrant la voie à la spintronique. Cette discipline vise à exploiter la polarisation en spin des porteurs de charge afin d'améliorer les performances des dispositifs de stockage, de détection et de traitement de l'information.

La compréhension des mécanismes à l'origine du magnétisme dans les solides nécessite une analyse rigoureuse des interactions électroniques, notamment des interactions d'échange responsables de l'apparition d'un ordre magnétique à longue portée. Les matériaux ferromagnétiques, et plus particulièrement les matériaux présentant un caractère demi-métallique, occupent une place centrale dans ce domaine en raison de leur capacité à générer des courants fortement polarisés en spin.

Parmi les familles de matériaux les plus prometteuses figurent les alliages de Heusler, qui combinent richesse structurale, flexibilité chimique et propriétés magnétiques remarquables. Selon leur composition et leur structure cristalline, ces alliages peuvent présenter un ferromagnétisme robuste, des températures de Curie élevées et dans certains cas une polarisation en spin quasi totale au niveau de Fermi. Ces caractéristiques en font des candidats privilégiés pour les applications spintroniques et thermoélectriques.

Ce chapitre a pour objectif d'établir le cadre théorique et conceptuel nécessaire à l'étude des alliages de Heusler. Nous présenterons d'abord les notions fondamentales relatives à la structure électronique des solides et aux différents comportements magnétiques.

Les principes de la spintronique et les mécanismes microscopiques gouvernant le transport dépendant du spin seront ensuite discutés. Enfin, une attention particulière sera accordée aux alliages Heusler, à leurs propriétés structurales et magnétiques, ainsi qu'aux règles empiriques telles que la relation de *Slater–Pauling* permettant d'interpréter leur moment magnétique.

I.2. Généralités sur la spintronique

I.2.1. Notions fondamentales sur la classification des matériaux

L'étude des propriétés des matériaux constitue un pilier essentiel de la physique du solide, en particulier pour comprendre leur comportement selon leur structure, les matériaux se classent généralement en trois grandes catégories (les isolants, les métaux et les semi-conducteurs), illustrés sur la [Figure I.1](#)

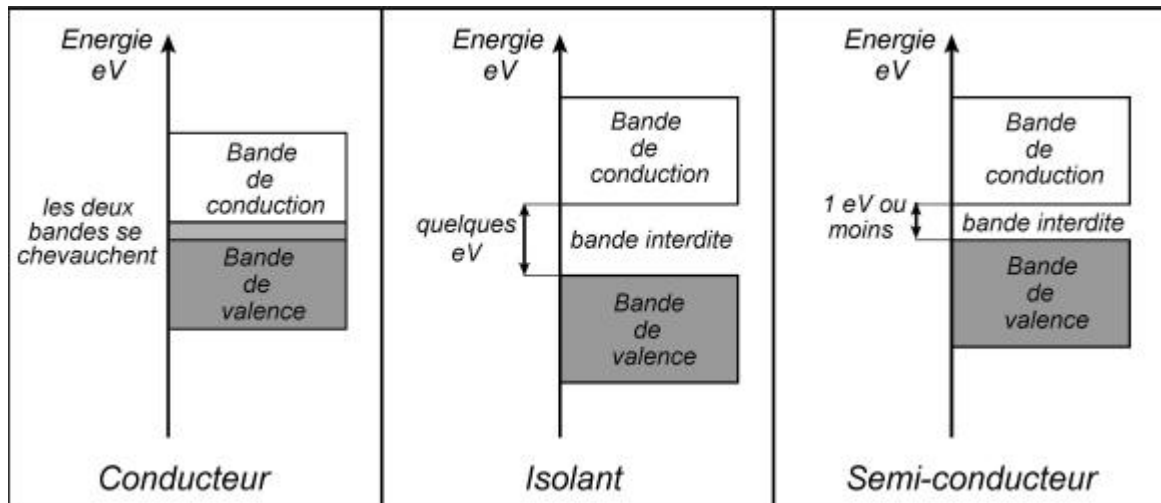


Figure I. 1 : Structure de bandes d'énergies d'un métal, d'un semi-conducteur et d'un isolant

La compréhension de ces différences fondamentales constitue un outil essentiel pour interpréter et prédire une large variété de propriétés physiques (électroniques, magnétiques, optiques, thermiques, ...etc.) qui jouent un rôle clé dans le développement de nouvelles technologies et de dispositifs fonctionnels.

Avant d'examiner en détail les propriétés des matériaux, il est nécessaire de clarifier un certain nombre de notions fondamentales, illustrées dans la [Figure I.2](#). Selon cette figure, les électrons occupent des orbitales réparties autour du noyau. On distingue alors plusieurs types d'électrons en fonction de leur rôle dans le matériau :

- **Électrons de cœur** : proches du noyau, ils sont très peu influencés par les atomes voisins et se comportent comme si l'atome était isolé. Ils sont stables et n'interviennent pas dans la formation de liaisons chimiques [1].

- **Électrons de valence** : localisés sur la couche électronique la plus externe occupée, ces électrons présentent des niveaux d'énergie relativement faibles et jouent un rôle fondamental dans la formation des liaisons chimiques entre atomes. Dans les isolants et les semi-conducteurs, les électrons appartenant à la bande de valence sont fortement liés

au réseau cristallin et ne contribuent pas directement à la conduction électrique, celle-ci étant gouvernée par les électrons excités vers la bande de conduction.

- **Électrons de conduction** : quasi-libres, ils peuvent se déplacer d'un atome à l'autre. Ils occupent la bande de conduction, qui est directement impliquée dans la conduction électrique.

Selon le principe d'exclusion de *Pauli*, les électrons remplissent les niveaux d'énergie deux par deux. Les bandes d'énergie sont représentées verticalement, des plus basses aux plus élevées (la bande de valence et la bande de conduction) séparées par une bande interdite (gap) dans laquelle aucun état électronique n'est autorisé.

À l'état fondamental (0 K), l'énergie maximale qu'un électron peut occuper est appelée énergie de Fermi ou niveau de Fermi. Ce niveau sépare les états d'énergie en dessous, ils sont généralement occupés au-dessus, ils sont vides.

Le niveau de Fermi est donc un paramètre essentiel pour déterminer le comportement électrique d'un matériau et il représente le plus haut niveau d'énergie occupé à une température de 0 K [1].

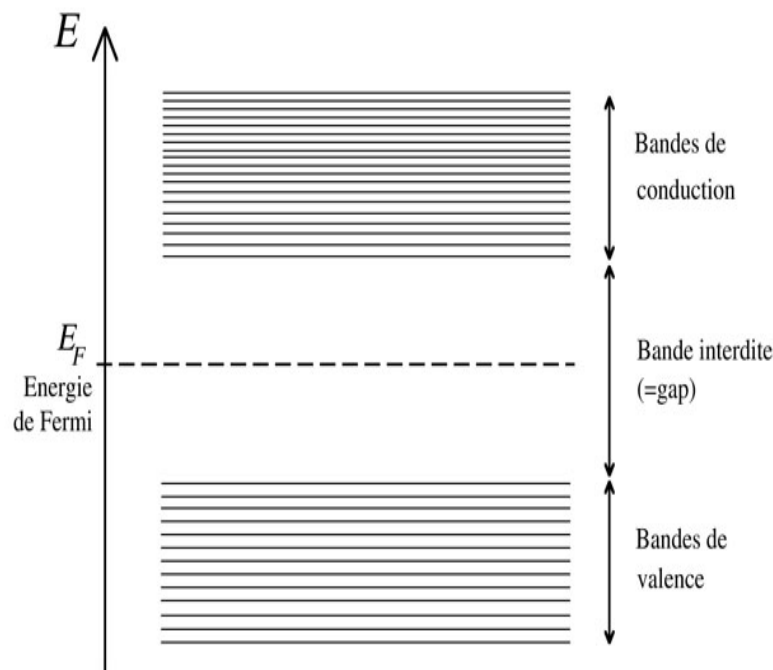


Figure I. 2 : Bandes de valence, bandes de conduction, bande interdite et niveau de Fermi

I.2.2. Propriétés des matériaux

I.2.2.1. Propriétés des isolants

Dans un isolant, les bandes de valence sont entièrement remplies tandis que les bandes de conduction sont totalement vides. Les deux sont séparées par une large bande interdite (gap).

La **Figure I.3** illustre la structure de bandes d'un isolant comme le nitrure de bore (BN). Les bandes situées en dessous de l'énergie zéro les bandes de valence sont entièrement occupées par des électrons, alors qu'au-dessus, les bandes de conduction sont vides. Le niveau de Fermi se trouve au cœur du gap. Pour le BN, cette bande interdite est d'environ 6 eV. À droite de la figure, une représentation schématique montre les bandes remplies en noir et les bandes vides en blanc.

Pour qu'un isolant devienne conducteur, il faudrait fournir suffisamment d'énergie aux électrons de valence pour qu'ils franchissent le gap et atteignent la bande de conduction. Cette énergie peut être apportée, par exemple, en chauffant le matériau. Toutefois, comme le gap des isolants varie de plusieurs eV à plusieurs dizaines d'eV, il faudrait atteindre des températures extrêmement élevées parfois de plusieurs centaines voire milliers de degrés pour permettre cette transition. Dans la pratique, un isolant fondrait bien avant d'atteindre une conductivité électrique appréciable.

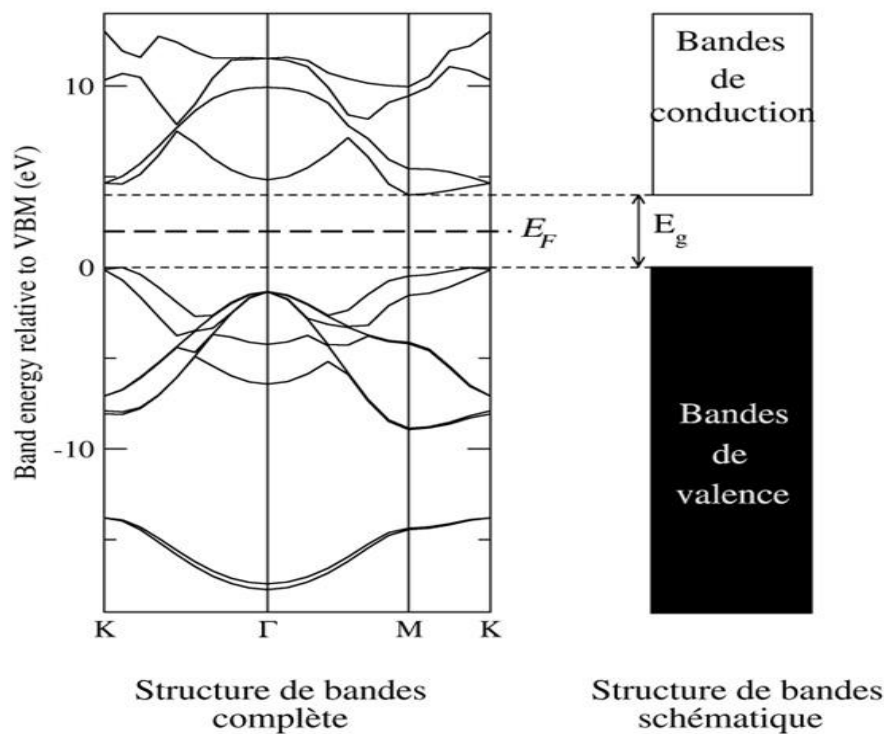


Figure I. 3 Structure de bandes électroniques du nitrure de bore hexagonal

I.2.2.2. Propriétés des métaux

Les métaux se caractérisent par l'absence de bande interdite (gap nul). Les bandes d'énergie les plus élevées ne sont donc jamais totalement remplies. Cela signifie qu'il peut exister soit des lacunes électroniques juste en dessous du niveau de Fermi, soit des électrons déjà présents dans les premières bandes situées au-dessus. Ces électrons, dits quasi-libres, peuvent se déplacer facilement dans le réseau cristallin et assurent ainsi la conduction électrique.

Lorsqu'un métal est chauffé, les électrons occupent des niveaux d'énergie plus élevés et subissent davantage de collisions, ce qui freine leur mobilité. Ce phénomène, lié à l'effet Joule, entraîne une diminution de la conductivité électrique lorsque la température augmente.

La **Figure I.4** illustre la structure de bande d'un métal (le lithium). L'origine des énergies y est arbitraire : seules les différences d'énergie ont une signification physique. Le niveau de Fermi, représenté par une ligne horizontale (environ $-2,5$ eV), se trouve au milieu d'un quasi-continuum de bandes. Cette configuration facilite le passage des électrons vers des niveaux supérieurs, permettant ainsi une conduction électrique efficace [2].

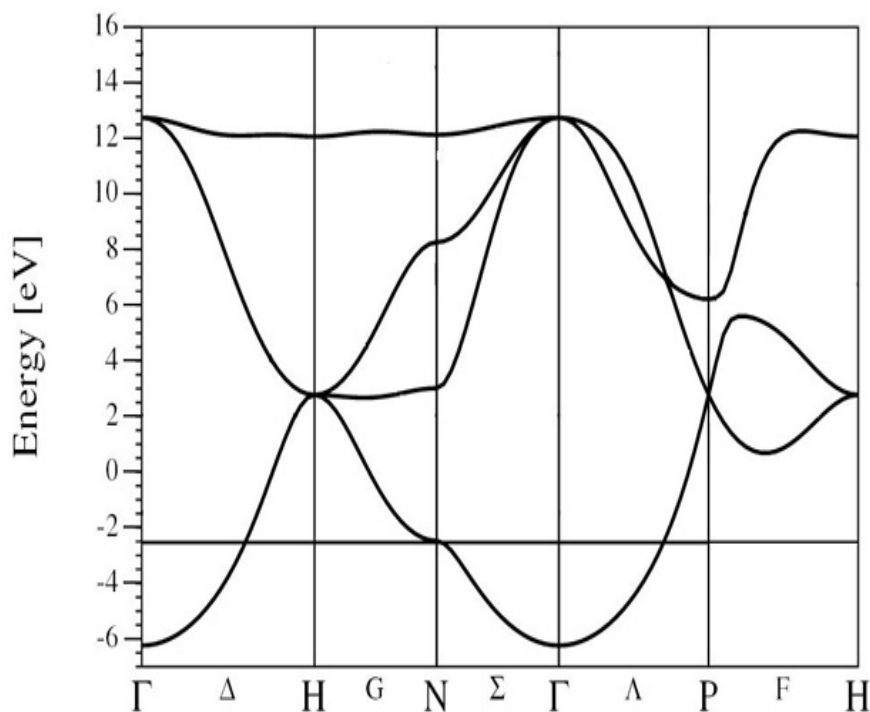


Figure I. 4 : Structure de bandes électronique du lithium

I.2.2.3. Propriétés des semi-conducteurs

On peut définir un semi-conducteur comme un matériau dont le comportement électrique dépend de la température. À basse température, il se comporte comme un isolant. En revanche, au-delà d'environ 300 K, sa conductivité électrique augmente et il devient conducteur pour la plupart des semi-conducteurs.

Cette propriété se traduit mathématiquement par ce qu'on appelle l'énergie d'activation si on trace la courbe de conductivité/résistivité en fonction de la température pour un matériau semi-conducteur (Figure I.5).

Un semi-conducteur est un matériau ayant les caractéristiques électriques d'un isolant, la bande de conduction est vide, mais l'espace reste relativement faible pour avoir une forte possibilité de transition d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction ce qui contribue à la création d'un faible courant électrique [2].

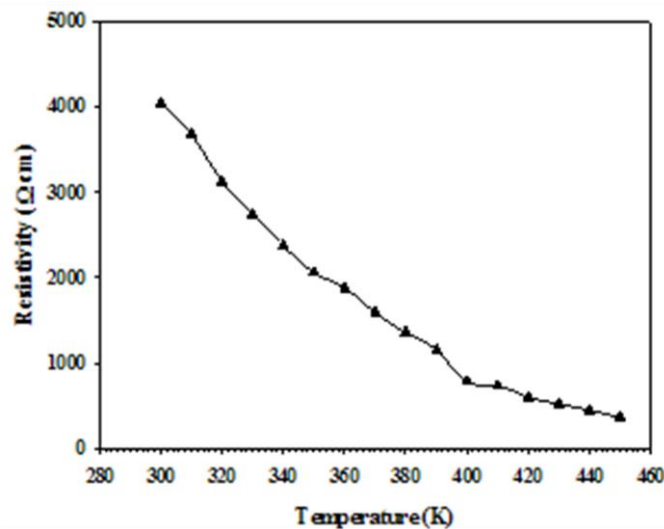


Figure I. 5 : Caractéristique de la résistivité d'un semi-conducteur (SnSe) en fonction de la température

Cela nous emmène à dire que la conductivité électrique d'un semi-conducteur est intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants. Il peut être soit pur, il est dit dans ce cas « intrinsèque », soit dopé par des impuretés, ce qui permet le contrôle de sa conductivité, il est appelé alors « extrinsèque » [3].

I.2.2.3.1. Semi-conducteur intrinsèque

Le terme semi-conducteur intrinsèque désigne un matériau parfaitement pur, ne contenant ni impuretés chimiques ni défauts cristallins. Dans ce cas, son comportement électrique dépend exclusivement de sa structure électronique propre.

I.2.2.3.2. Semi-conducteurs extrinsèques

En état intrinsèque un semi-conducteur n'est guère intéressant dans la pratique. En effet, il a été montré expérimentalement qu'en l'appauvrissant en électrons ou en trous on varie sensiblement ses propriétés électriques ce qui permet à une modification du nombre de ses porteurs libres pour avoir plus de possibilités d'exploitation. Ceci est faisable par ce qu'on appelle le dopage qui consiste à introduire d'autre type d'atome au sein de la structure cristalline du semi-conducteur concerné. Il existe deux types de semi-conducteurs (semi-conducteurs à gap direct, et semi-conducteurs à gap indirect).

I.2.2.4. Gap direct et gap indirect

On parle de gap direct lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au même vecteur d'onde k dans l'espace réciproque. En revanche, lorsque ces deux extrema sont décalés l'un par rapport à l'autre, on parle de gap indirect.

Les matériaux à gap direct présentent l'avantage de pouvoir absorber et émettre efficacement la lumière, ce qui les rend particulièrement adaptés aux dispositifs optoélectroniques (LED, lasers, photodétecteurs, Cellule solaire). À l'inverse, les matériaux à gap indirect, comme le silicium, sont beaucoup moins performants pour ces applications, car la transition électronique nécessite l'intervention d'un phonon, ce qui réduit considérablement la probabilité des interactions optiques (Figure I.6).

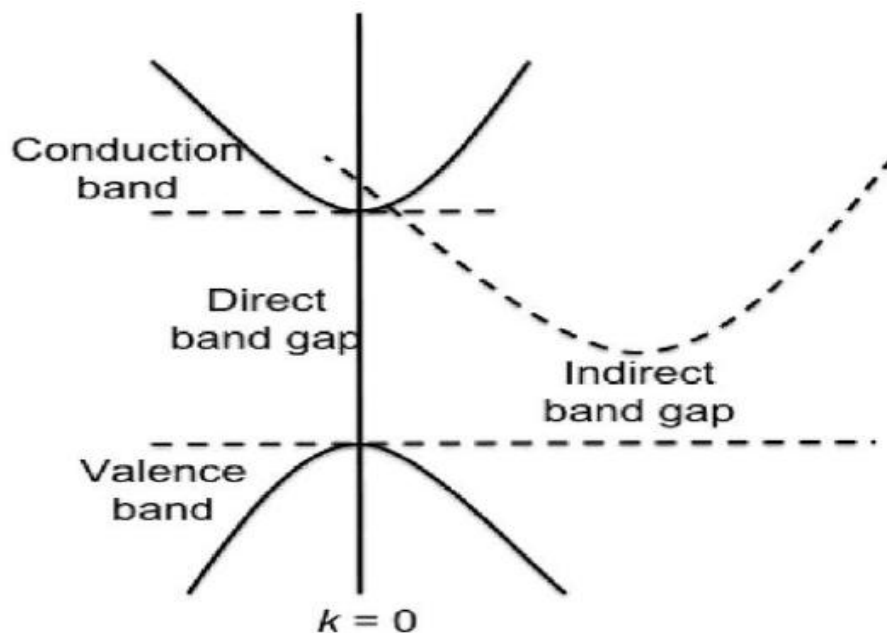


Figure I.6 : Un semi-conducteur (gap direct, gap indirect)

I.2.3. Les métaux de transition

I.2.3.1. Définition des métaux de transition

D'après l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), les éléments de transition correspondent aux éléments dont l'atome présente une sous-couche d partiellement occupée, ou qui sont capables de former au moins un cation possédant une sous-couche d incomplète. Cette caractéristique électronique confère à ces éléments des propriétés chimiques et physiques particulières, notamment une grande richesse de comportements électroniques et magnétiques dans les matériaux solides [4].

Un métal de transition peut ainsi être défini comme un élément métallique apte à former un ou plusieurs ions stables dont la configuration électronique implique des orbitales d partiellement remplies. Selon ce critère, certains éléments appartenant au bloc d du tableau périodique, tels que le scandium et le zinc, ne sont généralement pas considérés comme des métaux de transition, leurs états ioniques les plus stables ne présentant pas de sous-couche d incomplète [3].

Le bloc d du tableau périodique regroupe les éléments chimiques dont la configuration électronique fondamentale est marquée par le remplissage progressif d'une sous-couche d , associée au nombre quantique azimutal $\ell = 2$. Ces éléments sont situés entre les groupes IB et VIIIB du tableau périodique. Ce bloc comprend l'ensemble des métaux de transition, ainsi que certains métaux à caractère plus faiblement métallique appartenant au groupe IB, en plus d'un lanthanide et d'un actinide classés dans le groupe IIIB.

L'appellation « métaux de transition » trouve son origine historique dans leur position intermédiaire au sein du tableau périodique, où ils apparaissent comme une zone de transition entre les éléments à caractère métallique fortement prononcé et les éléments non métalliques. Dans la classification périodique proposée par *Dmitri Mendeleïev*, ces éléments constituent ainsi un lien structurel et électronique entre ces deux grandes catégories [5,6].

D'un point de vue conventionnel, les éléments de numéros atomiques compris entre 21 et 30, 39 et 48, ainsi qu'entre 71 et 80, sont généralement désignés comme métaux de transition. Cette classification repose à la fois sur leur position dans le tableau périodique et sur leur aptitude à former au moins un état ionique caractérisé par une sous-couche d partiellement occupée, critère fondamental de leur définition chimique [1].

alcalino-terreux

alcalins

1 2 3 4 5 6 7

Li Be Na Mg K Ca Rb Sr Cs Ba Fr Ra

Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn

Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd

Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg

Rf Db Sg Bh Hs Mt Ds Rg Uub

Al Ga In Sn Tl Pb Bi Uut Uuq Uup Uuh

lanthanides

actinides

La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu

Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr

Figure I. 7 : Le tableau périodique des métaux de transition

On distingue généralement trois séries de métaux de transition. La première série regroupe les métaux les plus couramment utilisés. Ces éléments forment des liaisons grâce à leurs électrons de valence situés dans les orbitales s et d. À partir d'environ six (06) électrons dans les orbitales d, des paires électroniques commencent à se former, ce qui réduit progressivement leur capacité à établir des liaisons chimiques fortes [1].

Tableau I. 1 : les trois différentes séries de métaux de transition.

Série 1	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Série 2	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Série 3	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

I.2.3.2. Caractéristiques configuration électronique des métaux de transition

Les métaux de transition se distinguent par une énergie de cohésion élevée, reflet de la forte intensité des liaisons métalliques au sein de leur réseau cristallin. Cette énergie atteint des valeurs maximales pour les métaux dits réfractaires tels que le chrome (Cr), le molybdène (Mo) et le tungstène (W). Par ailleurs, ces métaux peuvent former des oxydes de métaux de transition, comme CoO ou NiO, qui cristallisent généralement dans une structure de type NaCl. Les propriétés de liaison de ces composés sont principalement

gouvernées par les interactions de recouvrement orbitaire ainsi que par les contributions de l'énergie électrostatique.

La caractéristique électronique essentielle des métaux de transition réside dans la présence d'une sous-couche d partiellement occupée. Les cinq orbitales d peuvent être progressivement remplies par un nombre d'électrons compris entre 1 et 10.

Cette occupation progressive est à l'origine de la diversité de leurs propriétés électroniques et magnétiques et obéit aux règles établies pour la configuration électronique, notamment la règle de *Hund*.

La règle de *Hund* stipule que, lorsqu'une sous-couche constituée d'orbitales dégénérées est occupée par des électrons, ceux-ci se répartissent de manière à maximiser le nombre d'orbitales occupées individuellement avant tout appariement. Cette configuration correspond à l'état d'énergie minimale du système électronique.

Ainsi, à l'état fondamental, lorsque les électrons occupent une sous-couche multiple (p , d ou f), ils se placent préférentiellement dans des orbitales de même énergie sous forme d'électrons célibataires, avec des spins parallèles. Ce comportement électronique joue un rôle fondamental dans l'apparition des moments magnétiques locaux et constitue l'un des mécanismes microscopiques à l'origine des propriétés ferromagnétiques observées dans de nombreux matériaux à base de métaux de transition [7].

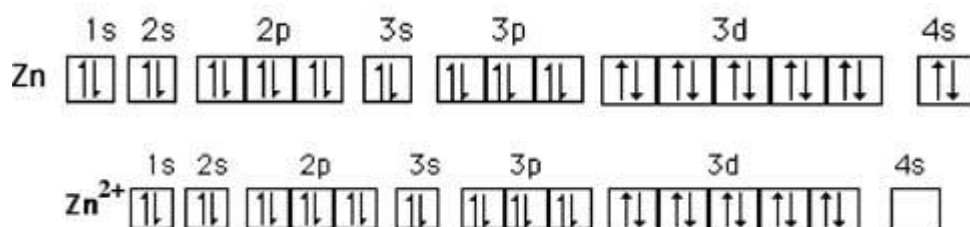


Figure I. 8 : Exemple d'orbitale 3d10 complètement remplie
Le Zinc (30Zn)



Figure I. 9 : Exemple d'orbitale 3d incomplètement remplie Fer (Fe)

Les orbitales 3d du fer non ionisé sont incomplètement remplies, elles ne contiennent que 6 électrons. Cette particularité explique le caractère paramagnétique intense du fer. Le nombre d'électrons célibataires atteint un maximum dans les cas de Fe^{3+} [7].

I.2.3.3. Propriétés des métaux de transition

Les métaux de transition possèdent des propriétés intéressantes pour l'industrie, en général :

- Ils sont beaucoup plus rigides ;
- Ces métaux sont rarement utilisés sous forme pure ;
- Ils peuvent former des alliages entre eux ;
- Ils sont de bons conducteurs thermiques et électriques ;
- Ils possèdent une forte densité ;
- Une température de fusion et de vaporisation élevée.

Ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la couche *d* de se délocaliser dans le réseau métallique. Dans les substances métalliques, plus le nombre d'électrons partagés entre les noyaux est grand, plus fort est le métal ils se caractérisent par un haut point de fusion et une densité élevée. Ils présentent quelquefois des propriétés physiques anormales (ferromagnétisme, supraconductivité). Leur grande aptitude à former entre eux ou avec certains non-métaux (H, C, N, O) des alliages ou des solutions solides très résistants leur vaut un rôle primordial en métallurgie avancée (aciers spéciaux), en aéronautique (alliages au titane) et en physique nucléaire (piles) [1].

I.2.4. Les matériaux magnétiques pour spintronique

I.2.4.1. Définition de la spintronique

L'électronique de spin est née en 1988, année de la découverte de la magnétorésistance géante par les équipes d'*Albert Fert en France* et de *Peter Grunberg* en Allemagne, pour laquelle le prix Nobel de Physique 2007 leur a été attribué.

Il est important de revenir sur cette découverte qui a été la première utilisation de la polarisation en spin des électrons, c'est-à-dire du transport de charge. Le concept général de la spintronique est de la placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence suggérée par Mott en 1936 a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60.

L'électron est une particule subatomique dotée d'un moment cinétique intrinsèque, appelé *spin*. Tout se passe en effet comme si la particule tournait autour d'elle-même.

De nombreuses expériences ont montré l'existence du spin de l'électron, comme par exemple la structure fine des raies spectrales de l'atome d'hydrogène ou l'effet Zeeman [8].

La spintronique est la combinaison de trois supports d'information la charge de l'électron, le spin de l'électron et le photon. Ces trois supports représentent trois branches différentes de la technologie d'information et de communication (TIC), traitement des données avec le transport des électrons, stockage d'information avec l'assemblage des spins et enfin le transfert des données avec les connections d'optique [9].

La magnéto-électronique, qui implique la combinaison des mémoires à base de matériaux ferromagnétiques et de l'électronique des semi-conducteurs, ouvre des possibilités pour atteindre des limites dans le transport des électrons à spin polarisé. De plus, la liaison du spin de l'électron à l'optique par l'hélicité du photon facilite un transfert de données beaucoup plus rapide [9].

Les électrons possèdent également un moment magnétique propre appelé moment de spin ou spin. Cette caractéristique était négligée dans l'électronique classique puisque les porteurs de charges ont un spin quelconque, ce qui donne une moyenne nulle sur les courants. La magnéto-électronique ou spintronique (contraction de spin-électronique) est une nouvelle technologie qui propose d'utiliser cette propriété supplémentaire afin de faire interagir le champ électrique, le champ magnétique, le courant et la polarisation. Cela donne lieu à des phénomènes physiques nouveaux qui offrent des perspectives intéressantes que ce soit au niveau des fonctions, de la rapidité ou de la consommation.

1.2.4.2. Les quatre pierres de la spintronique

1.2.4.2.1. Asymétrie de spin des porteurs de courant

Dans un matériau non magnétique, qu'il soit métallique, isolant ou semi-conducteur, les populations d'électrons de spin *up* et *down* sont égales, ce qui conduit à un moment magnétique total nul. À l'inverse, dans un matériau magnétique, une différence apparaît entre le nombre d'électrons de spin *up* et de spin *down*. Cette asymétrie engendre un moment magnétique non nul. Dans les métaux magnétiques classiques (fer, cobalt, nickel et leurs alliages), les électrons responsables du magnétisme sont également ceux impliqués dans le transport électrique. L'asymétrie de spin des porteurs de charge constitue ainsi l'un des fondements majeurs de la spintronique [10].

1.2.4.2.2. Approximation de Mott

Dans un métal, le déplacement des électrons est ralenti par leur diffusion sur les impuretés du réseau, les défauts structuraux (comme les dislocations ou les joints

de grains) ainsi que sur les excitations collectives telles que les phonons et les magnons. Ces processus sont à l'origine de la résistance électrique.

Dans une première approximation, la probabilité qu'un électron subisse une diffusion accompagnée d'un retournement de spin est négligeable. Autrement dit, le spin de l'électron est conservé lors de la plupart des collisions. Dans ce cadre, les électrons de spin *up* et ceux de spin *down* contribuent au transport électrique de manière parallèle et indépendante. Cette description correspond à l'approximation de Mott, considérée comme la deuxième brique fondamentale de la spintronique [10].

I.2.4.2.3. Diffusion dépendant du spin

Par ailleurs, tout phénomène de diffusion nécessite l'existence d'un état final dans lequel la particule peut être déviée. Ainsi, dans un métal magnétique, le nombre d'électrons diffère entre les états de spin *up* et de spin *down*. En conséquence, la probabilité de diffusion n'est pas la même selon que le spin des électrons conducteurs est parallèle (*up*) ou antiparallèle (*down*) à l'aimantation macroscopique locale. Cette propriété, appelée diffusion dépendante du spin, constitue la troisième brique fondamentale de la spintronique [10].

I.2.4.2.4. Accumulation de spin

Lors de l'injection d'un courant provenant d'un matériau magnétique (où le nombre d'électrons de spin *up* est différent de celui de spin *down*) vers un matériau non magnétique (où les nombres de spins *up* et *down* sont égaux), un déséquilibre de spin apparaît à l'interface. Le système tend alors à évoluer vers un état d'équilibre de spin, ce qui entraîne la formation d'une zone de transition où l'asymétrie de spin décroît progressivement.

Étant donné que la probabilité de diffusion avec renversement de spin reste faible, cette zone de transition peut s'étendre sur une longueur importante, appelée longueur de diffusion de spin. Cet effet, connu sous le nom d'accumulation de spin, constitue la quatrième brique fondamentale de la spintronique [10].

I.2.4.3. Application des alliages Heusler pour la spintronique

I.2.4.3.1. La magnétorésistance géante (GMR)

La magnétorésistance géante (GMR) a été découverte en 1988 dans des structures multicouches par deux équipes indépendantes celle dirigée par *Albert Fert* à l'Université Paris-Sud (Orsay) et celle menée par *Peter Grünberg* au centre de recherche de *Jülich* (Rhénanie-du-Nord–Westphalie, Allemagne). En reconnaissance de cette découverte

majeure, *Albert Fert* et *Peter Grünberg* ont reçu conjointement le prix Nobel de physique en 2007.

La GMR est un effet quantique observé dans des structures de films minces constituées d'une alternance de couches ferromagnétiques et de couches non magnétiques. Elle se manifeste par une variation importante de la résistance électrique du dispositif sous l'application d'un champ magnétique externe. En l'absence de champ magnétique, un couplage antiferromagnétique peut s'établir entre les aimantations de deux couches ferromagnétiques séparées par une couche non magnétique, favorisant une configuration antiparallèle des aimantations. Lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué, les aimantations des couches ferromagnétiques s'orientent progressivement dans la direction du champ jusqu'à devenir parallèles à saturation, ce qui entraîne une diminution significative de la résistance électrique du système [27].

1.2.4.3.2. La magnétorésistance tunnel (TMR)

La magnétorésistance tunnel (TMR) a été mise en évidence en 1975 par *Michel Jullière*, professeur à l'INSA de Rennes, dans des structures utilisant le fer comme électrode ferromagnétique et le germanium comme barrière isolante. La TMR apparaît lorsque deux électrodes ferromagnétiques sont séparées par une fine couche isolante, d'épaisseur typiquement de l'ordre de 1 nm, permettant le passage des électrons par effet tunnel quantique.

Dans ce type de jonction, la résistance électrique dépend de l'orientation relative des aimantations des deux couches ferromagnétiques. La résistance est généralement faible lorsque les aimantations sont alignées parallèlement, et maximale dans une configuration antiparallèle. L'observation de l'effet TMR à température ambiante n'a été rendue possible qu'à partir de 1995 [42], notamment grâce aux travaux de *Jagadeesh Moodera*, dans un contexte d'intérêt accru pour la spintronique à la suite de la découverte de la GMR.

Aujourd'hui, la TMR constitue le principe fondamental des mémoires magnétiques MRAM (Magnetic Random Access Memory) ainsi que des capteurs de lecture des disques durs, jouant un rôle clé dans le développement des technologies de stockage et de détection magnétique. [27]

I.2.5. Le Magnétisme

I.2.5.1. Moment magnétique

Le moment magnétique dans un atome est le moment magnétique de spin (l'état quantique de spin des électrons (t)), les électrons tournant autour d'eux-mêmes. Et le mouvement orbital des électrons autour du noyau. Chaque atome représente un minuscule aimant permanent au déplacement sur leur orbite (**figure I. 10**).

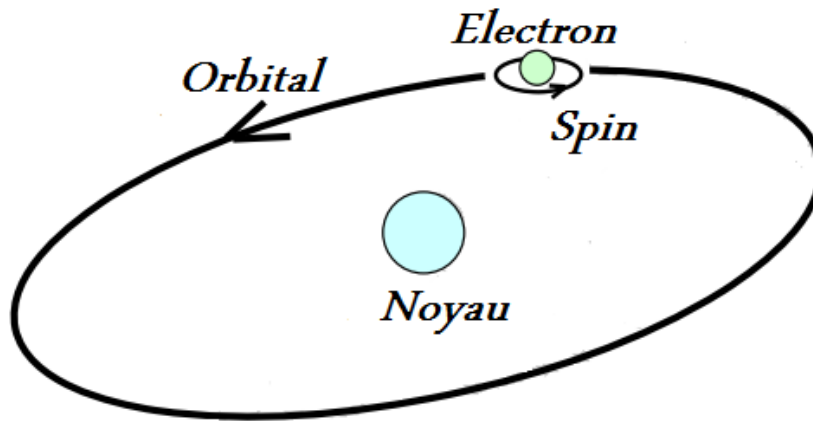


Figure I. 10 : L'orbite d'un électron en rotation autour du noyau et autour de lui-même

Le moment magnétique est une grandeur vectorielle qui permet de mesurer l'intensité d'une source magnétique. Cette source peut être une distribution de courant, ou bien un matériau représentant un moment magnétique spontané. Cette grandeur est mesurée en magnétons de Bohr (μ_B) [3].

Dans la plupart des matériaux, ces moments magnétiques s'annulent mutuellement, chaque aimant électronique annulant le champ produit par un autre. Chaque électron possède deux moments différents : le moment cinétique orbital et le moment cinétique de spin auxquels sont associés respectivement des moments magnétiques :

- Le moment magnétique orbital : $\vec{\mu}_l = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{l}$ où $\mu_B = \frac{e \hbar}{2m_e}$, $\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ A.m}^2$ est le magnéton de Bohr et $\hbar$ la constante de Planck réduite, e la charge de l'électron, m_e sa masse.
- Le moment cinétique.
- Le moment magnétique de spin : $\vec{\mu}_s = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{s}$ où g est le facteur de Landé 1921 dont 2.002319304386 pour un électron libre. Le signe négatif provient du fait que le moment magnétique est colinéaire mais antiparallèle au spin lui-même [3,11].

Lorsque la somme des moments magnétiques est nulle (tous les électrons sont appariés) l'atome ou l'ion, est diamagnétique. Dans le cas contraire (les électrons non appariés) l'atome ou l'ion est paramagnétique.

I.2.5.2. Quelques types de comportement magnétique (Effets magnétiques)

De manière générale, les matériaux solides peuvent être classés en deux grandes catégories en fonction de leur comportement magnétique, selon que les moments magnétiques élémentaires interagissent de manière indépendante ou collective.

- Matériaux magnétiques non ordonnés

Ces matériaux se caractérisent par un magnétisme non coopératif, dans lequel les moments magnétiques atomiques ou électroniques ne présentent pas d'ordre à longue portée. Cette catégorie regroupe les matériaux diamagnétiques et paramagnétiques, qui correspondent aux comportements magnétiques observés pour la majorité des éléments du tableau périodique à température ambiante. Dans ces matériaux, la réponse magnétique est généralement faible et dépend directement du champ magnétique appliqué voir [Figure I.11](#).

- Matériaux magnétiques ordonnés

Ces matériaux présentent un magnétisme coopératif, résultant d'interactions d'échange entre moments magnétiques voisins, conduisant à un ordre magnétique à longue portée. Cette catégorie inclut les matériaux antiferromagnétiques, observés dans certains éléments purs ou composés à température ambiante, ainsi que les matériaux ferromagnétiques, dont le comportement est principalement rencontré dans des composés spécifiques tels que les ferrites, où le magnétisme résulte d'interactions particulières entre ions magnétiques. Les ferrimagnétiques, caractérisés par une antiparallélité partielle des moments magnétiques avec des amplitudes différentes, appartiennent également à cette classe [3].

1 H	Ferromagnetic Antiferromagnetic																2 He						
3 Li	4 Be	Paramagnetic Diamagnetic																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 Tc	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 La	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 Ac																					
			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							

Figure I. 11 : Tableau périodique montrant le type de comportement magnétique de chaque élément à température ambiante

La valeur de la susceptibilité (χ) magnétique tombe dans une gamme particulière pour chaque type de matériau, où ces cinq types de magnétisme sont définis comme suit **Figure I.12 :**

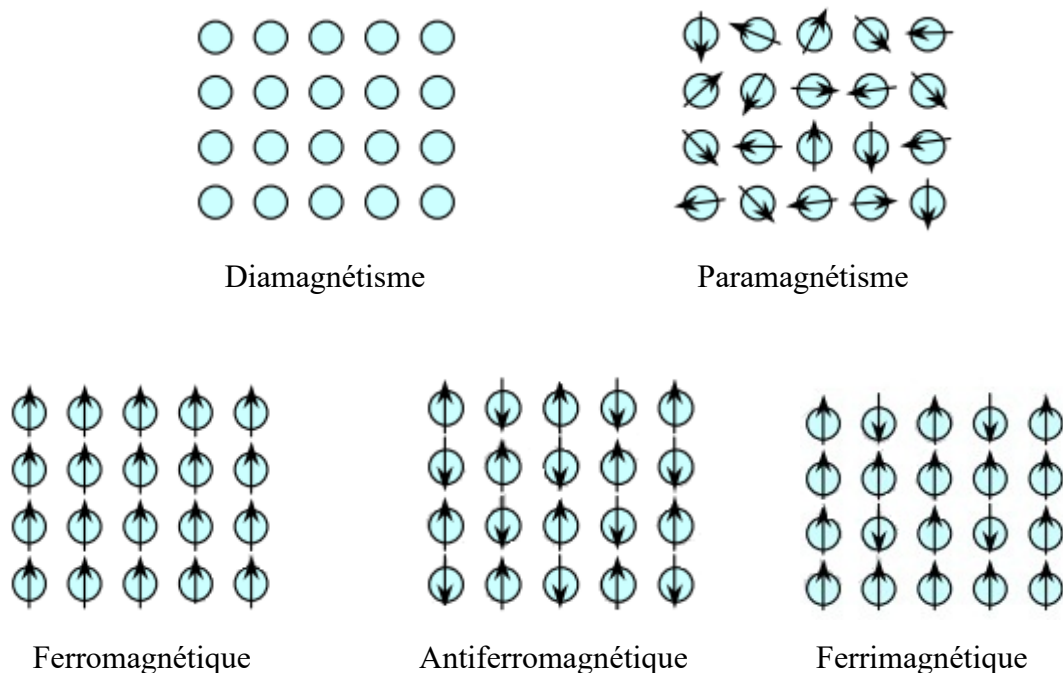


Figure I. 12 : Les différents types de comportement magnétique

I.2.5.2.1. Matériaux diamagnétiques (DM)

Le diamagnétisme trouve son origine dans la modification du mouvement orbital des électrons. Tous les atomes et molécules présentent donc un certain diamagnétisme, mais celui-ci est souvent masqué par d'autres formes de magnétisme, telles que le paramagnétisme ou le ferromagnétisme. Par exemple, l'argent et le bismuth en présentent [6].

Dans ce cas, le magnétisme des électrons individuels s'annule mutuellement. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, selon la loi de Lenz, les courants induits génèrent un flux d'induction opposé à la variation du champ appliqué. [10]

Cela se traduit par une réponse magnétique très faible, avec une aimantation négative de l'ordre de 10^{-5} . La susceptibilité magnétique demeure donc pratiquement indépendante du champ et de la température. Un diamagnétisme très fort est observé dans les substances supraconductrices, pour lesquelles la susceptibilité magnétique peut atteindre -1. Parmi les exemples de matériaux diamagnétiques classiques figurent le cuivre, le zinc, l'or et l'argent. [12]

I.2.5.2.2. Matériaux paramagnétiques (PM)

On peut considérer ces matériaux comme non-magnétiques, car le moment magnétique de leurs électrons n'est pas parfaitement apparié. Parmi eux, on trouve le manganèse, le tungstène, l'aluminium et le platine. Cela entraîne une réponse magnétique positive en présence d'un champ externe, contrairement aux matériaux diamagnétiques. La grandeur de cette réponse, sans unité, reste généralement faible, de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-3} .

L'aimantation disparaît dès que le champ externe est supprimé, et il n'y a donc pas de phénomène d'hystérésis, contrairement au ferromagnétisme. Ces matériaux présentent ainsi une faible attraction envers un champ magnétique [13].

Un comportement paramagnétique peut apparaître sous certaines conditions de température et de champ appliqué :

- Un matériau antiferromagnétique devient paramagnétique au-dessus de la température de Néel.
- Un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique devient paramagnétique [13].

Ainsi, les matériaux diamagnétiques et paramagnétiques se caractérisent par une réponse magnétique faible, mais de nature opposée.

I.2.5.2.3. Matériaux ferromagnétiques (FM)

Un matériau ferromagnétique présente une forte aimantation spontanée, permanente et positive ($M > 0$). Même en l'absence de champ magnétique externe, il conserve une partie de cette aimantation. Ces matériaux sont généralement constitués d'éléments métalliques tels que le fer, le nickel, le cobalt, l'acier, la magnétite et certains alliages comme NiFe, qui permettent d'atteindre une forte aimantation. [13]

Dans ces substances, les moments magnétiques des électrons s'alignent parallèlement dans le réseau cristallin. L'aimantation reste élevée tant que la température est inférieure à la température de Curie T_C . Au-delà de T_C , le matériau perd ses propriétés ferromagnétiques et devient paramagnétique ($T > T_C$). [3]

On distingue également trois types d'interactions dans les matériaux ferromagnétiques[3] :

- Interactions d'échange qui favorisent l'alignement parallèle des moments magnétiques.
- Interactions avec le réseau cristallin, influençant l'anisotropie magnétique.
- Interactions dipolaires, responsables des effets magnétiques macroscopiques

I.2.5.2.4. Matériaux antiferromagnétiques (AFM)

Pour les matériaux antiferromagnétiques, comme pour les matériaux paramagnétiques, les atomes possèdent un moment magnétique permanent. Ces matériaux se structurent en deux sous-réseaux ferromagnétiques, dans lesquels les moments magnétiques sont égaux mais orientés en sens opposé. Des exemples typiques incluent les alliages FeMn et l'oxyde NiO [5].

Lorsque l'on applique un champ magnétique, l'antiferromagnétisme disparaît si la température dépasse une valeur critique appelée température de Néel T_N . Au-delà de cette température, les matériaux perdent leurs propriétés antiferromagnétiques et leur susceptibilité magnétique devient similaire à celle d'un matériau paramagnétique. Toutefois, cette susceptibilité dépend de l'orientation du champ magnétique par rapport aux moments magnétiques voisins [3].

La susceptibilité magnétique des antiferromagnétiques est positive, mais généralement plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques. Dans le tableau périodique, le chrome est le seul élément présentant un comportement antiferromagnétique à température ambiante. La plupart des antiferromagnétiques sont des céramiques composées de métaux de transition associés à de l'oxygène ou du sulfure [13].

I.2.5.2.5. Matériaux ferrimagnétiques (FiM)

Les matériaux ferrimagnétiques se structurent de manière similaire aux matériaux antiferromagnétiques, avec deux sous-réseaux dont les moments magnétiques sont antiparallèles, mais d'amplitudes différentes, ce qui entraîne une magnétisation nette non nulle ($M > 0$).

La susceptibilité magnétique est positive mais relativement faible. Contrairement aux antiferromagnétiques, il n'y a pas d'annulation complète des moments, et ces matériaux possèdent une magnétisation spontanée, même en l'absence de champ magnétique externe. Une aimantation résiduelle importante persiste au-dessous de la température de Curie [13].

La température de Néel (T_n) correspond à la température au-dessus- de laquelle un matériau antiferromagnétique perd son ordre magnétique et se comporte comme un paramagnétique [13].

Le ferrimagnétisme se rencontre uniquement dans des composés présentant des structures cristallines complexes, plus élaborées que celles des éléments purs. Dans ces matériaux, les interactions d'échange entraînent l'alignement parallèle des moments magnétiques sur certains sites cristallins et l'alignement antiparallèle sur d'autres. Parmi les exemples de matériaux ferrimagnétiques, on peut citer Fe_3O_4 et $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [3].

Tableau I. 2 : Susceptibilité à température de chaque matériau magnétique.

Type de magnétisme	Susceptibilité	Exemple	
Diamagnétisme	Petit et négatif	Au	$-2.47 \cdot 10^{-6}$
		Cu	$-0.77 \cdot 10^{-6}$
Paramagnétisme	Petit et positif	Pt	$21.04 \cdot 10^{-6}$
		Mn	$66.1 \cdot 10^{-6}$
Ferromagnétisme	Grand et positif, fonction du champ appliqué, dépendant de la microstructure	Fe	Jusqu'à 10^2
Antiferromagnétisme	Petit et positif	Cr	
Ferrimagnétisme	Grand et positif, fonction du champ appliqué, dépendant de la microstructure	Ba Ferrite	Jusqu'à 3

I.2.5.3. Interactions d'échanges magnétiques

La principale responsable de l'apparition d'un ordre magnétique dans la majorité des matériaux est l'interaction d'échange, ainsi que les interactions responsables de l'anisotropie magnéto-cristalline. On distingue deux types d'interactions magnétiques fondamentales [3] :

I.2.5.3.1. Super-échange

Dans ce mécanisme, les spins localisés n'interagissent pas directement, mais via un atome non magnétique intermédiaire. Ce modèle d'échange magnétique, appelé super-échange, a été proposé en 1934 par *Hendrik Anthony Kramers*, lorsqu'il observa que dans des cristaux comme l'oxyde de manganèse (MnO), il existait une interaction entre les atomes de Mn malgré la présence des atomes non magnétisés d'oxygène [3,14].

Le modèle a ensuite été perfectionné en 1954 par *Philip Warren Anderson*. En général, le super-échange correspond à un couplage antiferromagnétique fort entre deux cations voisins via un anion non magnétique. Plus précisément :

- Le couplage entre un ion dont l'orbitale est remplie et un ion dont l'orbitale est à moitié remplie est généralement 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 antiferromagnétique ou ferromagnétique, mais tend à favoriser le caractère ferromagnétique [3,14].

I.2.5.3.2. Double échange

Le double échange est un mécanisme d'échange magnétique qui se produit entre des ions de différents états d'oxydation, proposé en 1951 par *Clarence Melvin Zener*. Ce mécanisme prédit la facilité relative avec laquelle un électron peut être transféré entre deux ions, et permet de déterminer si un matériau présente un comportement ferromagnétique, antiferromagnétique ou non magnétique [3,14].

I.3. Demi-métaux

Un matériau magnétique est un matériau dans lequel la densité d'états électroniques $N(E)$ au niveau de Fermi E_F diffère pour les électrons de spin up et down (Figure I.13). Pour quantifier cette asymétrie de spin, on introduit le taux de polarisation en spin P , défini par la relation :

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \quad (I.1)$$

Les demi-métaux, sont des matériaux d'un intérêt majeur pour la spintronique. Ils se comportent comme des métaux pour une direction de spin (spin up ou spin down), tandis que pour l'autre direction de spin, ils présentent un gap de type isolant ou semi-conducteur. Cette configuration entraîne une polarisation totale en spin (100 %) au niveau de Fermi [13].

La demi-métallicité se caractérise donc par la présence : [14]

- Un gap dans l'une des directions de spin
- Un chevauchement des bandes permises dans la direction de spin opposée.

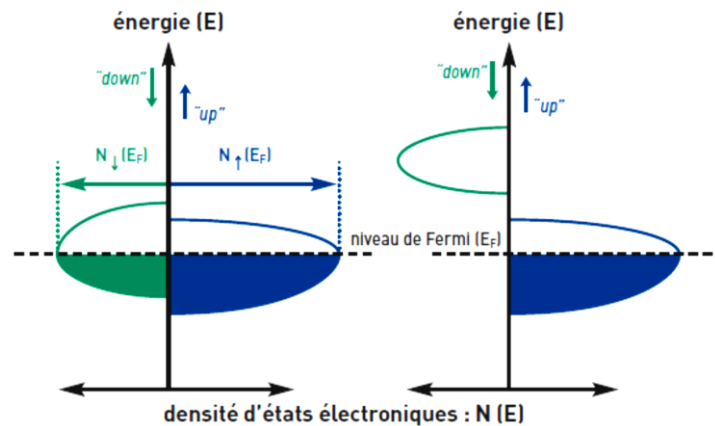


Figure I. 13 : densité d'états : fonction de l'énergie

I.3.1. Définition d'un demi-métal selon de Groot (1983)

Le terme « demi-métal » a été introduit au début des années 1980 par de Groot. Dans ce type de matériau, seule une orientation de spin des électrons (« up » ou « down ») présente un comportement métallique, tandis que l'autre orientation adopte un comportement isolant. Ainsi, les demi-métaux exhibent une polarisation en spin de 100 %, puisque seuls les électrons appartenant à une direction de spin contribuent à la conduction électrique (Figure I-14) [15].

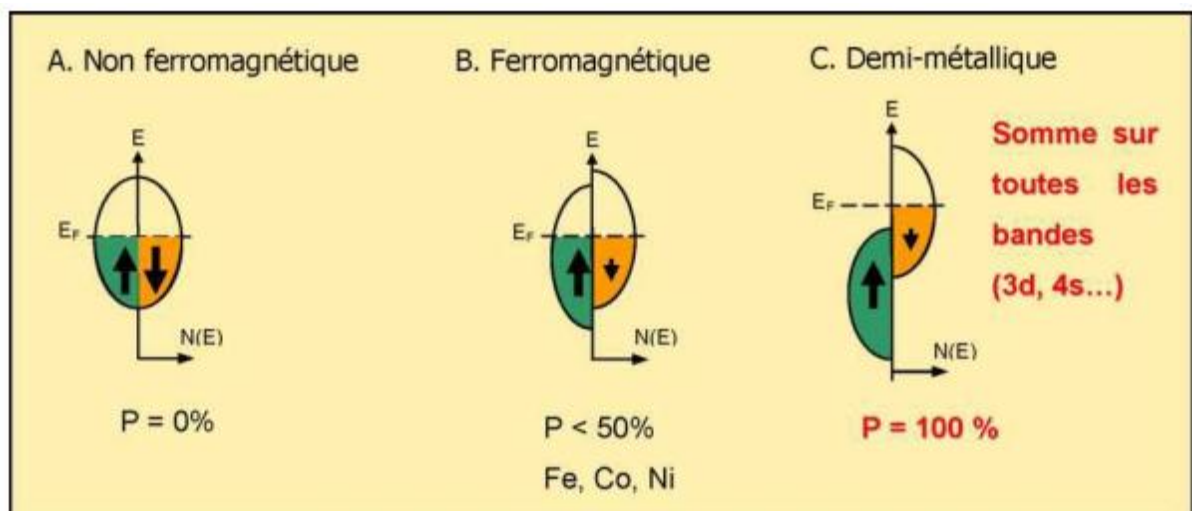


Figure I. 14 : Les densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C)

Dans un demi-métal, le niveau de Fermi se situe dans un gap d'énergie pour l'une des orientations de spin et dans une bande d'énergie pour l'autre. Cependant, comme nous le verrons dans la classification proposée par Coey, cette représentation ainsi que le schéma (C) ne correspond qu'à un type particulier de demi-métal et ne rend pas compte de toute la diversité des comportements demi-métalliques.

Les demi-métaux ne doivent pas être confondus avec les ferromagnétiques forts comme le Co ou le Ni. En effet, les bandes 3d du Co ou Ni sont bien polarisées en spin à 100 %, mais les bandes 4s, qui se trouvent au niveau de Fermi, ne sont pas polarisées. Des électrons « up » ou « down » sont donc présents au niveau de Fermi. Pour obtenir un demi-métal, il faut alors une hybridation des bandes 3d et 4s pour que le niveau de Fermi ne se trouve plus dans la bande 4s. C'est pour cela qu'aucun matériau constitué d'un seul atome n'est demi-métallique.

Les demi-métaux ne doivent pas non plus être confondus avec les semi-métaux, tels que le bismuth, qui ont un nombre égal de trous et d'électrons du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction. [16]

I.3.2. Quelques exemples de demi-métaux

L'examen du **Tableau I-3** montre que les matériaux considérés ne présentent pas nécessairement de similarités évidentes au niveau de leur structure cristallographique, bien qu'ils soient tous demi-métalliques. En réalité, plusieurs mécanismes peuvent conduire à la demi-métallicité, ce qui explique cette diversité structurelle. De plus, la plupart de ces demi-métaux présentent une polarisation de spin proche de 100 %.

Certains demi-métaux (de type I et II, cf. I-5-3) possèdent la particularité d'avoir une aimantation correspondant à un nombre entier de magnétons de Bohr. Cela s'explique aisément à partir du schéma précédent. En effet, le nombre total d'électrons $n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$ est un entier. Dans l'exemple de la **Figure I-14**, $n_{\uparrow}$ est entier puisque tous les états sont occupés par conséquent, $n_{\downarrow}$ l'est également. L'aimantation, donnée par $M_s = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) \mu_B$, est donc égale à un nombre entier de μ_B .

On observe également que certains demi-métaux possèdent des températures de Curie plus élevées que d'autres. Ceux dont la température de Curie dépasse la température ambiante sont particulièrement intéressants pour les applications, car la disparition de l'ordre ferromagnétique entraîne une diminution de la polarisation de spin. Par exemple,

la magnétite présente une température de Curie très élevée, mais son utilisation en couches minces reste difficile en raison de l'apparition de phases parasites [16].

Tableau I. 3 : Quelques exemples de demi-métal

Structure	Matériaux	P à 5K	Ms (μ^B / u.f)	Tc (K)
Rutile AO ₂	CrO ₂	86 %	2	390
Spinelles AB ₂ O ₄	Fe ₃ O ₄		4	840
Heuslers A ₂ MnB	Co ₂ MnSi	89 %	5	985
Half-Heuslers AMnB	NiMnSb		4	730
Manganites ABMnO ₃	La _{1-x} SrxMnO ₃	95 %		340
SC Magnétiques dilués	(Ga,Mn)As	85%	4	110
Double Pérovskite	Sr ₂ FeMoO ₆	85%	2	415

I.3.3. Classification des demi-métaux selon Coey (2002)

Établie par Coey et Venkatesan en 2002, cette classification distingue cinq (05) catégories de demi-métaux. Pour chaque type, les auteurs définissent une condition relative à la conduction pour les électrons de spin « up » et une autre pour les électrons de spin « down » [13].

- Catégorie 1 :

Dans ce cas, soit l'hybridation entre les niveaux $4s$ du métal et les états $2p$ de l'oxygène déplace les niveaux $4s$ au-dessus du niveau de Fermi, soit l'hybridation $p-d$ abaisse le niveau de Fermi dans la bande d , bien en dessous de la bande $4s$. Les demi-métaux de type I ne présentent des électrons qu'en spin « up » au niveau de Fermi, la conduction est donc assurée uniquement par les électrons « up ». (Figure I.15(a), où $N(E)$ représente la densité d'états électroniques et E_F le niveau de Fermi.)

- **Catégorie 2 :**

Cette catégorie est similaire à la catégorie 1, mais ici la conduction est assurée par les électrons de spin « down ». (Figure I.15(b).)

- **Catégorie 3 :**

Dans cette configuration, les électrons « down » présents au niveau de Fermi sont localisés, tandis que les électrons « up » sont délocalisés (ou inversement). Une seule orientation de spin contribue alors significativement à la conduction, en raison d'une différence importante entre les masses effectives des électrons « up » et « down ». (Figure I.15(c).)

- **Catégorie 4 :**

Cette catégorie concerne les demi-métaux magnétiques pour lesquels il existe une grande différence entre les masses effectives, par exemple entre les électrons de spin « down » et les trous de spin « up ». Les électrons de spin « up » sont itinérants alors que ceux de spin « down » sont localisés. (Figure I.15(d).)

- **Catégorie 5 :**

Cette catégorie concerne les semi-conducteurs magnétiques dont les bandes de conduction pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre, ce qui peut générer des trous de spin « down ». Un semi-conducteur magnétique devient un demi-métal si l'une des conditions suivantes est remplie :

- Les bandes de valence pour les deux orientations de spin sont suffisamment décalées pour que le niveau de Fermi traverse un gap d'énergie uniquement pour l'une des directions de spin.
- Les bandes de conduction pour les deux orientations de spin sont suffisamment décalées pour générer un gap traversé par le niveau de Fermi pour une seule orientation de spin.
- L'introduction d'un dopant crée une bande dont le niveau de Fermi traverse un gap d'énergie pour l'une des deux orientations de spin. (Figure I.15(e)) [13].

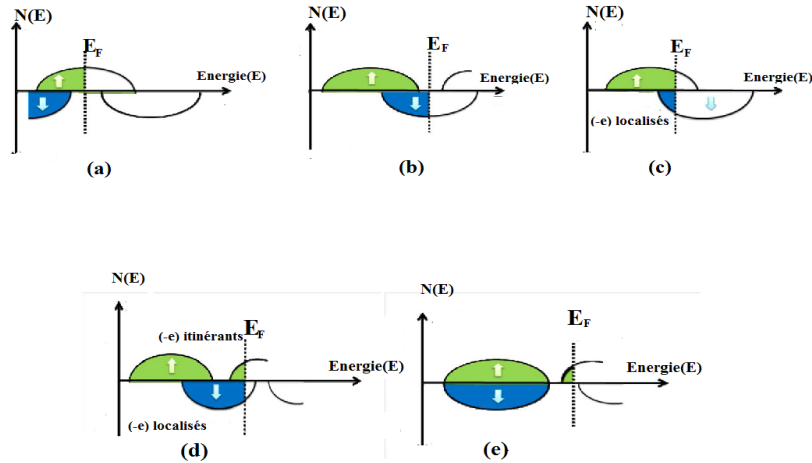


Figure I.15 : Les différents types de demi-métaux

I.3.4. L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin

Dans ce paragraphe, nous présentons l'intérêt majeur des demi-métaux pour les dispositifs d'électronique de spin, en particulier pour les jonctions tunnel magnétiques (MTJ). Pour cela, comparons d'abord le comportement d'une jonction tunnel dont les électrodes sont ferromagnétiques classiques (non demi-métalliques), puis celui d'une jonction dont les électrodes sont demi-métalliques.

Lorsque le spin est conservé durant le processus tunnel, les électrons de spin « up » et « down » traversent indépendamment la barrière isolante. La jonction peut alors être modélisée comme un réseau de deux résistances en parallèle, chacune correspondant à un canal de spin [17].

La résistance totale diffère selon que les aimantations des deux électrodes sont parallèles ou antiparallèles. On suppose également que la conductivité est proportionnelle au produit des densités d'états électroniques (DOS) de part et d'autre de la barrière, sans considérer explicitement les probabilités de transmission par effet tunnel [17].

- Cas d'électrodes ferromagnétiques classiques

Dans la configuration parallèle (Figure I-16A), les densités d'états de spin « up » sont majoritaires dans les deux électrodes. Le courant associé à ce canal est donc élevé et sa résistance faible. À l'inverse, les états de spin « down » sont minoritaires, ce qui conduit à un courant faible et une résistance élevée pour ce canal. La résistance totale de la jonction résultant du parallèle des deux canaux reste donc faible.

Dans la configuration antiparallèle (**Figure I-16B**), les électrons de spin « up » sont majoritaires dans une électrode mais minoritaires dans l'autre (et réciproquement pour les spins « down »). Les deux canaux de spin présentent alors des résistances élevées, ce qui conduit à une résistance totale importante. C'est justement l'existence de ces deux états de résistance, faible ou élevée, qui rend les MTJ attractives pour les mémoires MRAM ou les capteurs magnétiques.

- **Cas d'électrodes demi-métalliques polarisation de spin de 100 %**

En configuration parallèle (**Figure I-16C**), un unique canal de spin existe au niveau de Fermi. Le passage des électrons est alors possible et la résistance est faible.

En configuration antiparallèle (**Figure I-16D**), il n'existe aucun état disponible au départ ou à l'arrivée pour les électrons tunnélisés. Aucun courant de spin ne peut donc traverser la jonction. La résistance devient alors infinie en théorie, ce qui impliquerait une magnétorésistance tunnel (TMR) infinie.

Le modèle de Jullière relie directement l'amplitude de la TMR à la polarisation en spin des électrodes. Or, les matériaux ferromagnétiques usuels (Ni, Co, Fe, CoFe) possèdent des polarisations ne dépassant pas 50 %, ce qui limite la TMR.

- **Avantage des demi-métaux pour les MTJ**

Pour obtenir une polarisation bien plus élevée et donc une magnétorésistance plus importante il est nécessaire d'utiliser des matériaux demi-métalliques, pour lesquels :

- Le niveau de Fermi traverse une bande d'énergie pour une orientation de spin,
- Un gap pour l'autre orientation.

Ainsi, une seule orientation de spin contribue à la conduction, ce qui donne une polarisation théorique de 100 %.

Les alliages Heusler constituent une famille particulièrement prometteuse. Par exemple, l'alliage Co_2MnSi a été intégré dans une jonction $\text{Co}_2\text{MnSi} / \text{Al-O} / \text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$. Une magnétorésistance de 159 % à 2 K a été mesurée, avec une polarisation de spin de 89 % à 2 K. À température ambiante, la magnétorésistance atteint 70 % [16].

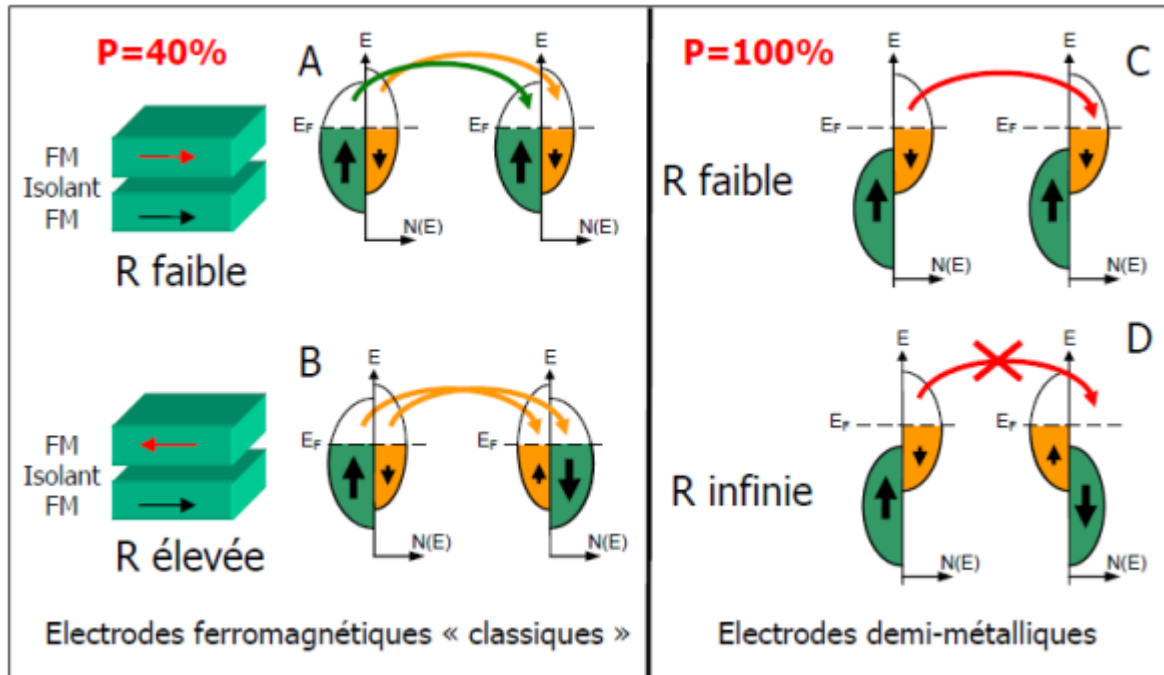


Figure I. 16 : Diagramme expliquant l'origine de la magnétorésistance

I.4. Les Alliages Heusler

L'une des classes de matériaux les plus fascinantes a été découverte pour la première fois en 1903 par *Fritz Heusler*, lorsqu'il observa que l'alliage Cu_2MnAl présentait un comportement ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs pris séparément ne soient pas magnétiques [13,14]. Le magnétisme de cet alliage dépend fortement de sa structure cristalline : c'est l'arrangement spécifique des atomes dans le réseau qui est à l'origine de l'apparition du ferromagnétisme.

En 1963, il a été démontré que le manganèse pur, bien qu'antiferromagnétique, constitue le principal contributeur au moment magnétique de spin dans ces alliages [14]. Cette découverte a donné naissance à une large famille de matériaux appelés alliages Heusler, en hommage à leur découvreur, et qui suscitent un intérêt considérable en raison de leurs nombreuses applications potentielles [13].

La figure I.17 montre un aperçu des combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux :

LANTHANIDE														
57 La 1.10	58 Ce 1.12	59 Pr 1.13	60 Nd 1.14	61 Pm 1.13	62 Sm 1.17	63 Eu 1.20	64 Gd 1.20	65 Tb 1.10	66 Dy 1.22	67 Ho 1.23	68 Er 1.24	69 Tm 1.25	70 Yb 1.10	71 Lu 1.27
ACTINIDE														
89 Ac 1.10	90 Th 1.30	91 Pa 1.50	92 U 1.70	93 Np 1.30	94 Pu 1.28	95 Am 1.13	96 Cm 1.28	97 Bk 1.30	98 Cf 1.30	99 Es 1.30	100 Fm 1.30	101 Md 1.30	102 No 1.30	103 Lr 1.30

En 1983, à l'aide de calculs *ab initio*, de *Groot et al*, ont prédit l'existence d'un comportement demi-métallique dans l'alliage demi-Heusler NiMnSb, prédiction confirmée par la suite expérimentalement [14]. Grâce à la grande diversité de leurs propriétés physiques, les alliages Heusler peuvent se comporter comme des demi-métaux, des semi-conducteurs ou même des supraconducteurs [17].

I.4.1. Nomenclature des alliages Heusler

Les alliages Half-Heusler possèdent une formule chimique générale XYZ et sont constitués de deux contributions principales, une composante covalente et une composante ionique. Les atomes X et Y présentent un caractère cationique différent, tandis que Z est compris comme l'équivalent anionique [6].

Généralement, l'élément le plus électropositif est placé au début de la formule lorsqu'il appartient aux groupes III, IV ou V, ou lorsqu'il s'agit d'un métal de transition ou d'un élément des terres rares. Lorsqu'il apparaît en dernière position, il s'agit souvent d'un élément du groupe principal comme dans les composés LiAlSi, ZrNiSn ou LuAuSn [14].

La nomenclature varie considérablement dans la littérature (ordre alphabétique, électronégativité ou choix arbitraire), ce qui explique l'existence des trois permutations possibles. Les alliages Half-Heusler ont été largement étudiés ces dernières années en raison de la richesse de leurs propriétés physiques, notamment le ferromagnétisme demi-métallique, les propriétés semi-conductrices et thermoélectriques [6].

Cette famille d'alliages constitue le sujet principal de cette thèse et sera étudiée en détail dans les chapitres suivants.

I.4.1.1.1. Les propriétés structurales et les phénomènes ordre-désordre

Les alliages Half-Heusler présentent une stœchiométrie 1:1:1 et cristallisent dans une structure cubique non centro-symétrique de groupe spatial $F\bar{4}3m$ (n° 216, type C1b) [17]. Cette structure est une variante ternaire ordonnée de la structure CaF_2 , dérivée de la structure tétraédrique ZnS par remplissage du réseau octaédrique [14].

Elle peut être décrite comme l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (CFC) occupés respectivement par les atomes X, Y et Z. Les positions de Wyckoff correspondantes sont 4a (0,0,0), 4b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) et 4c ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles, comme résumé dans le **Tableau I.4** [13,14].

Tableau I. 4 : Différents type d'occupations dans la structure de type C1b

	4a (0,0,0)	4b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)	4c ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$)
Type I	X	Y	Z
Type II	Z	X	Y
Type III	Y	Z	X

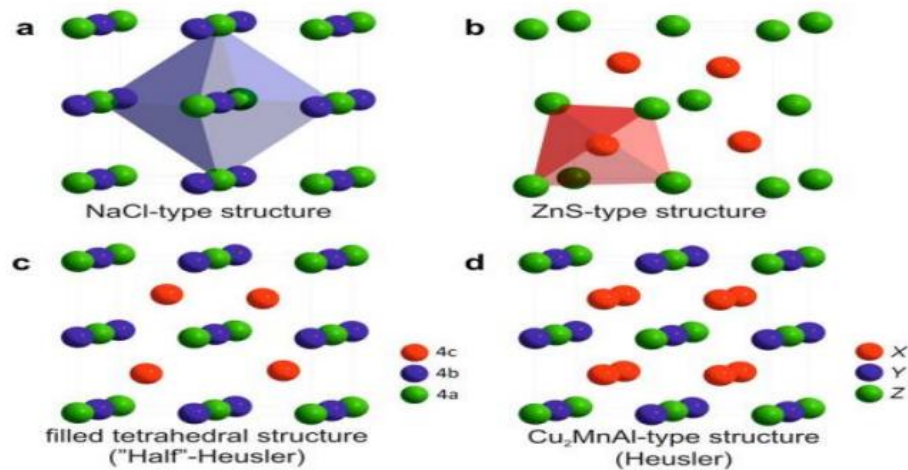


Figure I. 18 : (a) Structure rock-salt, (b) structure zinc-blende et leurs relations avec la structure de demi-Heusler (c), et la structure de Heusler-complets (d)

I.4.1.2. Les alliages Heusler complets (Full-Heusler X₂YZ)

Les alliages Full-Heusler sont des composés intermétalliques ternaires qui peuvent être définis par la formule stoechiométrique X₂YZ, elle est formée par quatre mailles cubiques faces centrées [17], où X et Y sont des éléments de transition et Z est un élément de groupe III, IV ou V. [6] Cristallise dans le groupe d'espace cubique Fm $\bar{3}$ m (N° 225) avec Cu₂MnAl (L21) comme prototype [14].

Les combinaisons des alliages Full-Heusler principales sont présentées dans la Figure 1.19. Dans des rares cas, l'élément Y peut être un élément des terres rares, ou un métal alcalinoterreux. Généralement, l'atome doublé X (métal) est placé au début de la formule, et l'atome Z à la fin par exemple le Co₂MnSi, Fe₂Val. On peut trouver pour les composés dans lesquels un élément peut être défini comme étant le plus électropositif, tels que LiCu₂Sb et YPd₂Sb. Dans ce cas, cet élément est placé au début, en suivant la règle de nomenclature de l'UIPAC [14].

I.4.1.2.1. Les propriétés structurales et les phénomènes ordre-désordre

Les alliages Full-Heusler cristallisent principalement selon deux structures cubiques :

- **Structure Heusler régulière (type Cu₂MnAl)**

Groupe spatial Fm $\bar{3}$ m (n° 225). Lorsque Z(X) > Z(Y), les atomes X occupent les sites tétraédriques (0,0,0) et (1/2,1/2,1/2), tandis que Y et Z se trouvent sur les sites octaédriques (1/4,1/4,1/4) et (3/4,3/4,3/4) respectivement (Figure I.19a) [14].

- **Structure Heusler inverse (type Hg₂CuTi)**

Groupe spatial F $\bar{4}$ 3m (n° 216). Lorsque Z(Y) > Z(X), les atomes X occupent

les positions $4a$ et $4d$, tandis que Y et Z occupent respectivement les positions $4b$ et $4c$ (Figure I.19b) [13,14].

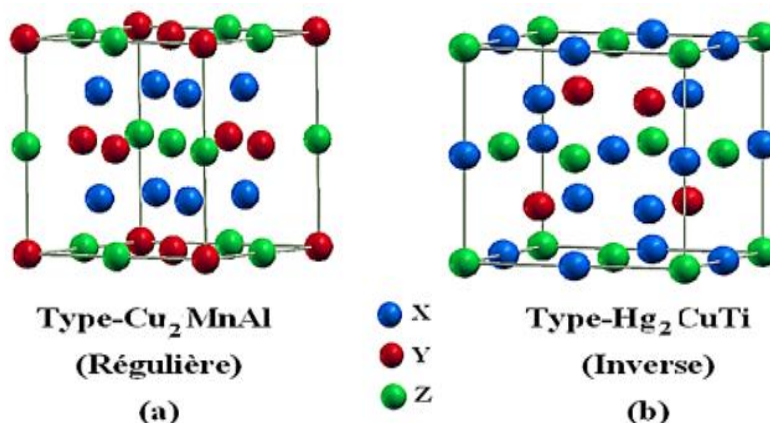


Figure I. 19 : Représentation de diverses structures d'alliages Full-Heusler

I.4.1.3. Les alliages Composés Heusler (Quaternaires $\text{XX}'\text{YZ}$)

Une autre famille importante est celle des alliages Heusler quaternaires, obtenue lorsque l'un des deux atomes X dans les composés X_2YZ est remplacé par un métal de transition différent X' . On obtient ainsi une composition $\text{XX}'\text{YZ}$, où X, X' et Y sont des métaux de transition et Z un élément du groupe principal [6].

I.4.1.3.1. Structure cristalline

Lorsque la valence de X' est inférieure à celle de X, et que la valence de Y est inférieure à celles de X et X' , La séquence des atomes le long de la diagonale du cube à face centré (CFC) est $\text{X-Y-X}'\text{-Z}$ qui est énergétiquement la plus stable. Les composés $\text{XX}'\text{YZ}$ cristallisent généralement dans la structure LiMgPdSn [6].

Pour les composés de Heusler quaternaires de type LiMgPbSb , il existe trois arrangements d'atomes différents possibles (comme indiqué dans le **Tableau I. 5**) [6].

Tableau I. 5 : Les positions des atomes pour les trois configurations possibles pour les alliages Heusler quaternaires $\text{XX}'\text{YZ}$:

Structure	X	X'	Y	Z
Type 1	$4a (0,0,0)$	$4c (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$4b (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	$4d (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$
Type 2	$4b (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	$4c (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$4a (0,0,0)$	$4d (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$
Type 3	$4a (0,0,0)$	$4b (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	$4c (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$4d (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$

Cette classe a attiré une attention considérable pour l'application dans des dispositifs spintroniques [6].

I.4.2. La température de Curie pour les alliages full-Heusler

La température de *Curie* (ou point de *Curie*) d'un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique correspond à la température T_C à partir de laquelle le matériau perd son aimantation permanente et devient paramagnétique. Ce phénomène, mis en évidence par *Pierre Curie* en 1895, résulte de la désorganisation thermique de l'alignement des moments magnétiques.

Les alliages Heusler présentent fréquemment des températures de Curie supérieures à la température ambiante. Toutefois, T_C reste un paramètre crucial lors de la mise au point de nouvelles compositions, car il dépend fortement de la nature chimique des éléments constitutants. La **Figure I.20** illustre les valeurs de T_C pour une sélection d'alliages Full-Heusler.

Parmi eux, les composés de type Co_2YZ suscitent un intérêt particulier en raison de leurs températures de Curie élevées, un atout majeur pour la stabilité des dispositifs magnétiques, notamment les capteurs embarqués utilisés dans le secteur automobile.

Comme le montre la **Figure I.20(a)**, les alliages pour lesquels $Y = \text{Mn}$ ou Fe présentent des T_C largement supérieures à 700 K (par exemple 985 K pour Co_2MnSi). De telles valeurs garantissent la conservation des propriétés magnétiques à des températures de fonctionnement typiques des composants, souvent proches de 400 K ($\approx 100^\circ\text{C}$).

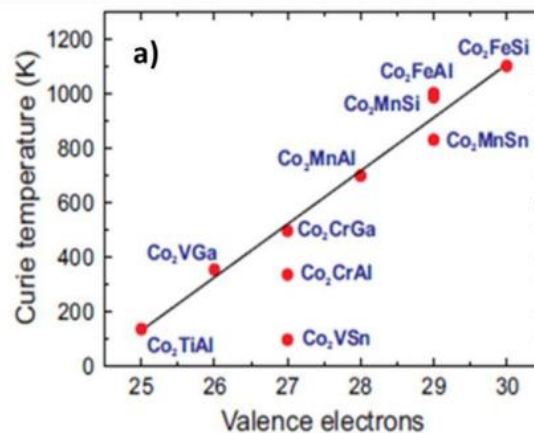


Figure I. 20 : Evolution de la température de Curie (a) en fonction du nombre d'électrons de valence pour une série d'alliages du type Co_2YZ . La température de Curie est estimée à partir de calculs ab-initio.

De manière générale, la température de Curie des alliages Heusler varie entre 200 et 1 200 K, comme illustré dans la **Figure I.21**. De plus, T_C peut être ajustée notamment par substitution chimique afin d'obtenir une valeur nettement supérieure à la température ambiante, assurant ainsi l'aimantation spontanée nécessaire pour les applications fonctionnant à température ambiante [18].

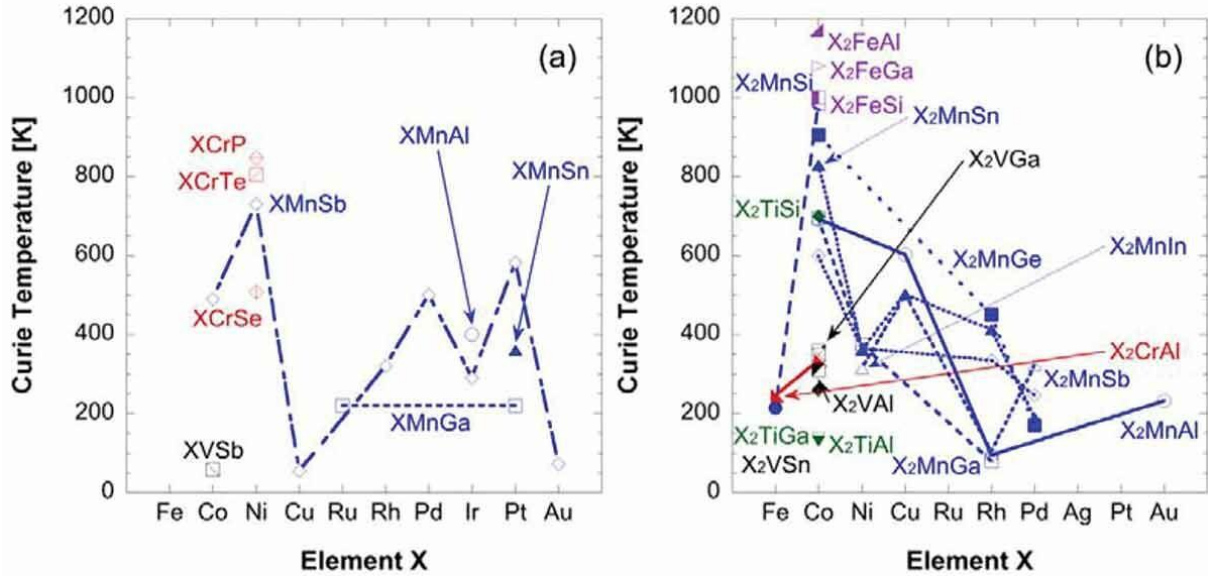


Figure I. 21 : Distribution de température de Curie des alliages massifs (a) demi-et (b) complets Heusler par rapport à l'élément X

I.4.3. La règle Slater-Pauling

Slater et Pauling ont montré que le moment magnétique m des éléments $3d$ et de leurs alliages binaires peut être estimé à partir du nombre moyen d'électrons de valence N_V par atome. La relation $m(N_V)$ permet de distinguer deux régions.

La première correspond à de faibles concentrations d'électrons de valence ($N_V \leq 8$), où le magnétisme est principalement localisé on y retrouve surtout des structures de type *bcc*.

La seconde zone, pour $N_V \geq 8$, est associée au magnétisme itinérant et concerne principalement des matériaux adoptant des structures compactes (*fcc* et *hcp*).

Dans sa forme générale, le moment magnétique s'exprime comme :

$$m = N_V - 2n_{\downarrow} \quad (\text{I. 2})$$

Où $2n_{\downarrow}$ représente le nombre d'électrons dans les états de spin minoritaire. Le minimum de la densité d'états minoritaire impose que le nombre d'électrons dans

la bande d minoritaire soit d'environ trois. En négligeant la contribution des électrons s et p , le moment magnétique dans la zone localisée peut être approximé par :

$$m \approx N_V - 6 \quad (\text{I. 3})$$

Ce résultat signifie que le moment magnétique par atome correspond au nombre d'électrons de valence diminué de six.

Dans les demi-métaux ferromagnétiques, la présence d'un gap dans les états minoritaires au niveau de Fermi impose que le nombre d'états minoritaires occupés soit un nombre entier. Ceci est parfaitement compatible avec la relation $m = N_V - 6$. Toutefois, lorsque la concentration moyenne d'électrons de valence n'est pas entière, cette règle peut conduire à des moments non entiers. Il est donc souvent préférable d'utiliser le nombre total d'électrons de valence par unité de formule.

Pour les composés demi-Heusler (trois atomes par maille), la règle de Slater-Pauling devient :

$$m_{XYZ} = N_V - 18 \quad (\text{I. 4})$$

Tandis que pour les alliages Heusler complets X_2YZ , comportant quatre atomes par maille, elle s'écrit :

$$m_{X_2YZ} = N_V - 24 \quad (\text{I. 5})$$

La **Figure I.22** représente le moment magnétique en fonction du nombre d'électrons de valence par unité de formule [19].

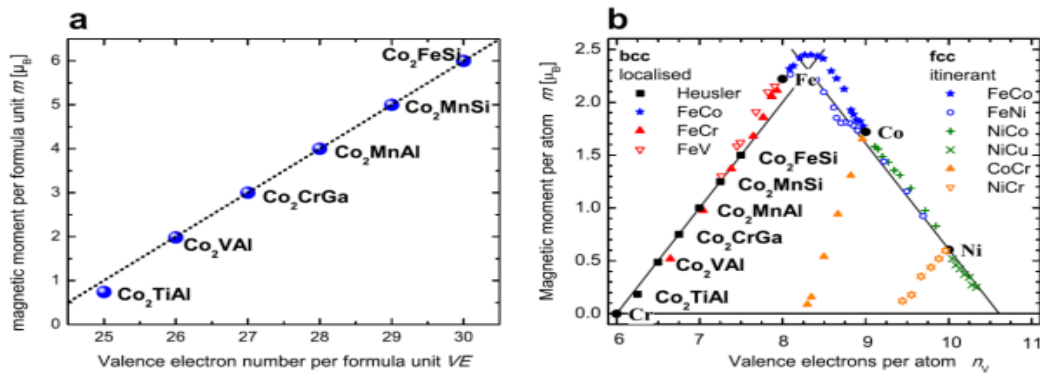


Figure I. 22 : (a) Le moment magnétique par unité de formule des alliages Heusler à base de Co_2 . (b). Les valeurs du moment magnétique pour des métaux des transitions 3d et leurs alliages sont indiquées pour la comparaison.

I.4.4. Le magnétisme dans les alliages Heusler

Après la découverte par *Fritz Heusler* en 1903 du caractère ferromagnétique du composé Cu_2MnAl , les alliages de Heusler ont rapidement suscité l'intérêt de la communauté scientifique [6]. Toutefois, les recherches sur ce type de composés ont marqué une pause jusqu'aux années 1970, durant lesquelles seulement quelques travaux ont été consacrés à la synthèse de nouveaux alliages Heusler.

L'intérêt pour ces matériaux a été ravivé en 1983, lorsque de Groot *et al*, ont prédit le comportement demi-métallique ferromagnétique du composé MnNiSb , suivi par les travaux de Kübler *et al*, sur Co_2MnSn [6,19]. Depuis, les alliages Heusler constituent une plateforme privilégiée pour l'étude du magnétisme et des matériaux fonctionnels.

I.4.4.1. Le magnétisme dans les Half Heusler

Les composés demi-Heusler de formule générale XYZ présentent un sous-réseau magnétique particulier, car seuls les atomes occupant des sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique (voir Figure I.23). Parmi les demi-Heusler magnétiques, les systèmes où $X = \text{Mn}$ ou Re jouent un rôle central. Cela s'explique par la nature localisée des électrons 3d de l'ion Mn^{3+} et des électrons 4f des éléments de type Re , qui confèrent un moment magnétique élevé.

Expérimentalement, un faible moment magnétique induit peut également apparaître dans certains métaux de transition tels que le nickel ou les éléments situés à la fin de la série 3d. Bien que souvent négligée, cette contribution doit être considérée pour une description correcte du magnétisme de ces matériaux.

Dans la littérature, la majorité des composés Half-Heusler contenant du Re sont antiferromagnétiques et présentent généralement une faible température de *Néel*. Les ions magnétiques y occupent un sous-réseau de type NaCl , impliquant de grandes distances interatomiques, ce qui favorise un mécanisme d'interaction de type super-échange. Seuls quelques demi-Heusler ferromagnétiques ont été rapportés, comme NdNiSb ou VCoSb .

En revanche, les composés Half-Heusler contenant du Mn sont souvent ferromagnétiques demi-métalliques, caractérisés par une température de Curie relativement élevée [19]. Ces propriétés font des composés à base de Mn des candidats prometteurs pour les applications en spintronique.

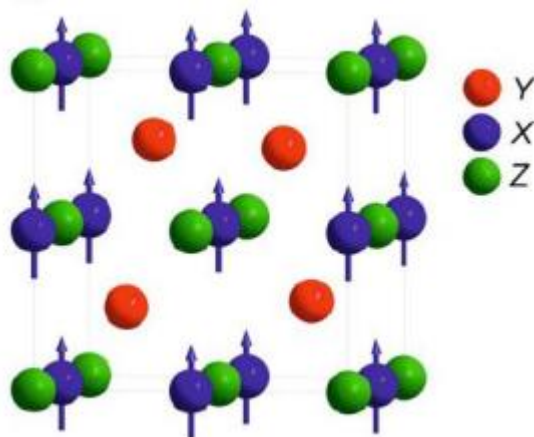


Figure I. 23 : Alliages demi-Heusler de type XYZ, seulement un sous réseau magnétique puisque seulement les atomes sur les emplacements octaédriques portent un moment magnétique localisé.

I.4.4.2. Le Magnétisme dans les Full-Heusler

Dans les composés full-Heusler X_2YZ , la situation magnétique diffère fortement de celle des alliages Half-Heusler en raison de la présence de deux atomes X occupant des sites tétraédriques équivalents. Cette configuration favorise une interaction magnétique directe entre les atomes X, conduisant à la formation d'un second sous-réseau magnétique, généralement plus délocalisé que celui associé à l'atome Y (**Figure I.24**).

La coexistence de deux sous-réseaux magnétiques distincts, l'un localisé (souvent lié à Y) et l'autre plus itinérant (lié aux atomes X), confère aux alliages Heusler de type X_2YZ une grande diversité de comportements magnétiques. En fonction de la nature chimique des éléments, de leur arrangement cristallographique et des interactions d'échange dominantes, ces composés peuvent présenter différents ordres magnétiques, tels que le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme, ainsi que le ferromagnétisme demi-métallique [19].

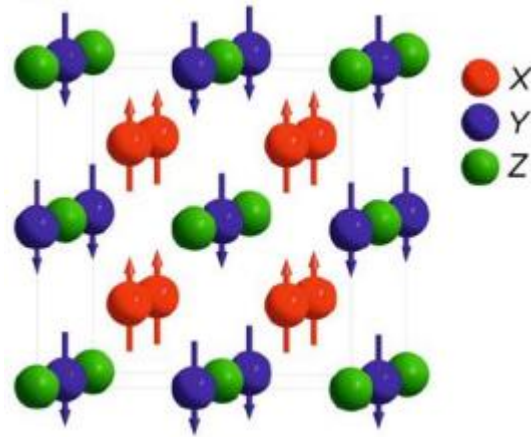


Figure I. 24 : Les alliages Heusler de X_2YZ , nous avons deux sous réseaux magnétiques où nous pouvons trouver un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique.

I.4.4.3. Le Ferromagnétisme demi-métallique

Un demi-métal est un matériau qui se comporte comme un métal pour une orientation de spin (« up » ou « down ») et comme un isolant ou un semi-conducteur pour l'orientation de spin opposée. Cette propriété particulière est connue sous le nom de ferromagnétisme demi-métallique.

Bien que les demi-métaux soient ferromagnétiques, la réciproque n'est pas vraie la majorité des matériaux ferromagnétiques ne sont pas demi-métalliques. Le concept de demi-métallicité a été introduit pour la première fois au début des années 1980 par de *Groot et al* [19], lors de l'étude de la structure de bandes de l'alliage demi-Heusler NiMnSb. Dans ce type de matériau, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (« up » ou « down ») présentent un caractère métallique, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant ou semi-conducteur.

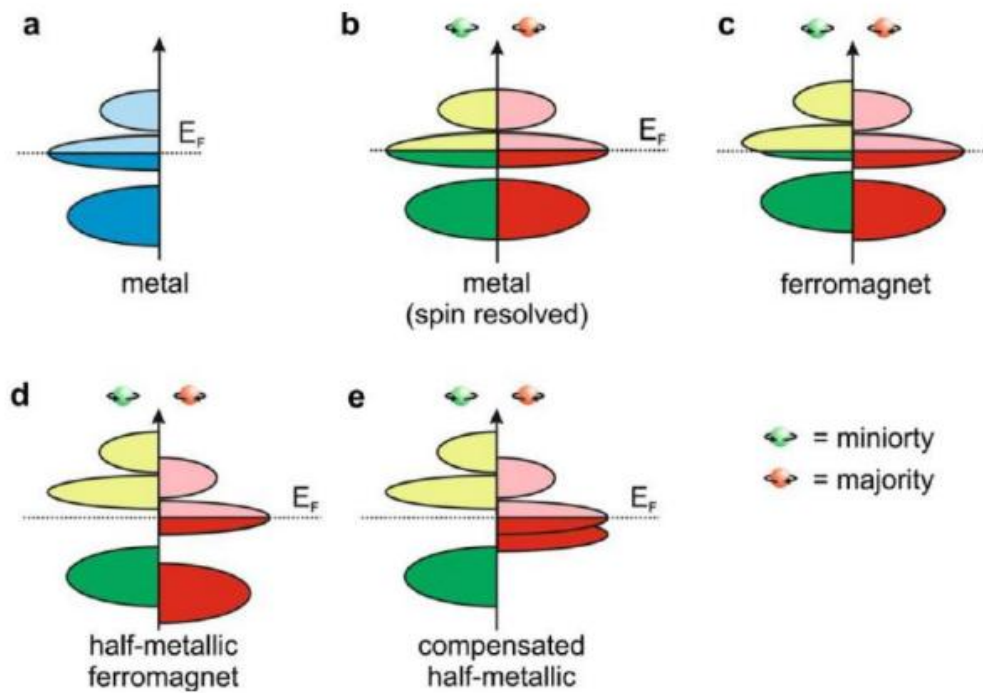


Figure I. 25 : Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un ferromagnétique, (d) un ferromagnétique semi-métallique, et (e) un ferrimagnétique semi-métallique.

La **figure I.25** illustre schématiquement la densité d'états électroniques (DOS) pour différents cas :

- (a) un métal non magnétique, présentant une densité d'états finie au niveau de Fermi
- (b) un métal avec spin polarisé, où les densités d'états sont identiques et également occupées pour les deux orientations de spin
- (c) un matériau ferromagnétique, dans lequel les bandes majoritaires et minoritaires sont décalées en énergie, ce qui conduit à une aimantation nette
- (d) un demi-métal ferromagnétique (HMF), qui se comporte comme un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre.

D'un point de vue formel, une polarisation de spin de 100 % des porteurs de charge dans un demi-métal ferromagnétique n'est atteinte que dans la limite de la température nulle et en l'absence d'interactions spin-orbite. Étant donné que la plupart des alliages Heusler sont composés essentiellement d'éléments 3d, pour lesquels le couplage spin-orbite est faible, ces matériaux constituent des candidats idéaux pour l'observation du ferromagnétisme demi-métallique [19].

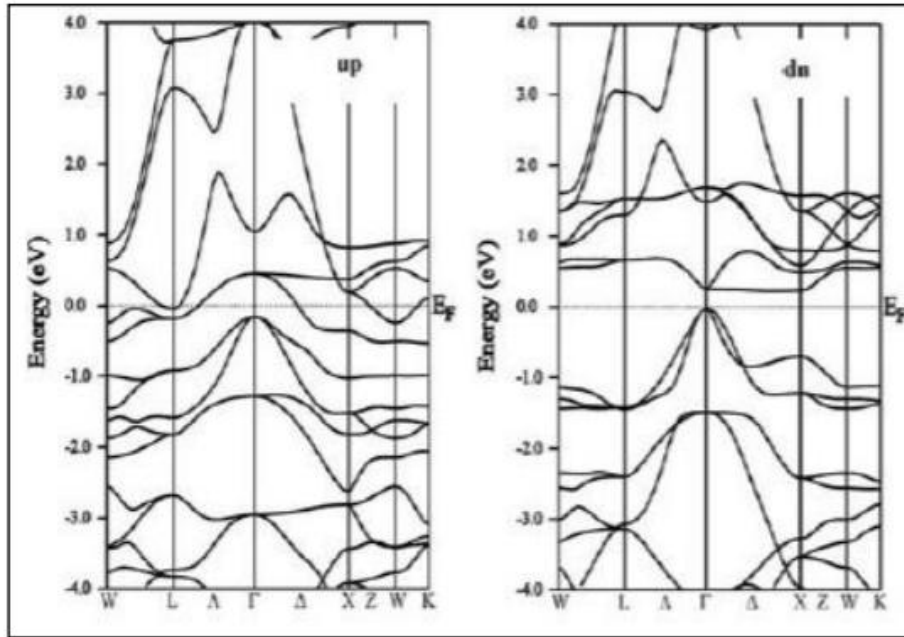


Figure I. 26 : Structure de bande pour un demi-métal.

Figure. I.26 montres la structure de bande pour un demi-métal. Les électrons spin-up, (à gauche), sont dans la bande de conduction. Electrons spin-down, (à droite), une bande interdite se forme entre les bandes de valence et de conduction au niveau de Fermi [6].

I.4.5. Augmentation du ferromagnétisme dans les matériaux

Le ferromagnétisme n'est pas une propriété fixe et immuable d'un matériau son intensité, quantifiée par la température de Curie (T_c), l'aimantation à saturation et la stabilité de l'état de spin ordonné, peut être délibérément renforcée par diverses méthodes physiques et chimiques. Cette « augmentation » du ferromagnétisme constitue un thème central en physique de la matière condensée et en ingénierie des matériaux, car l'élévation de T_c au-dessus de la température ambiante, ou l'augmentation du moment magnétique ordonné, représente souvent un facteur limitant pour l'utilisation pratique des matériaux magnétiques dans les dispositifs spintroniques, de détection ou de stockage de l'information. Plusieurs stratégies complémentaires ont ainsi été recensées dans la littérature, agissant sur le réseau cristallin, la densité de porteurs, la pression hydrostatique ou encore l'environnement chimique et les défauts locaux des atomes magnétiques. Chacun de ces leviers est brièvement examiné ci-dessous.

I.4.5.1. Ingénierie des contraintes et de l'épitaxie

L'une des approches les plus courantes consiste à appliquer une contrainte mécanique, soit hydrostatiquement dans des échantillons massifs, soit biaxialement dans des couches minces épitaxiées déposées sur un substrat présentant un désaccord de maille. La contrainte modifie les distances interatomiques et les angles de liaison et par conséquent, le recouvrement orbital qui régit les interactions d'échange, ce qui permet d'ajuster la structure de bandes électroniques et d'augmenter la température de transition ferromagnétique [20]. Cet effet ne se limite pas aux matériaux ferromagnétiques à l'état massif la contrainte épitaxiale peut également induire un moment ferromagnétique significatif dans des composés antiferromagnétiques non contraints, comme l'illustrent les couches minces de LuMnO_3 , où un moment important ($\sim 1 \mu\text{B}$) apparaît à l'interface couche mince–substrat fortement contrainte et est absent dans le volume [21]. De même, le contrôle de la distorsion tétragonale (rapport c/a) dans des films minces de BiMnO_3 dopés par le choix du substrat, permet d'augmenter la T_c ferromagnétique jusqu'à 176 K en ajustant les angles de liaison Mn–O–Mn, qui gouvernent l'équilibre entre les mécanismes de super-échange ferromagnétiques et antiferromagnétiques concurrents [22].

I.4.5.2. Pression hydrostatique et pression appliquée

Au-delà de la contrainte épitaxiale, la pression hydrostatique ou uniaxiale appliquée directement à des cristaux massifs ou exfoliés constitue un autre moyen efficace d'agir sur le couplage d'échange, puisqu'elle comprime continûment les distances interatomiques sans nécessiter de substrat. Dans le ferromagnétique de van der Waals CrSiTe_3 , l'application d'une pression allant jusqu'à 7,8 GPa permet d'élever la température de Curie d'environ 36 K à près de 138 K, tout en induisant une transition d'un comportement ferromagnétique doux vers un comportement ferromagnétique dur, un effet attribué au renforcement des interactions d'échange sous pression [23]. Des augmentations similaires de T_c ont été observées dans d'autres ferromagnétiques lamellaires et itinérants, confirmant que la compression du réseau cristallin constitue un levier général, bien que dépendant du matériau, pour renforcer l'ordre magnétique.

I.4.5.3. Concentration des porteurs et dopage chimique

Une autre voie majeure consiste à moduler la densité des porteurs de charge libres, responsables du couplage d'échange à longue portée entre les moments magnétiques localisés, via des mécanismes de type RKKY ou de double échange. Ce principe est à la base du ferromagnétisme dans les semi-conducteurs magnétiques dilués : l'introduction de

quelques pourcents d'impuretés magnétiques, telles que le manganèse, dans un semi-conducteur III-V peut élever la température de Curie au-delà de 100 K, un effet intrinsèquement lié à la concentration de trous induite par le dopant [24]. Le modèle de Zener en champ moyen a permis de décrire comment l'énergie d'échange médiée par les porteurs varie en fonction de la densité de porteurs et de la concentration en spins des impuretés, offrant ainsi un cadre théorique pour moduler la réponse ferromagnétique et, dans certains cas, prédire sa persistance au-dessus de la température ambiante [25].

I.4.5.4. Ingénierie des défauts et des lacunes

Une stratégie étroitement liée repose sur le contrôle délibéré des défauts ponctuels, en particulier des lacunes d'oxygène, plutôt que sur le dopage substitutionnel. Dans les couches minces épitaxiales de Sr_3SnO , un recuit sous vide après croissance augmente la concentration de lacunes d'oxygène et renforce le ferromagnétisme à température ambiante, tandis qu'un recuit sous atmosphère oxygénée le supprime. Ce comportement s'explique par un modèle de polarons magnétiques liés, dans lequel chaque lacune génère un moment magnétique local dont la superposition conduit à un ordre ferromagnétique dès qu'une densité critique de défauts est atteinte [26]. Cette approche offre ainsi une méthode pratique et réversible pour renforcer l'ordre ferromagnétique sans modifier la composition chimique nominale du matériau.

I.4.5.5. Application aux composés de Heusler

L'ensemble de ces mécanismes contraints du réseau cristallin, pression hydrostatique, dopage par porteurs et ingénierie des défauts montre que l'intensité de l'ordre ferromagnétique est hautement modulable et ne dépend pas uniquement de la composition chimique. Ces leviers sont précisément exploités pour renforcer le magnétisme dans la classe de composés intermétalliques étudiée dans cette thèse. Les composés de Heusler illustrent particulièrement bien cette modularité le composé complet Co_2FeSi combine un moment magnétique élevé (6 μB par unité formulaire) avec l'une des températures de Curie les plus élevées rapportées pour un ferromagnétique semi-métallique, proche de 1100 K, une performance directement liée à sa structure ordonnée L2_1 et au comportement de type Slater–Pauling des alliages Co_2 -basés [27]. Dans le composé apparenté Co_2MnSi , le caractère demi-métallique responsable d'un ferromagnétisme robuste et d'une polarisation de spin quasi totale au niveau de Fermi a été confirmé expérimentalement [28]. À l'inverse, Fe_2VAI illustre le cas d'un composé de Heusler nominale non magnétique, dans lequel une faible déviation de la stœchiométrie

sur le site Al suffit à induire un faible état ferromagnétique itinérant, démontrant qu'un ajustement précis de la composition peut déclencher l'ordre ferromagnétique [29]. Ces exemples confirment que les stratégies d'augmentation du ferromagnétisme identifiées dans d'autres familles de matériaux sont directement applicables et particulièrement efficaces dans les composés de Heusler étudiés dans ce travail.

I.4.6. La spintronique et les alliages Heusler

La spintronique, ou électronique de spin, est une discipline née de la convergence entre l'électronique classique et le magnétisme. Elle a émergé en 1988 à la suite de la découverte de la magnétorésistance géante (GMR). Les applications de l'électronique de spin requièrent des matériaux combinant à la fois des propriétés magnétiques et de bonnes propriétés de transport électronique [30].

L'un des intérêts majeurs de certains alliages Heusler réside dans leur capacité à présenter un comportement magnétique tout en possédant une structure électronique fortement dépendante du spin. En particulier, la bande de valence associée au spin majoritaire peut être métallique, tandis que celle correspondant au spin minoritaire peut être isolante, ce qui est particulièrement favorable aux applications spintroniques. Parmi ces matériaux, l'alliage semi-métallique Co_2MnGe est considéré comme l'un des candidats les plus prometteurs pour la spintronique, car il combine une température de Curie élevée ($\approx 905 \text{ K}$) et un moment magnétique important de $5 \mu\text{B}$ par formule unitaire [31].

Ishikawa et al. [32] et *Hakamata et al* [33], ont réalisé des jonctions tunnel magnétiques épitaxiales à base de Co_2MnGe , obtenant des rapports de magnétorésistance tunnel (TMR) relativement élevés, atteignant 185 % à 4,2 K et 83 % à température ambiante. Sur le plan expérimental, la technique permettant de mesurer directement la polarisation en spin est la photoémission résolue en spin. *Wang et al.*, ont mesuré une polarisation inférieure à 10 % pour Co_2MnSi [34]. Cette valeur a été significativement améliorée par *Wüstenberg et al.*, [35] en ajustant la stoechiométrie du composé. En conservant quatre atomes par formule unitaire, ils ont montré qu'une augmentation de la concentration en Mn accompagnée d'une diminution du Si conduit à une polarisation positive plus élevée, tandis qu'une diminution du Mn et une augmentation du Si entraînent également une augmentation de la polarisation, mais avec un signe négatif.

Plus récemment, en 2014, *Jourdan et al.*, ont rapporté une polarisation au niveau de Fermi de $93 \pm 7 \%$ pour Co_2MnSi , qui constitue à ce jour la valeur expérimentale la plus élevée mesurée pour un alliage Heusler [36].

Sur le plan applicatif, la spintronique est aujourd'hui largement exploitée dans des dispositifs industriels, notamment à travers les vannes de spin. Parmi les applications majeures, la magnétorésistance géante (GMR), et La magnétorésistance tunnel (TMR).

I.5. Aperçu sur la thermoélectricité

La thermoélectricité est une propriété intrinsèque des matériaux qui leur permet de convertir directement l'énergie thermique en énergie électrique, et inversement. Bien que le rendement de conversion chaleur-électricité demeure encore relativement faible, les matériaux thermoélectriques présentent un fort potentiel pour des applications dans de nombreux domaines de la physique de la matière condensée, notamment la récupération d'énergie et le refroidissement solide. De ce fait, de nombreuses recherches ont été menées afin d'optimiser leurs propriétés physiques et électroniques [38].

I.5.1. Les différents effets thermoélectriques

Les effets thermoélectriques apparaissent lorsqu'un matériau conducteur est soumis simultanément à un flux de chaleur et à un transport de charges électriques. On distingue trois effets fondamentaux régissant la conversion entre énergie thermique et énergie électrique : l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson [39].

I.5.1.1. Effet Seebeck

L'effet Seebeck, découvert en 1821 par Thomas Johann Seebeck, se manifeste par l'apparition d'une différence de potentiel électrique lorsqu'un matériau est soumis à un gradient de température (Figure I.27) [40].

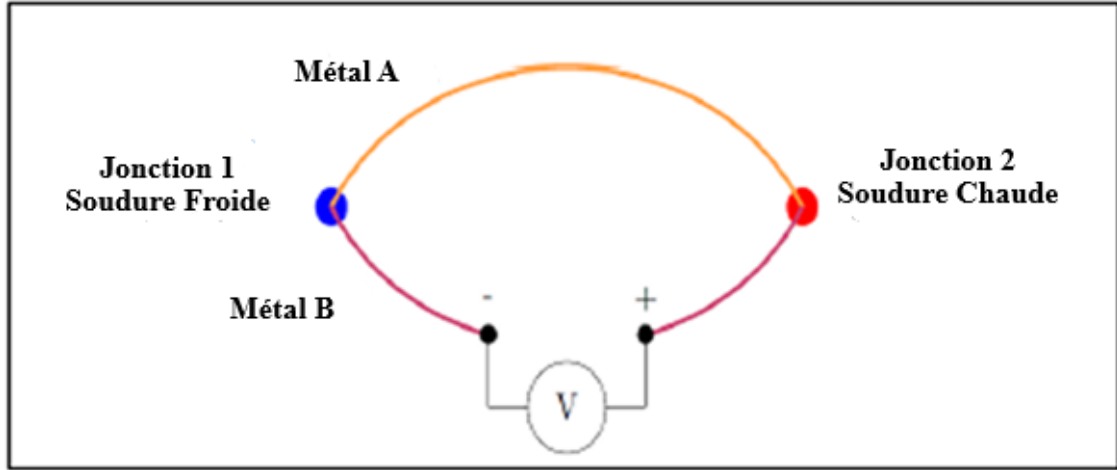


Figure I. 27 : Schéma illustrant l'effet Seebeck.

Lorsqu'une différence de température ΔT est appliquée entre les jonctions de deux matériaux A et B, une tension électrique ΔV apparaît, telle que [40] :

$$S_{AB} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \text{ (V/K)} \quad (\text{I.6})$$

Le coefficient de Seebeck du couple de matériaux est relié aux coefficients individuels par la relation :

$$S_{AB} = S_A - S_B \quad (\text{I.7})$$

I.5.1.2. Effet Peltier

En 1834, le physicien français *Jean Peltier* a mis en évidence le second effet thermoélectrique. Lorsqu'un courant électrique traverse la jonction entre deux matériaux différents, une absorption ou une libération de chaleur se produit aux jonctions. Ainsi, un matériau thermoélectrique permet de générer du froid ou de la chaleur par simple application d'un courant électrique [41].

Le coefficient de Peltier est défini par :

$$\Pi_{AB} = \frac{Q}{I} \quad (\text{I.8})$$

Où :

- Π_{AB} : Est le coefficient de Peltier du couple de matériaux,
- I : Est le courant électrique,

- Q : Est la chaleur échangée.

Si un courant circulant de A vers B entraîne une libération de chaleur en B et une absorption en A, alors le coefficient Π_{AB} est positif.

I.5.1.3. Effet Thomson

Contrairement aux effets *Seebeck* et *Peltier*, le coefficient de *Thomson* est défini pour un matériau unique. La présence simultanée d'un gradient de température et d'un courant électrique provoque une génération ou une absorption de chaleur le long du matériau (**Figure I.28**) [42].

Le gradient du flux thermique s'exprime par :

$$\frac{dQ}{dx} = I \frac{dT}{dx} \tau \quad (\text{I.9})$$

Où τ : Est le coefficient de Thomson.

Les trois coefficients thermoélectriques sont liés par la relation fondamentale :

$$\tau_A - \tau_B = T \frac{dS_{AB}}{dT} \quad (\text{I.10})$$

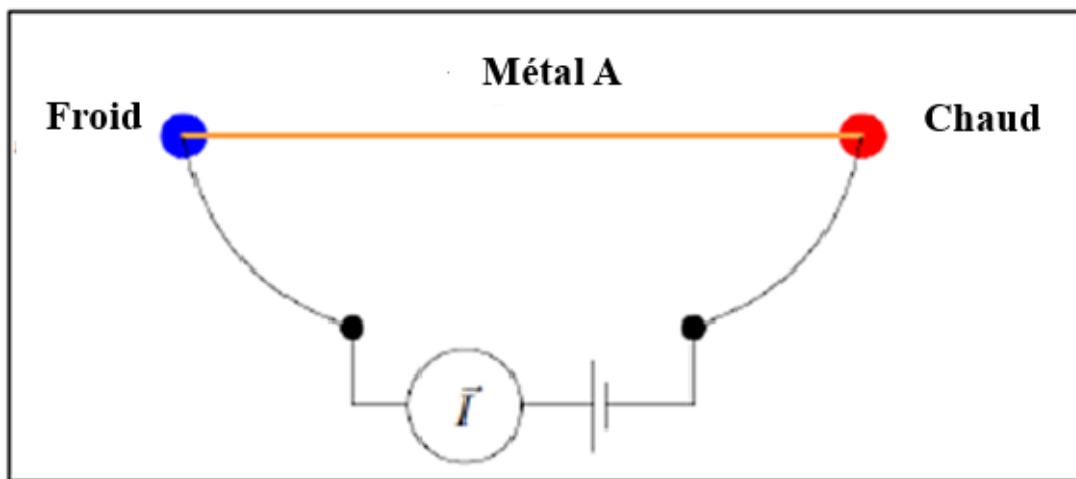


Figure I. 28 : Schéma illustrant l'effet Thomson.

I.5.1.4. Facteur de mérite (ZT)

La performance d'un matériau thermoélectrique est quantifiée par le facteur de mérite adimensionnel ZT , défini par [43] :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (\text{I.11})$$

Où :

- T : La température absolue (K),
- S : Le coefficient de Seebeck ($\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$),
- σ : La conductivité électrique ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$),
- κ : La conductivité thermique ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Pour avoir un facteur de mérite élevé nécessite :

- Un fort pouvoir thermoélectrique, pour convertir efficacement un gradient de température en différence de potentiel (ou un flux de chaleur en électricité).
- Une faible résistivité électrique afin de limiter les pertes Joule.
- Une faible conductivité thermique pour imposer un gradient le plus grand possible.

I.5.2. Différents types de matériaux utilisés en thermoélectricité

L'évaluation des performances thermoélectriques d'un matériau repose sur la recherche d'un compromis optimal entre un coefficient de Seebeck élevé, une faible résistivité électrique et une faible conductivité thermique. Le **tableau (I.6)** présente quelques ordres de grandeur des propriétés thermoélectriques de matériaux couramment étudiés.

Tableau I. 6 : Propriétés thermoélectriques des métaux, semi-conducteurs et isolants.

Propriétés	Métaux	Semi-conducteurs	Isolants
S ($\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$)	~ 5	~ 200	$\sim 10^3$
σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)	$\sim 10^6$	$\sim 10^3$	$\sim 10^{-12}$
α (K^{-1})	$\sim 3 \cdot 10^6$	$\sim 2 \cdot 10^{-3}$	$\sim 5 \cdot 10^{-17}$

Un grand nombre de matériaux binaires, ternaires et quaternaires ont été étudiés ces dernières années pour des applications thermoélectriques. Parmi eux, les alliages demi-Heusler se distinguent comme des candidats prometteurs en raison de leur excellente stabilité thermique, de leur faible résistivité électrique et de leur pouvoir thermoélectrique élevé.

Des travaux antérieurs sur les demi-Heusler [44,45] ont montré que des composés semi-conducteurs à faible gap voient leurs performances thermoélectriques

significativement améliorées par le dopage, notamment par l'introduction de Sb dans les composés MNiSn ou de Sn dans MCoSb. De plus, la conductivité thermique élevée de ces matériaux peut être fortement réduite par une substitution isoélectronique sur le site M (Ti, Zr, Hf). La diffusion associée aux défauts de masse permet de diminuer efficacement la conductivité thermique ($\approx 4\text{--}5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à température ambiante), tout en conservant de bonnes propriétés électroniques [46].

Dans la famille des alliages full-Heusler, le composé intermétallique Fe_2VAl a également suscité un intérêt particulier en raison de son comportement semi-conducteur, mis en évidence par des mesures de résistivité entre 300 K et 1200 K. Les calculs de structure de bandes prédisent la présence d'un pseudo-gap profond, résultant d'effets d'hybridation. Des mesures optiques et spectroscopiques confirment l'existence d'un pseudo-gap de 0,1 à 0,2 eV, valeur favorable pour des applications thermoélectriques.

1.6. Les applications des alliages de Heusler

Au cours des dernières décennies, les alliages de Heusler ont suscité un intérêt croissant, principalement en raison de leurs propriétés physiques remarquables qui les rendent particulièrement adaptés à de nombreuses applications technologiques. Parmi ces propriétés, le caractère demi-métallique occupe une place centrale et explique en grande partie l'intensification des recherches consacrées à ces matériaux.

Ce comportement demi-métallique a été mis en évidence pour la première fois par de Groot *et al*, en 1983 dans le cas des alliages Half-Heusler. Par la suite, en 2002, Galanakis *et al*, ont montré que certains alliages Full-Heusler présentent également un caractère demi-métallique. Cette particularité électronique confère à ces matériaux un fort potentiel pour des applications en spintronique, notamment comme électrodes dans les jonctions tunnel magnétiques (MTJ) [4].

Des études expérimentales récentes ont confirmé l'intérêt des alliages de Heusler dans ce domaine. L'utilisation de ces matériaux comme électrodes dans des MTJ a permis d'atteindre des valeurs élevées de magnétorésistance tunnel (TMR). Par exemple, Wang *et al*, ont rapporté une valeur de TMR de l'ordre de 330 % pour une électrode à base de Co_2FeAl ,

Tandis qu'Ishikawa *et al*, ont mesuré une TMR d'environ 182 % dans des jonctions utilisant Co_2MnSi avec une barrière de MgO. Bien que ces résultats soient significatifs, ils restent inférieurs aux valeurs prévues théoriquement, ce qui suggère que certains

mécanismes physiques dans les alliages de Heusler ne sont pas encore entièrement élucidés. Cette situation justifie l'intérêt soutenu pour la recherche fondamentale et appliquée sur ces matériaux.

Un autre atout majeur des alliages de Heusler réside dans leur température de Curie élevée, en particulier pour les composés Full-Heusler. Cette propriété est généralement attribuée à un couplage interatomique fort entre les différents éléments constituant l'alliage. Contrairement aux alliages Half-Heusler, les Full-Heusler ne présentent pas de sites vacants dans leur maille cristalline, ce qui favorise une interaction magnétique plus robuste et, par conséquent, des températures de Curie plus élevées. À titre d'exemple, la température de Curie de l'alliage Co_2MnSi est d'environ 985 K, tandis que celle de Co_2FeGa dépasse 1100 K. Comparés à d'autres demi-métaux tels que la magnétite (Fe_3O_4), dont la température de Curie est proche de la température ambiante, les alliages de Heusler offrent une meilleure stabilité thermique, un critère essentiel pour les dispositifs fonctionnant à température élevée [47].

Par ailleurs, il a été prédit théoriquement que certains alliages de Heusler possèdent un faible facteur d'amortissement magnétique, une caractéristique particulièrement recherchée pour les applications à haute fréquence. Liu *et al*, ont montré que le paramètre d'amortissement magnétique de l'alliage Co_2MnSi peut atteindre une valeur aussi faible que $0,6 \times 10^{-4}$.

Ce paramètre est directement lié à la réponse dynamique du matériau et joue un rôle déterminant dans l'efficacité des dispositifs spintroniques. Néanmoins, plusieurs mécanismes responsables de cet amortissement restent encore mal compris, et une meilleure maîtrise de ces phénomènes permettrait d'optimiser davantage les performances de ces matériaux.

Une autre propriété remarquable observée dans certains alliages de Heusler est leur capacité à subir des déformations réversibles sous l'action d'un champ magnétique. Ce phénomène, connu sous le nom de mémoire de forme magnétique se manifeste par une déformation de la maille cristalline lorsque le champ est appliqué, suivie d'un retour à la forme initiale après suppression du champ. L'alliage Ni_2MnGa constitue un exemple emblématique, pouvant présenter des déformations atteignant jusqu'à 9 % sous des champs magnétiques relativement faibles.

Enfin, au-delà des applications spintroniques, les alliages de Heusler sont également étudiés pour leur potentiel dans d'autres domaines technologiques, tels que les dispositifs

thermoélectriques, les cellules photovoltaïques, les matériaux supraconducteurs [48], notamment ceux à base de terres rares, ainsi que les actionneurs magnétiques [49]. L'évolution historique des applications des alliages de Heusler, depuis leur découverte jusqu'à nos jours, témoigne de la richesse de leurs propriétés et de leur importance croissante dans les technologies modernes.

On recapitule les différentes quelques recherches effectuées dans le domaine des applications des alliages heusler en 1905-1983 et 2001 [4].

1905	Matériaux Magnétiques	Cu_2MnAl
1983	Half Métallique Ferromagnétique	NiMnSb
	Magnéto-optique	PtMnSb
	Superconducteur	Pd_2YSN
2001	Magnéto-électronique	Co_2FeSi
	Thermo-électrique	TiNiSn

I.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les bases fondamentales nécessaires à la compréhension du magnétisme et de la spintronique, en mettant en évidence le rôle central du spin électronique dans les propriétés physiques des matériaux et dans les technologies modernes. Après avoir rappelé l'origine microscopique du magnétisme, les principaux types de comportements magnétiques diamagnétisme, paramagnétisme, ferromagnétisme, antiferromagnétisme et ferrimagnétisme ont été définis afin d'établir un cadre conceptuel solide pour l'étude des matériaux magnétiques.

Nous avons ensuite introduit la spintronique, discipline en plein essor fondée sur l'exploitation conjointe de la charge et du spin des électrons. Les mécanismes physiques à l'origine des phénomènes de magnétorésistance géante (GMR) et de magnétorésistance tunnel (TMR) ont été brièvement décrits, illustrant l'impact majeur de la polarisation de spin sur le transport électronique dans les structures multicouches magnétiques. Ces effets constituent aujourd'hui le socle technologique de nombreux dispositifs de stockage et de traitement de l'information, et soulignent l'importance de matériaux capables de générer des courants fortement polarisés en spin.

Dans ce contexte, une attention particulière a été portée aux matériaux demi-métalliques, dont la polarisation de spin quasi totale au niveau de l'énergie de Fermi en fait des candidats idéaux pour les applications spintroniques. Parmi ces matériaux, les alliages de Heusler et demi-Heusler se distinguent par leurs propriétés magnétiques remarquables, telles qu'une forte aimantation, des températures de Curie élevées et une grande flexibilité chimique. Leur structure cristalline, ainsi que leurs multiples domaines d'application, ont été présentés, et la règle de Slater–Pauling a été discutée comme un outil fondamental pour l'analyse et la prédiction des moments magnétiques dans ces systèmes.

Malgré les avancées considérables réalisées au cours des dernières décennies, la compréhension complète des mécanismes gouvernant les propriétés des alliages de Heusler reste inachevée, comme en témoignent les écarts persistants entre les prédictions théoriques et les résultats expérimentaux, notamment dans le cas des couches minces nécessitant un ordre structural élevé pour des performances optimales. Ces défis scientifiques, combinés aux exigences technologiques croissantes de la spintronique telles que l'injection efficace de spin, l'augmentation de la magnétorésistance et le contrôle du transfert de spin justifient l'intérêt soutenu pour l'étude approfondie de ces matériaux.

Ainsi, ce chapitre a permis de situer le cadre général et la motivation de cette thèse. Les alliages de Heusler, en particulier sous leur forme demi-métallique, apparaissent comme des matériaux de choix pour relever les défis actuels de l'électronique de spin. Leur étude détaillée, tant sur le plan fondamental qu'applicatif, constitue le fil conducteur des chapitres suivants de ce manuscrit.

Bibliographie

- [1] R Mansouria (2018).
- [2] C Kittel *Introduction to solid state physics* 8. ed., [repr.] (Hoboken, NJ : Wiley) (20).
- [3] S Haid (AZIZ Zoubir) (2019).
- [4] M Amaria and E A Mohammed (2021).
- [5] Cotton F., Wilkinson G., Murillo C., Bochmann M. - *Advanced Inorganic Chemistry*-John Wiley & Sons (1999) | PDF, <https://www.scribd.com/document/684184510/Cotton-F-Wilkinson-G-Murillo-C-Bochmann-M-Advanced-Inorganic-Chemistry-John-Wiley-Sons-1999> .
- [6] G F Ouarda and E B F Zohra (2021).
- [7] H Ibach and H Lüth *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science* (Berlin, Heidelberg : Springer) (2009).
- [8] K M Amine, E R Habib, and C-E L Abdelaziz (2016).
- [9] D Mokhtari (Université de M'sila) (2019).
- [10] (PDF) Etude des propriétés physiques des HEUSLER de type X_2MnY ($X=Co, Ni$. $Y=Sn, Al, Ge$) par la méthode FP-LMTO,

- https://www.researchgate.net/publication/317234631_Etude_des_proprietes_physiques_des_HEUSLER_de_type_X2MnYXCo_Ni_YSn_Al_Ge_par_la_methode_FP-LMTO .
- [11] N Alhelou *thesis* (Université de Lille (2018-2021)) (2018).
- [12] Ashcroft, N.W. and Mermin, N.D. (1976) Solid State Physics. Saunders College, Philadelphia, 116, 217. - References - Scientific Research Publishing, <https://www.scirp.org/reference/referencespapers?referenceid=1476522> .
- [13] M Matougui (2019).
- [14] Y Bouldiab (l'Université de Mostaganem) (2023).
- [15] E M Hichem, E R Djamel, and C-E S Mohamed (2015).
- [16] A Abada, K Amara, S Hiadsi, and B Amrani *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 388 59 (2015).
- [17] G Slimane, E M Dalila, and C-E B Omar (2021).
- [18] K Elphick, W Frost, M Samiepour, T Kubota, K Takanashi, H Sukegawa, S Mitani, and A Hirohata *Science and Technology of Advanced Materials* 22 235 (2021).
- [19] H Zenasni (2014).
- [20] Kashir, A., Jeong, H.-W., Jung, W., Jeong, Y. H., & Lee, G.-H. (2019). Strain-induced increase of dielectric constant in EuO thin film. arXiv:1905.11051.
- [21] White, J. S., Bator, M., Hu, Y., Luetkens, H., Stahn, J., Capelli, S., Das, S., Döbeli, M., Lippert, Th., Malik, V. K., Martynczuk, J., Wokaun, A., Kenzelmann, M., Niedermayer, Ch., & Schneider, C. W. (2013). Strain-induced ferromagnetism in antiferromagnetic LuMnO₃ thin films. *Physical Review Letters*, 111, 037201.
- [22] Choi, E.-M., Kleibeuker, J. E., & MacManus-Driscoll, J. L. (2017). Strain-tuned enhancement of ferromagnetic TC to 176 K in Sm-doped BiMnO₃ thin films and determination of magnetic phase diagram. *Scientific Reports*, 7, 43799.
- [23] Zhang, C., Gu, Y., Wang, L., Huang, L.-L., Fu, Y., Liu, C., Wang, S., Su, H., Mei, J.-W., Zou, X., & Dai, J.-F. (2021). Pressure-enhanced ferromagnetism in layered CrSiTe₃ flakes. *Nano Letters*, 21(19), 7946–7952.
- [24] Ohno, H., Shen, A., Matsukura, F., Oiwa, A., Endo, A., Katsumoto, S., & Iye, Y. (1996). (Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs. *Applied Physics Letters*, 69, 363–365.
- [25] Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F., Cibert, J., & Ferrand, D. (2000). Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, 287, 1019–1022.
- [26] Lee, Y. F., Wu, F., Narayan, J., & Schwartz, J. (2014). Oxygen vacancy enhanced room-temperature ferromagnetism in Sr₃SnO/c-YSZ/Si(001) heterostructures. *MRS Communications*, 4(1), 7–13.
- [27] Wurmehl, S., Fecher, G. H., Kandpal, H. C., Ksenofontov, V., Felser, C., Lin, H.-J., & Morais, J. (2006). Investigation of Co₂FeSi: The Heusler compound with highest Curie temperature and magnetic moment. *Applied Physics Letters*, 88, 032503.
- [28] Jourdan, M., Minár, J., Braun, J., Kronenberg, A., Chadov, S., Balke, B., Gloskovskii, A., Kolbe, M., Elmers, H. J., Schönhense, G., Ebert, H., Felser, C., & Kläui, M. (2014). Direct

observation of half-metallicity in the Heusler compound Co_2MnSi . *Nature Communications*, 5, 3974.

- [29] Sato, K., Naka, T., Taguchi, M., Nakane, T., Ishikawa, F., Yamada, Y., Takaesu, Y., Nakama, T., de Visser, A., & Matsushita, A. (2011). Weak itinerant ferromagnetism in Heusler-type $\text{Fe}_2\text{VAlO}_{0.95}$. arXiv:1011.5704.
- [30] G H Fecher, H C Kandpal, S Wurmehl, C Felser, and G Schönhense *J. Appl. Phys.* 99 08J106 (2006).
- [31] M I Katsnelson, V Yu Irkhin, L Chioncel, A I Lichtenstein, and R A de Groot *Rev. Mod. Phys.* 80 315 (2008).
- [32] T Ishikawa, T Marukame, K Matsuda, T Uemura, M Arita, and M Yamamoto *Journal of Applied Physics* 99 08J110 (2006).
- [33] S Hakamata, T Ishikawa, T Marukame, K-I Matsuda, T Uemura, M Arita, and M Yamamoto *Journal of Applied Physics* 101 09J513 (2007).
- [34] W H Wang, M Przybylski, W Kuch, L I Chelaru, J Wang, Y F Lu, J Barthel, H L Meyerheim, and J Kirschner *Phys. Rev. B* 71 144416 (2005).
- [35] J-P Wüstenberg, R Fetzner, M Aeschlimann, M Cinchetti, J Minár, J Braun, H Ebert, T Ishikawa, T Uemura, and M Yamamoto *Phys. Rev. B* 85 064407 (2012).
- [36] M Jourdan, J Minár, J Braun, A Kronenberg, S Chadov, B Balke, A Gloskovskii, M Kolbe, H J Elmers, G Schönhense, H Ebert, C Felser, and M Kläui *Nature Communications* 5 3974 (2014).
- [37] S. Das Sarma, "Spintronics," American Science, Vol. 89, 2001, pp. 516. - References - Scientific Research Publishing, <https://www.scirp.org/reference/referencespapers?referenceid=264633>.
- [28] G J Snyder and E S Toberer *Nature Materials* 7 105 (2008).
- [39] F J DiSalvo *Science* 285 703 (1999).
- [40] N Massonnet *Theses* (Université de Grenoble) (2014).
- [41] T T X Vo *thesis* (Paris 11) (2015).
- [42] S Yousuf and D C Gupta *Materials Science and Engineering: B* 221 73 (2017).
- [43] T M Bhat and D C Gupta *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 435 173 (2017).
- [44] F G Aliev, V V Kozyrkov, V V Moshchalkov, R V Scola, and K Durczewski *Zeitschrift Für Physik B Condensed Matter* 80 353 (1990).
- [45] Y Xia, S Bhattacharya, V Ponnambalam, A L Pope, S J Poon, and T M Tritt *J. Appl. Phys.* 88 1952 (2000).
- [46] S R Culp, J W Simonson, S J Poon, V Ponnambalam, J Edwards, and T M Tritt *Appl. Phys. Lett.* 93 022105 (2008).
- [47] K Schwarz, C Ambrosch-Draxl, and P Blaha *Phys. Rev. B* 42 2051 (1990).
- [48] J Winterlik, G H Fecher, and C Felser *Solid State Communications* 145 475 (2008).
- [49] A. Ayuela, J. Enkovaara, K. Ullakko and R. M. Nieminen, "Structural Properties of Magnetic Heusler Alloys," *Journal of Physics Condensed Matter*, Vol. 11, No. 8, 1999, pp. 2017-2026. - References - Scientific Research Publishing, <https://www.scirp.org/reference/referencespapers?referenceid=46954>.

Chapitre II

Méthode de Calcul

II.1. Introduction.....	56
II.2. Résolution de l'équation de Schrödinger à N électrons.....	56
II.3. Mise en œuvre des approximations.....	58
II.4. Approximation de Born-Oppenheimer	58
II.5. Approximation de Hartree (les électrons libres).....	60
II.6. Approximation de Hartree-Fock (<i>Spin-orbitales</i>)	61
II.7. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	62
II.8. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	62
II.8.1. Le premier théorème	62
II.8.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	63
II.9. Les Equations de Kohn et Sham	65
II.10. Résolution des équations de Kohn et Sham.....	66
II.11. Types de la fonctionnelle d'énergie d'échange corrélation (Les approximations DFT) :	68
II.11.1. Approximation de la Densité locale (LDA : <i>Local Density Approximation</i>).....	68
II.11.2. Approximation du Gradient généralisé (GGA)	69
II.11.3. Les approximations LDA et GGA avec polarisation du spin.....	70
II.11.4. Approximations avec la correction de d'Hubbard (DFT+U)	70
II.11.5. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)	71
II.11.6. Méthodes des ondes planes linéarisées.....	73
II.11.6.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	74
II.11.6.2. Le principe de la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)	76
II.11.6.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	77
II.11.6.3.1. Concept de la méthode FP-LAPW	77
II.11.6.3.2. Développement en orbitales locale LAPW+LO.....	77
II.11.6.3.2.1. : Le développement en orbitale locale (lo)	77
II.11.6.3.2.2. La méthode L/APW+lo.....	78
II.12. Description et utilisations du WIEN2k.....	79
II.12.1. Introduire les paramètres essentiels.....	79

II.12.2. Initialisation	80
II.12.3. Calculer le cycle auto-cohérent.....	81
II.12.4. Détermination des propriétés :	83
Conclusion	83
Bibliographies.....	84

II.1. Introduction

L'étude théorique des propriétés électroniques et magnétiques des matériaux solides repose sur une description quantique rigoureuse des interactions entre électrons et noyaux. Cette description est formellement gouvernée par l'équation de Schrödinger, dont la résolution exacte demeure impossible pour les systèmes multi-électroniques réels en raison de leur nature à N corps. Le recours à des méthodes de calcul approchées, fondées sur des principes physiques bien établis, s'impose ainsi comme une nécessité pour accéder aux propriétés microscopiques des matériaux.

Parmi les approches développées en physique du solide, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) constitue aujourd'hui le cadre théorique le plus largement utilisé pour l'étude des systèmes électroniques complexes. En remplaçant la fonction d'onde multi-électronique par la densité électronique comme variable fondamentale, la DFT permet une description fiable de l'état fondamental des solides, tout en maintenant un coût numérique compatible avec l'étude de matériaux cristallins complexes.

Dans ce chapitre, nous présentons les fondements théoriques des méthodes de calcul utilisées dans ce travail. Après avoir rappelé les principales approximations menant à la formulation de la DFT, nous exposons le formalisme de Kohn-Sham ainsi que les différentes approximations de l'énergie d'échange-corrélation employées. Une attention particulière est accordée à la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), implémentée dans le code WIEN2k, qui constitue l'outil principal des calculs réalisés dans cette thèse. Ce cadre méthodologique fournit la base nécessaire à l'analyse des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages étudiés dans les chapitres suivants.

II.2. Résolution de l'équation de Schrödinger à N électrons

Le point de départ de l'étude théorique des propriétés électroniques d'un matériau repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps [1], proposée par Erwin Schrödinger en 1926. Cette équation fondamentale de la mécanique quantique décrit l'évolution temporelle d'une particule massive non relativiste et joue un rôle analogue à celui de la relation fondamentale de la dynamique en mécanique classique [2].

Pour un système quantique constitué de N électrons, une description complète nécessite la détermination de la fonction d'onde Ψ correspondante. Celle-ci peut être obtenue à partir de l'équation de Schrödinger, qui régit le mouvement des électrons

et des noyaux [3]. Dans ce cadre, l'état du système est entièrement décrit par la fonction d'onde Ψ , solution de l'équation de Schrödinger stationnaire [2] :

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

Cette équation permet de déterminer les valeurs propres ainsi que les vecteurs propres qui leur sont associés. Les différents termes qui la composent sont définis comme suit [3] :

$\hat{H}$: L'opérateur Hamiltonien du système étudié

ψ : Fonction propre du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et qui contient toute l'information du système.

E : Energie totale ; elle s'obtient en appliquant l'hamiltonien $\hat{H}$ sur la fonction d'onde ψ .

L'Hamiltonien exact d'un cristal non relativiste résulte de la présence des forces d'interactions électrostatiques entre les particules du système répulsions ou attractions selon la nature de leurs charges (noyaux et électrons). Il s'écrit comme suit [4,5] :

$$\hat{H} = \mathbf{T}_n + \mathbf{T}_e + \mathbf{U}_{e-n} + \mathbf{U}_{e-e} + \mathbf{U}_{n-n} \quad (\text{II. 2})$$

Où chaque terme est défini sous la forme suivante :

- Energie cinétique des noyaux : $\mathbf{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{Na} \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_i}$ (II. 3)

- Energie cinétique des électrons : $\mathbf{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e}$ (II. 4)

- Energie d'attraction électrons- noyaux : $\mathbf{U}_{e-n} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}$ (II. 5)

- Energie de répulsion électrons- électrons : $\mathbf{U}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ (II. 6)

- Energie de répulsion noyaux - noyaux : $\mathbf{U}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$ (II. 7)

Avec :

$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$: charge de l'électron.

$m_e = 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$: Masse de l'électron.

M_i : Masse de noyau.

r_i, r_j : définissent les positions des électrons.

R_i, R_j : Définissent les positions des noyaux Z .

Z_i, Z_j : Nombres atomiques des noyaux.

∇ : L'opérateur gradient de la particule.

Donc, L'hamiltonien exact du cristal s'écrit [5] :

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

Il est possible de résoudre l'équation de Schrödinger pour des systèmes simples à deux corps (comme l'atome d'hydrogène ou l'oscillateur harmonique) et d'en étudier certaines propriétés. En revanche, pour les atomes poly-électroniques ou les systèmes à plusieurs corps, l'équation devient beaucoup plus complexe et ne possède pas de solutions exactes et définies. On a donc recours à plusieurs approximations afin de déterminer une solution approchée de l'équation de Schrödinger pour un système de particules en interaction [3,4].

II.3. Mise en œuvre 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 [6]. Afin de contourner la difficulté liée à la résolution directe de l'équation de Schrödinger, due à la complexité de l'Hamiltonien d'un système à plusieurs corps, certaines simplifications deviennent indispensables. Dans cette optique, nous présentons ci-après les trois niveaux conceptuels qui conduisent progressivement à la formulation et à l'application de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : *Density Functional Theory*) [5] :

- **Premier niveau : l'approximation de Born–Oppenheimer**, couramment adoptée pour traiter le problème multi-corps en séparant le mouvement des électrons de celui des noyaux.
- **Deuxième niveau : l'approximation de Hartree-Fock ou le formalisme de la DFT**, qui fournit différentes approches pour résoudre l'équation de Schrödinger résultante de l'approximation de Born–Oppenheimer.
- **Troisième niveau : l'introduction d'un second type d'approximation**, nécessaire pour résoudre les équations obtenues au deuxième niveau, en tenant compte des interactions électroniques résiduelles et des effets d'échange-corrélation.

II.4. Approximation de Born-Oppenheimer

Selon l'approximation de Born et Oppenheimer (Max Born (1882-1970) et *Robert Oppenheimer* (1904-1967), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparée est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de *Schrödinger*. L'approximation est basée sur approximation adiabatique

connu sous le nom « approximation adiabatique de BO. Le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons et donc plus lents, les noyaux sont fixe, de ce fait l'énergie cinétique des noyaux disparaît ($T_n = 0$) et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient constante ($U_{n-n} = Cste$) [5] :

Alors à partir de la relation (II. 2) On définit le nouvelle Hamiltonien nommé l'Hamiltonien électronique, comme suit [5] :

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II.9})$$

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2_{\vec{r}_i}}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II. 10})$$

Donc, l'équation de Schrödinger se résumera à :

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II. 11})$$

Deux approches majeures sont alors généralement envisagées [5] :

Cette double simplification de Born-Oppenheimer permet de réduire de manière significative le degré de complexité inhérente à la résolution de l'équation de Schrödinger (II.1). Mais il reste encore impossible à cause de l'existence du terme d'interaction électron-électron. Cette difficulté oblige à passer au deuxième niveau d'approximation pour résoudre ce problème. Ces approximations ont localité généralement [5] :

- **Soit sur les fonctions d'ondes** : la méthode d'Hartree-Fock où le problème de résolution se réduit à celui du comportement des électrons, qui fonctionne bien pour les molécules et les atomes, mais moins précise pour les états solides.
- **Soit sur l'Hamiltonien** : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dans lequel elle est bien adaptée pour le cas des solides.

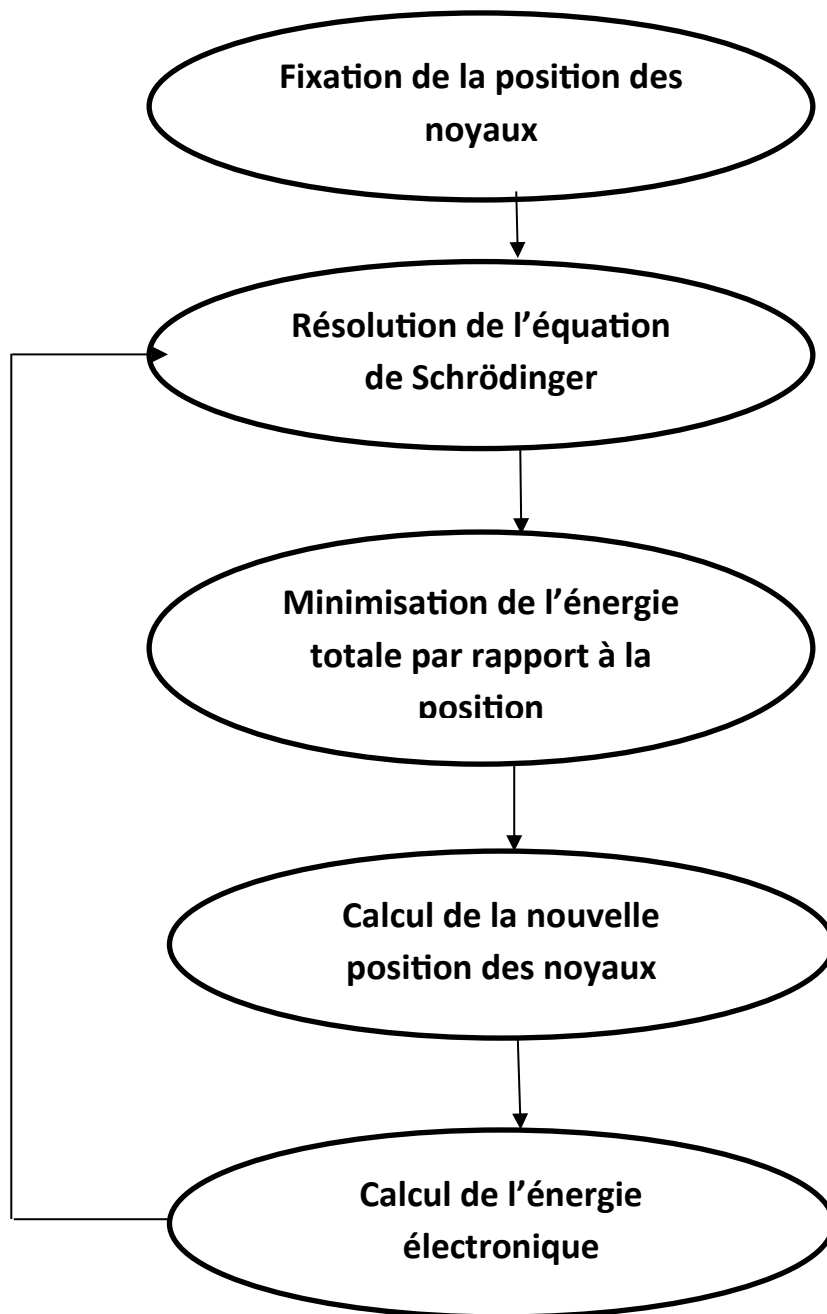


Figure II. 1 : Mise en œuvre d’algorithmique de l’approximation de Born-Oppenheimer.

II.5. Approximation de Hartree (les électrons libres)

La première approximation non perturbative permettant de résoudre de manière approchée l’équation électronique de Schrödinger (11) a été introduite en 1928 par *Hartree*. Dans cette approche, les électrons sont considérés comme indépendants chacun évolue dans le champ moyen créé par l’ensemble des autres. Ainsi, le problème complexe de l’interaction paire électron–électron est remplacé par un problème à une particule plongée dans un potentiel électrostatique moyen, issu de la distribution de charge des autres électrons.

Par conséquent, la fonction d'onde électronique totale ψ_e d'un système à N électrons est approximée par un produit de N fonctions d'onde mono-électroniques ψ_i . La fonction obtenue est appelée fonction d'onde de Hartree, notée ψ_H , et elle s'écrit [4,5] :

$$(\vec{r}) = \prod_{i=1}^{n..} \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II. 12})$$

Cependant, dans ce cadre, la description du système électronique reste incomplète, le spin des électrons ainsi que le principe d'exclusion de Pauli ne sont pas pris en compte. Pour cette raison, il devient nécessaire d'introduire une nouvelle approximation afin de mieux représenter ces effets fondamentaux.

II.6. Approximation de Hartree-Fock (*Spin-orbitales*)

L'approximation de « Hartree-Fock » a été introduite pour prendre en compte la corrélation entre les mouvements électroniques [6] (le spin des électrons) pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans cette approximation, la fonction d'onde est calculée par le déterminant de Slater construit sur la base des fonctions d'onde de chaque électron pour satisfaire le principe de Pauli. Sa forme est donnée par la relation (II.13) [4].

Il est possible, dans ce cas, d'évaluer la meilleure fonction d'onde, pour un tel système en minimisant l'énergie à l'aide du principe variationnel [5].

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_n) & \psi_2(\vec{r}_n) & \dots & \psi_N(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 13})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{n_e!}}$ Le facteur de normalisation.

$\psi_i(\vec{r}_i)$: La fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons, nommée la spin-orbitale.

L'approximation Hartree-Fock ne permet pas d'obtenir l'énergie exacte du système réel [5], car elle part du principe qu'un électron donné subit l'influence moyenne des électrons qui l'entourent. Bien que cette méthode donne de bons résultats en physique moléculaire, elle est principalement adaptée aux petits systèmes avec peu d'électrons, comme les petites molécules.

En revanche pour les systèmes plus complexes, tels que les solides, elle est difficile à appliquer [4]. Ces limitations ont été partiellement surmontées grâce à la théorie

de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui offre un cadre plus efficace pour décrire les systèmes électroniques complexes [5].

II.7. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) consiste à décrire un système électronique à partir de sa densité électronique, et non de la fonction d'onde. [7,8] Elle est issue de la physique du solide, où l'objectif principal était de déterminer les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels, en se basant uniquement sur la densité électronique.

Les premières idées remontent à 1927, grâce aux travaux de *Llewellyn Thomas* et *Enrico Fermi* [9,10]. Dans leur modèle, appelé *Thomas–Fermi*, le système est assimilé à un gaz homogène et l'énergie cinétique est exprimée comme une fonctionnelle de la densité. Cependant, ce modèle négligeait les interactions électron-électron, notamment les effets d'échange et de corrélation.

En 1930, Dirac [11] corrige cette lacune en introduisant l'approximation locale d'échange, donnant naissance au modèle de *Thomas–Fermi–Dirac*. Néanmoins, ce modèle restait limité et manquait de précision.

En 1951, *Slater* propose le modèle *Hartree–Fock–Slater* [12], une amélioration fondée sur l'étude d'un gaz uniforme avec un potentiel local. Ce modèle a été largement utilisé en physique du solide, mais ne permettait toujours pas une description exacte.

La DFT moderne prend véritablement forme en 1964, lorsque *Hohenberg* et *Kohn* démontrent deux théorèmes fondamentaux [13], établissant la densité électronique comme variable centrale pour décrire l'état fondamental. Initialement conçue pour les systèmes de l'état solide, la DFT s'est ensuite étendue à la chimie pour de nombreuses applications [14]. Finalement, l'approche *Kohn–Sham* proposée en 1965 [15] fournit un cadre pratique pour appliquer les théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn*, en introduisant un système auxiliaire d'électrons non interactifs permettant de déterminer la densité réelle du système [5].

II.8. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

II.8.1. Le premier théorème

Hohenberg et *Kohn* ont démontré qu'il existe une correspondance bijective entre le potentiel extérieur V_{ext} et la densité électronique $\rho(r)$. Cela implique que V_{ext} peut être exprimé comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental.

Par conséquent, l'énergie totale de l'état fondamental E devient une fonctionnelle universelle et unique de la densité électronique $\rho(r)$, telle que [5] :

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

Où :

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + U_{e-e}[\rho(r)] + U_{n-e}[\rho(r)] \quad (\text{II. 15})$$

$U_{n-e}[\rho(r)]$ Représente l'interaction entre les noyaux et les électrons. Les termes indépendants système sont regroupés dans la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, notée (F_{HK}), définie comme suit [5] :

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + U_{e-e}[\rho(r)] \quad (\text{II. 16})$$

Donc, la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(r)]$ se compose de deux termes, le premier purement cinétique, et l'autre comprenant la fonctionnelle de l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons.

Ainsi, la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(r)]$ se décompose en deux contributions :

- Un terme purement cinétique associé au mouvement des électrons,
- Un terme représentant l'énergie potentielle d'interaction électron-électron.

En revanche :

$$U_{n-e}[\rho(r)] = \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3r \quad (\text{II. 17})$$

Par conséquence :

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3r \quad (\text{II. 18})$$

Le calcul de l'énergie cinétique du système à l'état fondamental, pour un potentiel externe donné, fait appel au principe variationnel sur lequel repose le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

II.8.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Nous savons qu'à partir de la densité électronique de l'état fondamental, il est possible de décrire toutes les propriétés du système. Cependant, une question essentielle se pose, comment déterminer si une densité donnée correspond réellement à celle de l'état fondamental ?

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn (F_{HK}) est universelle, c'est-à-dire identique pour tout système à plusieurs électrons. Pour un potentiel externe particulier $V_{ext}(r)$, la fonctionnelle d'énergie $E[\rho(r)]$ atteint son minimum lorsque la densité ρ utilisée est exactement celle de l'état fondamental $\rho_0(r)$. La valeur minimale obtenue, notée E_0 , représente l'énergie de cet état [5] :

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E[\rho_0(r)] \quad (\text{II.19})$$

Le terme $F_{HK}[\rho(r)]$, donné par l'équation (II.16), regroupe l'énergie cinétique et l'énergie potentielle d'interaction électron-électron ($T_e\rho(r)$ et $U_{e-e}\rho(r)$). Cependant, cette fonctionnelle reste inconnue. Dans ce contexte, Kohn et Sham ont proposé une nouvelle décomposition de la fonctionnelle $F[\rho(r)]$ donnée par [5] :

$$F[\rho(r)] = T_{gaz}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.20})$$

Avec :

- T_{gaz} est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons non interactifs de densité ρ
- E_H est l'énergie coulombienne d'Hartree.
- E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, qui inclut toutes les contributions quantiques à N-corps et constitue également une fonctionnelle de la densité électronique. Ce dernier terme n'apparaît pas dans l'approximation de Hartree.

En égalité entre les équations (II.16) et (II.20) :

$$T_e[\rho(r)] + U_{e-e}[\rho(r)] = T_{gaz}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.21})$$

On trouve (II.22) :

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

Le problème initial qui comportait deux inconnues majeures est remplacé par un problème à une seule inconnue : la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} . Cette avancée offre un cadre théorique solide permettant de résoudre l'équation de Schrödinger en utilisant la densité électronique $\rho(r)$ comme variable fondamentale.

II.9. Les Equations de Kohn et Sham

Nous disposons désormais d'une méthode formelle pour déterminer l'énergie de l'état fondamental du système initial. Toutefois, en pratique, il reste nécessaire de résoudre un véritable système de N corps en interaction, ce qui demeure extrêmement complexe.

En 1965, W. Kohn et L. Sham [7] ont proposé une approche décisive : l'introduction d'un système auxiliaire fictif constitué de N électrons sans interaction, évoluant dans un potentiel effectif V_{eff} . Ce système auxiliaire est construit de manière à reproduire exactement la densité électronique du système réel, dans lequel les N électrons interagissent entre eux au sein d'un potentiel extérieur V_{ext} .

Cette idée permet de réécrire le problème initial sous la forme d'un ensemble de trois équations interdépendantes, connues sous le nom d'équations de Kohn–Sham :

La première : La première équation fournit la définition du potentiel effectif dans lequel évoluent les électrons :

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{ext} + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II. 23})$$

Avec :

Le potentiel de Hartree des électrons.

$$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{II. 24})$$

Le potentiel d'échange-corrélation. $V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II. 25})$

La seconde : équation utilise le potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques, afin d'obtenir les fonctions d'onde à une seule particule (φ_i) :

$$V_{eff}(r) \rightarrow \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II. 26})$$

Où ε_i et $\varphi_i(r)$ représentent respectivement l'énergie de l'orbitale de *Kohn–Sham* et la fonction d'onde mono-électronique associée.

La troisième équation précise comment obtenir la densité électronique à partir des N fonctions d'onde mono-électroniques φ_i :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II. 27})$$

Le formalisme de Kohn et Sham constitue un outil pratique et efficace pour résoudre une équation faisant intervenir des fonctions d'onde mono-électroniques. En effet, l'équation **(II.26)** peut être interprétée comme une équation de Schrödinger mono-électronique dans laquelle le potentiel extérieur est remplacé par le potentiel effectif défini dans l'équation **(II.23)**. Les fonctions d'onde $\varphi_i(r)$ obtenues peuvent ensuite être utilisées pour calculer la densité électronique du système.

II.10. Résolution des équations de Kohn et Sham

Déterminer l'état fondamental du système revient à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations de Kohn–Sham **(II.26)**. La résolution s'effectue de façon itérative : à partir d'une densité électronique initiale, on calcule le potentiel effectif $V_{\text{eff}}(r)$ à l'aide de l'équation **(II.25)**. Ce potentiel permet ensuite de résoudre l'équation différentielle **(II.26)** afin d'obtenir les fonctions d'onde ϕ_i . À partir de ces dernières, une nouvelle densité électronique est déterminée à l'aide de l'équation **(II.27)**, ce qui conduit à un nouveau potentiel $V_{\text{eff}}(r)$.

Ce cycle est répété jusqu'à ce que les quantités (densité, énergie totale, potentiel, etc.) convergent vers des valeurs stables. On peut représenter le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham par le schéma suivant **[3]** :

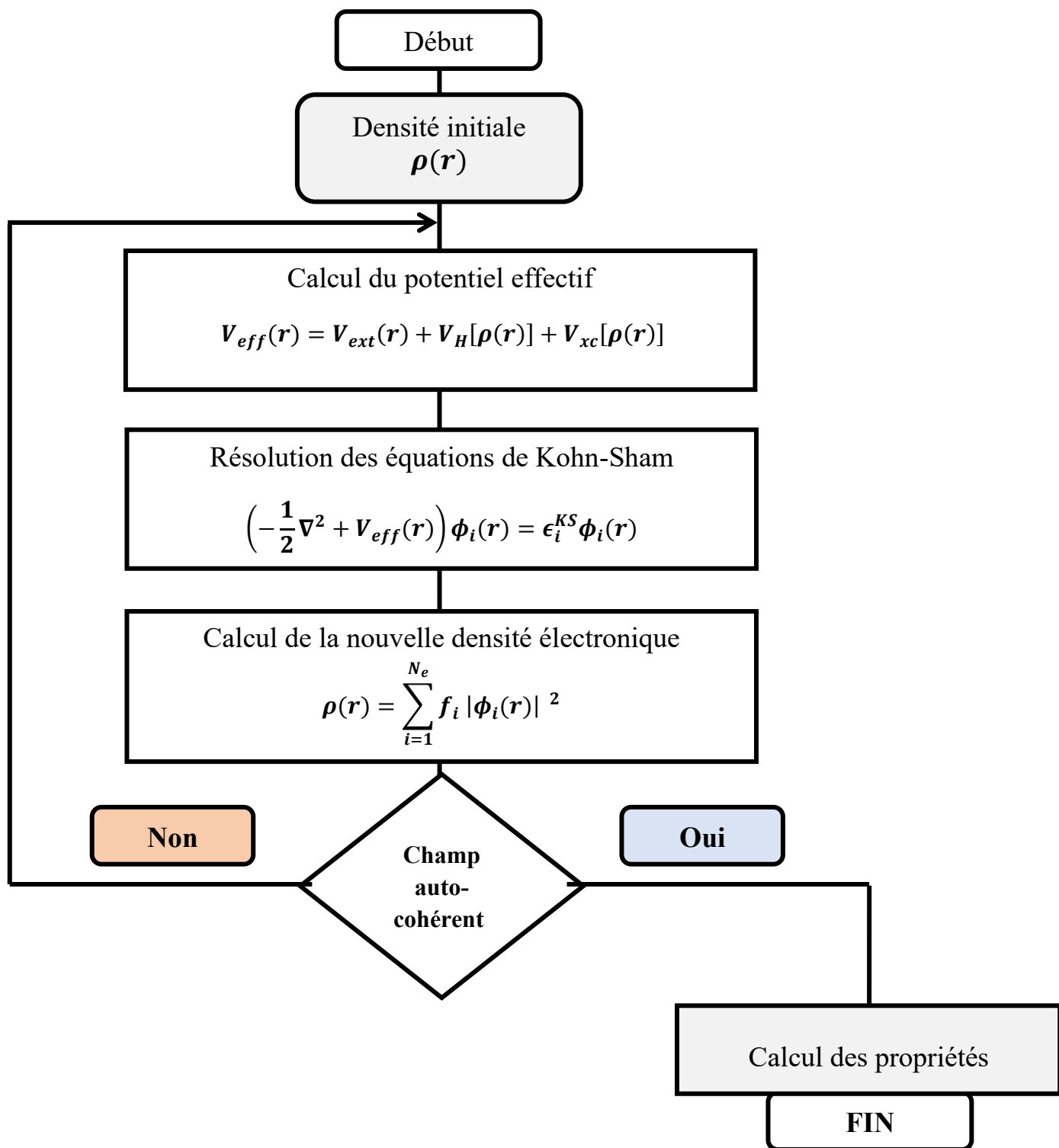


Figure II. 2 : Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les équations de Kohn Sham

Avec la résolution des équations de Kohn et Sham, tous les termes de l'énergie, ainsi que leurs potentiels associés, peuvent être évalués, à l'exception du terme d'échange-corrélation, qui demeure inconnu. Il est donc nécessaire de recourir à des approximations pour l'estimer.

II.11. Les Différents types de la fonctionnelle d'énergie d'échange corrélacion des équations de Kohn-Sham (Les approximations utilisées en DFT) :

Le schéma de Kohn–Sham, présenté précédemment, est formellement exact, à l'exception du terme correspondant à la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation, dont l'expression analytique exacte demeure inconnue. Il est donc indispensable d'introduire des approximations pour ce terme afin de rendre la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) exploitable en pratique.

Dans ce contexte, plusieurs approximations standards ont été développées et largement utilisées, parmi lesquelles figurent l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA), ainsi que des méthodes incluant des corrections de type Hubbard (DFT+U).

Quelle que soit l'approximation adoptée, les électrons de cœur et les électrons de valence sont traités de manière distincte. L'équation de Schrödinger est explicitement résolue pour les électrons de valence, tandis que les électrons de cœur sont soit décrits par un calcul atomique indépendant, soit intégrés sous la forme d'un potentiel effectif.

II.11.1. Approximation de la Densité locale (LDA : *Local Density Approximation*)

L'approximation de la densité locale (LDA), proposée par Kohn et Sham en 1965, [16] repose sur l'hypothèse selon laquelle l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système réel, a priori inhomogène, $\varepsilon_{xc}(\rho)$ soit égale à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz homogène de même densité $\rho(r)$, $E_{xc}^{\text{hom}}[\rho]$, alors l'énergie totale d'échange-corrélation du gaz réel est donnée par [5,6]:

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[n] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho) dr \quad (\text{II.28})$$

Cette énergie peut être décomposée en une contribution d'échange et une contribution de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c \quad (\text{II.29})$$

Où

- $\varepsilon_x(\rho)$: énergie échange,
- ε_c : énergie de corrélation.

La partie échange est donnée par la formule de Dirac pour le gaz d'électrons homogène :

$$E_{xc}^{\text{LDA}} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.30})$$

La contribution de corrélation, plus complexe, est évaluée à l'aide de différentes paramétrisations issues de calculs de Monte Carlo quantique.

Bien que la LDA fournisse de bons résultats pour les systèmes où la densité électronique est relativement uniforme tels que les métaux elle présente certaines limitations notables [6] :

- la largeur de la bande interdite des semi-conducteurs et des isolants est généralement sous-estimée
- les systèmes présentant des liaisons covalentes fortes montrent des énergies de cohésion surestimées et des paramètres de réseau sous-estimés
- les systèmes magnétiques et les systèmes fortement corrélés sont mal décrits
- les interactions de Van der Waals ne sont pas correctement prises en compte.

II.11.2. Approximation du Gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) constitue une amélioration de la LDA en tenant compte non seulement de la densité électronique locale $\rho(r)$, mais également de la manière dont cette densité varie dans l'espace (son gradient spatial) $\nabla\rho(r)$ [17].

Dans cette approche, l'énergie d'échange-corrélation s'exprime sous la forme générale :

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (\text{II.31})$$

Plusieurs fonctionnelles GGA ont été proposées, parmi lesquelles les plus couramment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91) et par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [17,18].

Dans de nombreux cas, la GGA fournit des résultats plus précis que la LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes d'équilibre et les modules d'incompressibilité. Toutefois, malgré ces améliorations, certaines limitations persistent les bandes interdites des semi-conducteurs et des isolants restent largement sous-estimées, et les systèmes fortement corrélés, en particulier ceux impliquant des orbitales d ou f étroites, ne sont pas correctement décrits par ces approximations standards.

II.11.3. Les approximations LDA et GGA avec polarisation du spin

Dans les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin : $\rho_{\uparrow}$ est différente de $\rho_{\downarrow}$. L'énergie d'échange et de corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non [8,9,14] :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int [\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] \epsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.32})$$

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

$\rho_{\uparrow}$ et $\rho_{\downarrow}$ représentent respectivement les densités électroniques de spin majoritaire et de spin minoritaire.

II.11.4. Approximations avec la correction de d'Hubbard (DFT+U)

Pour les systèmes fortement corrélés, contiennent généralement des métaux de transition ou des terres rares avec des orbitales d ou f, partiellement remplis, Il est bien connu que la DFT au sein du LDA ou du GGA ne parvient pas à décrire les propriétés des états excités de ces derniers [6,19]. Donc pour améliorer les résultats, une tentative a été proposée par Dudarev et al [20].

L'idée fondamentale consiste à rapprocher le système magnétique itinérant d'un système plus localisé (type Hubbard) en considérant les électrons d comme plutôt localisés, donc que les corrélations électroniques sont plus importantes pour être traitées avec les approximations LSDA, GGA [4]. Un terme additionnel au potentiel LSDA (respectivement GGA) pour chacune des orbitales d et f est ajouté en usant un paramètre adaptable qui est l'interaction de Coulomb U, afin d'obtenir le bon gap.

La formulation DFT+U de Dudarev considère les paramètres (U et J) du modèle de Hubbard de façon combinée au travers d'un terme effectif et globale ($U_{\text{eff}} = U - J$). L'ajout de cette correction à la DFT standard revient essentiellement à réduire le potentiel

mono électronique local des orbitales concernées. Cette modification entraîne une localisation plus marquée des orbitales de type d ou f , ce qui influence directement les configurations de spin des métaux de transition ou des éléments f . Ainsi, l'approche DFT+U s'impose aujourd'hui comme un outil indispensable pour analyser la structure électronique des solides périodiques contenant des métaux de transition d (ou des éléments f), tout en étant plus performante numériquement que les méthodes hybrides DFT/HF [21].

DFT+U introduit une correction d'énergie au fonctionnel standard DFT donnée par [4] :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + E_{Hub} - E_{dc} \quad (II.34)$$

Avec :

E^{DFT} : La contribution en énergie de la DFT (LSDA ou GGA),

E_{Hub} : Une correction de l'énergie d'interaction électron-électron

E_{dc} : Un terme de double comptage qui corrige les contributions à l'énergie totale incluses à la fois dans E^{DFT} et E_{Hub} .

L'évaluation de l'énergie avec (II.32) nécessite des expressions pour E_{Hub} et E_{dc} .

De nombreuses formules ont été proposées :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + \sum_{l,l,m,\sigma} \frac{(U_{ll} - J_{ll})}{2} (n_{llm\sigma} - n_{llm\sigma}^2) \quad (II.35)$$

Où :

$n_{llm\sigma}$: Les nombres d'occupation des orbitales de Kohn-Sham tel que le nombre total d'électrons pour un moment angulaire et un spin donné qui sont localisées sur l est présenté par :

$$N_{ll\sigma} = \sum_m n_{llm\sigma} \quad (II.36)$$

Le paramètre U_{ll} décrit le surcoût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur le site l , tandis que J_{ll} correspond à une énergie d'échange.

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n) \quad (II.37)$$

II.11.5. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)

Les approches les plus couramment employées (LDA, LSDA, GGA et DFT+U) ne parviennent pas à reproduire avec exactitude l'énergie de gap des semi-conducteurs et des isolants, puisqu'elles ont tendance à en sous-estimer la valeur de cette énergie. Pour remédier à cette limitation, *Becke* et *Johnson* ont introduit en 2006 [22] une nouvelle

version du potentiel d'échange (BJ). Celui-ci a ensuite été ajusté et publié par *Tran et Blaha* en 2009 [22]. Il s'agit du potentiel de Becke et Johnson modifié, mBJ (*modified Becke-Johnson potential*), qui offre une meilleure précision dans le calcul des énergies de gap des solides. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha est exprimé sous la forme suivante [5,24] :

$$V_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(\mathbf{r}) = cV_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad (\text{II. 38})$$

Où :

$$\text{Est la densité des électrons.} \quad \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\phi_{i,\sigma}(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II. 39})$$

$$\text{La densité de l'énergie cinétique.} \quad t_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \phi_{i,\sigma}^*(\mathbf{r}) \nabla \phi_{i,\sigma}(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 40})$$

Le paramètre c est donné par la relation suivante :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r}')|}{\rho(\mathbf{r}')} d^3 \mathbf{r}' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II. 41})$$

Avec :

V_{cell} : Le volume de la maille élémentaire,

α et β sont deux paramètres indépendants ($\alpha = -0.012$, $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$). Ces deux paramètres sont déterminés en se référant aux mesures expérimentales.

Et $V_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r})$ dans l'équation (I.38) est le potentiel de Becke-Roussel (BR) qui a été établi pour simuler le potentiel coulombien résultant du trou d'échange, donné par l'équation suivante :

$$V_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{b_{\sigma}(\mathbf{r})} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(\mathbf{r}) e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})} \right) \quad (\text{II. 42})$$

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

$$b_{\sigma}(\mathbf{r}) = \left[\frac{x_{\sigma}^3(\mathbf{r}) e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})}}{8\pi \rho_{\sigma}(\mathbf{r})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II. 43})$$

Tableau II. 1 : Comparaison des énergies de gap théoriques avec les valeurs GW et les mesures expérimentales (en eV) [22,23].

Solides	LDA	GGA-PBE	LDA-mBJ	GGA-mBJ	GW	Exp.
C (diamant)	4.11	-	4.93	-	6.18	5.48
Si (diamant)	0.47	-	1.17	-	1.41	1.17
Ge (diamant)	0.00	-	0.85	-	0.95	0.74
SiO ₂ (quartz)	-	6.01	-	8.89	9.34	10.30
MnO (NaCl)	0.76	-	2.95	-	3.5	3.9±0.4
MgO (NaCl)	4.70	-	7.17	-	9.16	7.83
ZrO ₂ (monoclinique)	-	3.66	-	4.72	4.99	5.5
ZnS (zinc blende)	1.84	4.09	3.66	5.83	4.15	3.91
GaN (zinc blende)	1.63	-	2.81	-	3.82	3.20
MoS ₂ (hexagonal)	-	0.85	-	1.07	-	1.29
SrTiO ₃ (perovskite)	-	1.88	-	2.70	5.07	3.25
ZnO (wurtzite)	0.75	0.82	2.68	2.71	3.8	3.44
GaAs (zinc blende)	0.30	-	1.63	-	1.85	1.52
TiO ₂ (rutile)	-	1.89	-	2.57	3.34	3.3

II.11.6. Méthodes des ondes planes linéarisées

La DFT constitue une méthode efficace pour traiter le problème à plusieurs corps. Toutefois, la sélection appropriée d'une base de fonctions d'onde pour résoudre les équations de Kohn-Sham représente une étape essentielle à réaliser. Plusieurs options existent, parmi lesquelles on peut citer :

- Les approches fondées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [25,26], où les orbitales atomiques sont représentées comme le produit des fonctions propres du moment angulaire et des orbitales radiales.
- La méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW), développée par Herring [27], qui repose sur la distinction entre les potentiels du cœur ionique et le potentiel cristallin au-delà de ce cœur. Cette méthode s'appuie sur le principe d'orthogonalisation dérivé du théorème d'annulation de Phillips (1958).
- Les méthodes cellulaires de type ondes planes augmentées (APW), basées sur une représentation du potentiel sous la forme dite « muffin-tin », caractérisée par une symétrie sphérique. On distingue également les variantes linéarisées proposées par Andersen [26] ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), orbitales « muffin-tin » linéarisées (LMTO), ainsi que la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [28].

II.11.6.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater a développé la nouvelle méthode APW (pour *Augmented Plane Wave*) En 1937 [29] pour modéliser le potentiel cristallin. Il a présenté une étape radiale en intégrant l'approximation Muffin-tin. Selon cette approximation, la cellule unité est divisée en deux types de zones (Figure II.3) :

- 1- Sphères Muffin-Tin qui ne se chevauchent pas les uns les autres et qui sont centrés sur chaque atome α de rayon R_α .
- 2- La région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères, dans lesquelles deux catégories appropriées de fonctions bases sont utilisées :
 - Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-tin » (région I).
 - Des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

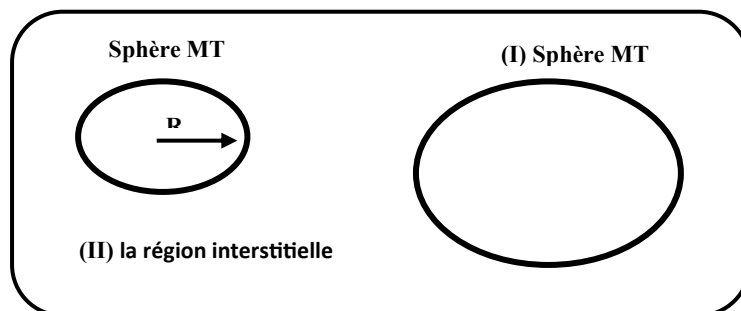


Figure II. 3 : Partition de l'espace par la méthode APW.

A la base de ces données, la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r})$ s'écrit :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & \mathbf{r} > \mathbf{R}_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < \mathbf{R}_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.42})$$

Où

Ω : Le volume de la cellule.

$C_{\mathbf{G}}$ et A_{lm} : Les coefficients du développement en ondes planes et en harmoniques sphériques Y_{lm} .

$\mathbf{K}$: C'est le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin (BIZ).

$\mathbf{G}$: Le vecteur du réseau réciproque.

La fonction $U_l(\mathbf{r})$ est une solution ordinaire de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale, elle s'écrit sous la forme suivante :

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

Où :

$V(r)$: Le potentiel Muffin-Tin

E_l : L'énergie de linéarisation.

Slater a motivé l'emploi de ces fonctions en indiquant que les ondes planes constituent des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est uniforme. Quant aux fonctions radiales, elles correspondent aux solutions obtenues dans le cas d'un potentiel de symétrie sphérique. Les coefficients A_{lm} sont ajustés de manière à assurer la continuité de la fonction d'onde à la frontière de la sphère « Muffin-Tin ». Ainsi, ces coefficients A_{lm} doivent être déterminés en fonction des coefficients CG des ondes planes dans les zones interstitielles. On obtient donc [28] :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^2}{\Omega^2 U_l(\mathbf{R}_{\alpha})} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} j_l(|\mathbf{K} + \mathbf{g}|\mathbf{R}_{\alpha}) Y_{lm}^* \quad (\text{II.44})$$

Où :

$$j_l : \text{La fonction de Bessel donnée par : } j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} j_{l+\frac{1}{2}}(x) \quad (\text{II.45})$$

Les coefficients A_{lm} sont obtenus à partir des coefficients des ondes planes $C_{\mathbf{G}}$. Les paramètres d'énergie E_l constituent les coefficients variationnels utilisés dans la méthode APW.

Il convient de noter que l'équation (II.44) comporte le terme $U_l(R_\alpha)$ dans le dénominateur. Ainsi, il peut exister des valeurs d'énergie pour lesquelles $U_l(R_\alpha)$ s'annule à la frontière de la sphère, ce qui conduit à une divergence des coefficients. Cette situation génère des difficultés numériques, connues sous le nom de problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus complexes lorsque les bandes se situent à proximité de cette asymptote.

Pour remédier à cette limitation, plusieurs améliorations ont été introduites dans la méthode APW, notamment celles développées par *Koelling et Andersen* [29,30].

II.11.6.2. Le principe de la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)

Andersen a introduit la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), en 1975. Cette approche a été développée pour résoudre les équations de Kohn et Sham afin de déterminer la densité de l'état fondamental, l'énergie totale ainsi que les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, en utilisant des bases spécialement conçues pour ce type de problème [29,31,32].

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : *Linearized Augmented Plane Wave*), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin sont une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ $Y_{lm}(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $U_l(r)$ $Y_{lm}(r)$, les fonctions U_l sont obtenues de la même manière que dans la méthode APW, la fonction $U_l(r)$ $Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante [4,5] :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right) r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II. 46})$$

En régime non relativiste, les fonctions radiales et leurs dérivées garantissent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes situées à l'extérieur. De ce fait, les fonctions d'onde augmentées constituent les fonctions de base (LAPW) utilisées dans la méthode FP-LAPW :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 47})$$

Où :

B_{lm} : Les coefficients associés à la fonction $U_l(r)$.

Pour comparer les deux méthodes APW et LAPW, on peut relever les points suivants :

- Dans la méthode LAPW, l'énergie des bandes au point k est obtenue à partir d'une seule diagonalisation, tandis que dans la méthode APW, il faut déterminer l'énergie séparément pour chaque bande.
- Dans la méthode APW, le problème d'asymptote est résolu par l'addition de la dérivée de la fonction radiale qui empêche le découplage entre les ondes planes et les fonctions radiales.

II.11.6.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)

II.11.6.3.1. Concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), [33] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ou de la densité de charge. Ceux-ci sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de *Fourier* dans les régions interstitielles. Donc, elle assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT , et son expression peut être écrite sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II. 48})$$

De façon analogue, la densité de charge peut être représentée sous la forme suivante :

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

Dans ce travail, nous nous limitons à la présentation d'une seule approche intégrée dans notre code de calcul « WIEN2K » : la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).

II.11.6.3.2. Développement en orbitales locale LAPW+LO

II.11.6.3.2.1. : Le développement en orbitale locale (lo)

Est une méthode plus efficace, proposé par Singh en 1991 [34]. Il a introduit des orbitales, appelées « LO », sous la forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions

radiales associées à deux énergies distinctes, ainsi que de la dérivée en énergie de l'une d'elles [3].

Ou les coefficients C_{lm} sont de la même nature que coefficients A_{lm} et B_{lm} . De plus, cette modification réduit l'erreur commise lors du calcul des bandes de conduction et de valence [5].

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} u_l(\mathbf{r}) + B_{lm} \dot{u}_l(\mathbf{r}) + C_{lm}(\mathbf{r}, E_{LO}) \right] Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \in S \end{cases} \quad (\text{II.50})$$

II.11.6.3.2.2. La méthode L/APW+lo

Le principal inconvénient de la méthode APW réside dans la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a été éliminée dans la méthode LAPW+LO, mais cela s'est fait au détriment d'une base plus étendue. Ainsi, les méthodes APW et LAPW+LO présentent une limitation notable.

En 2000, Sjöstedt, Nordström et Singh [41] ont proposé une amélioration en élaborant une base combinant les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette approche, désignée sous le nom « APW+lo », repose sur la construction d'une base issue de l'association des fonctions suivantes [3] :

- (i) La fonction de base APW pour un jeu d'énergies fixées, E_l :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}, & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(\mathbf{r}, E_l) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}), & \mathbf{r} \in S \end{cases} \quad (\text{II.51})$$

Où :

- I : Désigne la région interstitielle,
- S : Représente la sphère muffin-tin,
- Ω : Est le volume de la maille élémentaire,
- $\mathbf{G}$: Est un vecteur du réseau réciproque,
- $u_l(\mathbf{r}, E_l)$: Est la solution radiale de l'équation de Schrödinger pour l'énergie E_l ,
- $Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$: Sont les harmoniques sphériques,
- $A_{lm}, C_{\mathbf{G}}$: Sont des coefficients de raccordement.

(ii) Des orbitales locales (lo) sont définies par :

$$\phi_{lo}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0, & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} \mathbf{u}_l(\mathbf{r}, E_l) + B_{lm} \dot{\mathbf{u}}_l(\mathbf{r}, E_l)] Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}), & \mathbf{r} \in S \end{cases} \quad (\text{II.52})$$

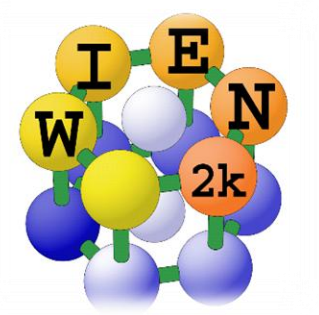
Où :

- La dérivée énergétique : $\dot{\mathbf{u}}_l(\mathbf{r}, E_l) = \frac{\partial \mathbf{u}_l(\mathbf{r}, E)}{\partial E} |_{E=E_l}$ (II.53)
- B_{lm} : Est un coefficient assurant la localisation et l'orthogonalité de l'orbitale.

Dans les calculs pratiques, une base mixte combinant les méthodes LAPW et APW+lo peut être utilisée

II.12. Description et utilisations du WIEN2k

Le code de simulation WIEN a été conçu par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz au sein de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Il a été diffusé pour la première fois en 1990, avant d'évoluer vers les versions WIEN93, WIEN95, WIEN97 puis WIEN2k [5].



Ce code de simulation est un programme informatique [5]. Il est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode (FP-LAPW) [35]. Il a été utilisé avec succès pour l'étude du gradient du champ électrique [36], des minéraux, des surfaces de métaux de transition [37], des oxydes non ferromagnétiques [38], ainsi que pour des systèmes moléculaires [39]. Le package WIEN2k est programmé en Fortran 90 et s'exécute sous un système d'exploitation UNIX. Il regroupe plusieurs programmes indépendants, reliés entre eux par un script C-shell permettant de réaliser des calculs auto-cohérents. Pour chaque calcul, nous indiquons les procédures essentielles, qui sont les suivantes [5] :

II.12.1. Introduire les paramètres essentiels

On remplit dans cette étape le fichier d'entrée appelé *case.struct* (Signification : *nom de matériau. Struct*) avec les paramètres atomiques suivants [5] :

- Le type de réseau.
- Le groupe d'espace.
- Les paramètres de maille des réseaux temporaires (a, b et c en Bohr ou Å).
- Les angles (α , β et γ).

- Les positions des atomes à l'intérieur de la cellule (x, y et z).
- Les rayons de muffin-tin (R_{mt}), donnés en unités atomiques (rayon de Bohr).

Après la génération du fichier « case.struct », l'initialisation est lancée à l'aide de la commande `init_lapw`, ce qui permet d'activer plusieurs programmes s'exécutant de manière successive [40].

II.12.2. Initialisation

Elle consiste à établir la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, ainsi que le nombre de points spéciaux requis pour l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin... etc. L'ensemble de ces opérations est réalisé à l'aide d'une série de programmes auxiliaires. Ces programmes sont [3] :

-x nn : Programme fournissant les distances entre les plus proches voisins, aidant à déterminer le rayon atomique et à vérifier l'éventuel chevauchement des sphères MT.

-x sgroup : Programme qui identifie le groupe d'espace ainsi que les groupes ponctuels des sites non équivalents en utilisant les données du fichier « case.struct », puis génère un nouveau fichier structural adapté au type de réseau correspondant.

- x symmetry: Il génère les opérations de symétrie du groupe d'espace et les inscrit dans le fichier « case.struct_st ». De plus, il détermine le groupe ponctuel pour chaque site atomique et indique les nombres quantiques (l, m) associés aux harmoniques sphériques dans le fichier « case.in2_st »

-x lstart : Programme chargé de générer les densités atomiques et de définir le traitement des différentes orbitales dans le calcul de structure bande, comme d'états du cœur avec ou sans orbitales locales. Il génère également l'ensemble des fichiers d'entrée nécessaires pour piloter un cycle SCF : « case.in0 », « case.in1 », « case.in2 », « case.inc » et « case.inm ».

-x instgen_lapw: Cette commande exploite le fichier « case.struct » pour créer le fichier « case.inst », contenant les configurations atomiques ($1s^2/2s^2$, $2p^6$ /, ...), les configurations de l'état de cœur étant précisées par un gaz inerte.

-x kgen : Programme générant une k (k -mesh) dans la zone de Brillouin, laquelle est ensuite enregistrée dans le fichier « case.klist ».

-x dstart : Programme génère la densité de charge initiale par la superposition de densités atomiques générées par « lstart ». Avec les informations enregistrées dans le fichier

« case.clmsum ». Dans le cas de systèmes polarisés en spin, « x dstart » doit être exécuté avec l'option -up (ou -dn) pour générer les fichiers « case. Clmup (dn) »

II.12.3. Calculer le cycle auto-cohérent

Une fois l'initialisation achevée, le cycle SCF (Self-Consistent Field) est lancé et répété jusqu'à atteindre la convergence (**Figure III.3**). Il se déroule selon les étapes suivantes **[3]** :

- **LAPW0** : calcule le potentiel total à partir de la densité électronique, comme la somme du potentiel de Coulomb V_C et du potentiel d'échange et corrélation V_{xc}
- **ORB** : calcule le potentiel dépendant des orbitales pour la DFT+U.
- **LAPW1** : trouve l'Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres par une méthode de diagonalisation.
- **LAPW2** : détermine l'énergie de Fermi et calcule les densités de valence.
- **LAPWDM** : génère la matrice de densité utilisée pour le potentiel orbital fourni par « orb ».
- **LCORE** : calcule les états du cœur de la partie sphérique du potentiel.
- **MIXER** : Mélange les densités électroniques du cœur, du semi-cœur et de valence pour produire la densité d'entrée de l'itération suivante. La densité d'entrée et de sortie seront mélangées, ainsi le programme vérifie le critère de convergence.

L'ensemble du fonctionnement et l'enchaînement des programmes **Wien2k** sont illustrés dans l'organigramme de la **Figure II.4 [3]**:

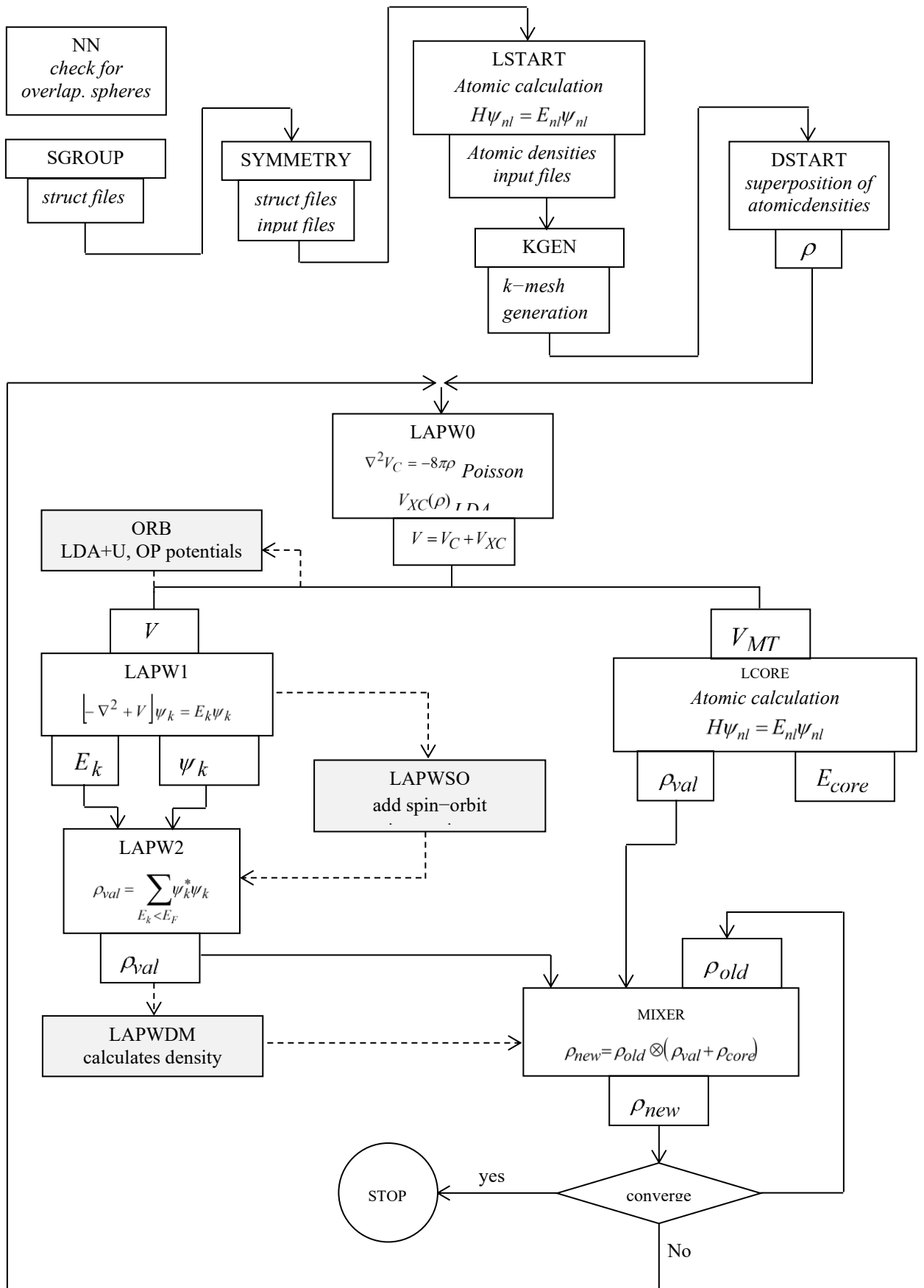


Figure II. 4 : Organigramme des Programmes dans le logiciel WIEN2k

II.12.4. Détermination des propriétés :

Après la convergence du cycle SCF, il devient possible de déterminer plusieurs propriétés du matériau, telles que la structure de bandes, la densité d'états, la densité de charge ainsi que les propriétés optiques,...etc.

II.13. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le cadre théorique et méthodologique adopté pour l'étude des propriétés électroniques et magnétiques des matériaux considérés dans cette thèse. Partant de l'équation fondamentale de la mécanique quantique, nous avons montré que la complexité du problème multi-électronique impose le recours à des approximations successives, conduisant naturellement à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Les fondements de la DFT, établis par les théorèmes de Hohenberg et Kohn et mis en œuvre à travers le formalisme de Kohn–Sham, offrent un cadre rigoureux pour déterminer les propriétés de l'état fondamental des solides. Les différentes approximations de l'énergie d'échange-corrélation, notamment LDA, GGA, DFT+U et le potentiel modifié mBJ, ont été discutées en fonction de leur domaine de validité et de leur pertinence pour les systèmes magnétiques impliquant des orbitales d partiellement remplies.

Une attention particulière a été accordée à la méthode FP-LAPW, reconnue pour sa précision élevée dans la description des propriétés structurales et électroniques des matériaux cristallins. Implémentée dans le code WIEN2k, cette approche constitue l'outil central des calculs réalisés dans ce travail.

L'ensemble des concepts et méthodes exposés dans ce chapitre fournit ainsi le socle théorique indispensable à l'analyse des résultats obtenus pour les alliages demi-Heusler étudiés dans le chapitre suivant, notamment en ce qui concerne l'interprétation des propriétés magnétiques et électroniques à l'origine du renforcement du ferromagnétisme.

Bibliographies

- [1] H Zenasni (2014).
- [2] A Mentefa, F Z Boufadi, M Ameri, F Gaid, L Bellagoun, A A Odeh, and Y Al-Douri *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **34** 269 (2021).
- [3] M Matougui (2019).
- [4] R Mansouria (2018).
- [5] S Haid (AZIZ Zoubir) (2019).
- [6] Y Bouldiab (l'Université de Mostaganem) (2023).
- [7] W Kohn and L J Sham *Phys. Rev.* **140** A1133 (1965).
- [8] J P Perdew and Y Wang *Phys. Rev. B* **45** 13244 (1992).
- [9] J P Perdew and A Zunger *Phys. Rev. B* **23** 5048 (1981).
- [10] G H Fecher, H C Kandpal, S Wurmehl, C Felser, and G Schönhense *Journal of Applied Physics* **99** 08J106 (2006).
- [11] M I Katsnelson, V Yu Irkhin, L Chioncel, A I Lichtenstein, and R A de Groot *Rev. Mod. Phys.* **80** 315 (2008).
- [12] T Ishikawa, T Marukame, K Matsuda, T Uemura, M Arita, and M Yamamoto *Journal of Applied Physics* **99** 08J110 (2006).
- [13] S Hakamata, T Ishikawa, T Marukame, K-I Matsuda, T Uemura, M Arita, and M Yamamoto *Journal of Applied Physics* **101** 09J513 (2007).
- [14] S Lardjane (2013).
- [15] W H Wang, M Przybylski, W Kuch, L I Chelaru, J Wang, Y F Lu, J Barthel, H L Meyerheim, and J Kirschner *Phys. Rev. B* **71** 144416 (2005).
- [16] R Amel *Thesis* (Université Ibn Khaldoun -Tiaret-) (2021).
- [17] G F Ouarda and E B F Zohra (2021).
- [18] G Slimane, E M Dalila, and C-E B Omar (2021).
- [19] V Anisimov and Y Izyumov *Electronic Structure of Strongly Correlated Materials* (Berlin, Heidelberg : Springer) (2010).
- [20] S L Dudarev, G A Botton, S Y Savrasov, C J Humphreys, and A P Sutton *Phys. Rev. B* **57** 1505 (1998).
- [21] S Larbi (université djilali liabes) (2019).
- [22] F Tran and P Blaha *Phys. Rev. Lett.* **102** 226401 (2009).
- [23] S Mamoun (2013).
- [24] K M Amine, E R Habib, and C-E L Abdelaziz (2016).
- [25] F Bloch *Zeitschrift Für Physik* **52** 555 (1929).
- [26] J C (John C Slater *Quantum theory of molecules and solids* (New York, McGraw-Hill) (1963).
- [27] C Herring *Phys. Rev.* **57** 1169 (1940).
- [28] S Mécabih, K Benguerine, N Benosman, B Abbar, and B Bouhafs *Physica B: Condensed Matter* **403** 3452 (2008).
- [29] O K Andersen *Phys. Rev. B* **12** 3060 (1975).
- [30] D D Koelling and G O Arbman *Journal of Physics F: Metal Physics* **5** 2041 (1975).
- [31] G Kresse, J Hafner, and R J Needs *Journal of Physics: Condensed Matter* **4** 7451 (1992).
- [32] T Takeda and J Kubler *Journal of Physics F: Metal Physics* **9** 661 (1979).
- [33] D R Hamann *Phys. Rev. Lett.* **42** 662 (1979).
- [34] D Singh *Phys. Rev. B* **43** 6388 (1991).
- [35] L Tayeb (2014).
- [36] P Dufek, P Blaha, and K Schwarz *Phys. Rev. Lett.* **75** 3545 (1995).
- [37] K Schwarz, C Ambrosch-Draxl, and P Blaha *Phys. Rev. B* **42** 2051 (1990).
- [38] B Winkler, P Blaha, and K Schwarz *American Mineralogist* **81** 545 (1996).
- [39] B Kohler, P Ruggerone, S Wilke, and M Scheffler *Phys. Rev. Lett.* **75** 1681 (1995).
- [40] K Schwarz, P Blaha, and G K H Madsen *Computer Physics Communications* **147** 71 (2002).
- [41] S. Sjöstedt, L. Nordström, and D. Singh, *Solid State Communications* **114**, 15 (2000).

Chapitre III

Résultats et Discussions

III.1. Introduction	85
III.2. Méthodologie de calcul	85
III.3. Résultats et analyses.....	86
III.3.1. Propriétés structurales des composés Full Heusler Mn_2NiZ ($Z = Sb, Bi$)	86
III.3.1.1. Structure cristalline à l'équilibre	86
III.3.1.2. Énergie totale et état fondamental magnétique	87
III.3.1.3. Volume d'équilibre	88
III.3.1.4. Module de compressibilité et réponse mécanique.....	88
III.3.1.5. Stabilité thermodynamique	89
III.3.2. Propriétés mécaniques de Mn_2NiSb et Mn_2NiBi sous contrainte hydrostatique	90
III.3.2.1. Constantes élastiques	90
III.3.2.2. Stabilité mécanique.....	91
III.3.2.3. Modules de compressibilité, de cisaillement et de Young.....	91
III.3.2.4. Coefficient de Poisson	92
III.3.2.5. Pression de Cauchy.....	93
III.3.2.6. Anisotropie élastique	93
III.3.2.7. Ratio de Pugh	93
III.3.3. Effet de la contrainte hydrostatique sur les propriétés ferromagnétiques	94
III.3.3.1. Propriétés magnétiques sous l'effet de la variation du paramètre de maille.....	94
III.3.3.2. Moments magnétiques atomiques et total	95
III.3.3.2.1. Renforcement du ferromagnétisme dans Mn_2NiSb	95
III.3.3.2.2. Forte augmentation ferromagnétique dans Mn_2NiBi	96
III.3.3.2.3. Origine du renforcement ferromagnétique	96
III.3.3.2.4. Comparaison entre Mn_2NiSb et Mn_2NiBi	97
III.3.4. Propriétés électroniques	98
III.3.4.1. Analyse de la structure de bandes Mn_2NiX ($X = Sb, Bi$)	98
III.3.4.2. Densité des états totale et partielle (DOS) de Mn_2NiZ ($Z=Sb, Bi$)	101
I.8. Conclusion	103
Bibliographies	104

III.1. Introduction

Les alliages de Heusler à base de manganèse constituent une classe importante de matériaux fonctionnels en raison de leurs propriétés magnétiques, électroniques et structurales remarquables, ainsi que de leur grande flexibilité chimique. Parmi ces composés, les alliages full Heusler de formule générale Mn_2NiZ ($Z = Sb, Bi$) présentent un intérêt particulier aussi bien pour les applications potentielles en spintronique que pour la compréhension fondamentale des mécanismes à l'origine du ferromagnétisme dans les systèmes à électrons d .

Le ferromagnétisme dans ces matériaux est fortement sensible à la nature chimique de l'élément Z et à la structure cristalline, notamment à travers les interactions d'échange entre les atomes magnétiques. Plusieurs stratégies peuvent être envisagées pour moduler ces propriétés, telles que le dopage chimique, la prise en compte des corrélations électroniques ou encore la déformation du réseau cristallin. Dans ce chapitre, nous avons volontairement limité notre étude à l'influence du changement de l'élément Z et de la déformation du réseau cristallin, afin d'analyser de manière isolée leur impact sur les propriétés électroniques, magnétiques et mécaniques des composés Mn_2NiZ .

L'objectif principal de ce chapitre est donc d'examiner l'effet du remplacement de l'élément Z (Sb et Bi), combiné à une déformation hydrostatique du réseau cristallin, sur le comportement physique de ces alliages. La déformation du réseau est introduite par une variation contrôlée du paramètre de maille comprise entre -4% et $+4\%$ par rapport à sa valeur d'équilibre, ce qui permet de moduler directement les distances interatomiques $Mn-Mn$ et $Mn-Ni$, et par conséquent l'intensité des interactions d'échange responsables de l'ordre ferromagnétique, sans modifier la composition chimique du matériau.

III.2. Méthodologie de calcul

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et mécaniques des alliages Full-Heusler Mn_2NiZ ($Z = Sb, Bi$) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), telle qu'implémentée dans le code WIEN2k basé sur la méthode FP-LAPW [1]. L'énergie d'échange-corrélation a été traitée par l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [2]. Afin d'améliorer la description de la structure de bandes électroniques et de prédire avec précision les bandes interdites, le potentiel de Tran-Blaha modifié par Becke-Johnson (TB-mBJ) [3] a également été utilisé. Étant donné que Mn et Ni possèdent des orbitales $3d$ partiellement remplies avec un

caractère électronique localisé, les interactions coulombiennes sur site ont été prises en compte par l'approche GGA+U, suivant le formalisme de Dudarev [4]. Les paramètres U de Hubbard effectifs ont été choisis d'après des études antérieures : $U(\text{Mn}) = 3,96 \text{ eV} = 4,5 \text{ eV}$ et $U(\text{Ni}) = 6,87 \text{ eV}$ [4,5], garantissant ainsi une prise en compte réaliste des effets de corrélation.

L'optimisation structurale a été réalisée en minimisant l'énergie totale et les forces atomiques jusqu'à convergence : 10^{-5} Ry pour l'énergie totale, 10^{-4} e pour la densité de charge et 1 mRy/Bohr pour les forces sur chaque atome. Le paramètre de coupure des ondes planes a été fixé à $\text{RMT} \times K_{\text{max}} = 8.0$, et un maillage k de Monkhorst-Pack de $12 \times 12 \times 12$ a été utilisé pour les intégrations de la zone de Brillouin.

Les densités d'états (DOS) totale et partielle ont été calculées pour analyser la structure électronique, et les structures de bandes polarisées en spin ont été calculées pour étudier l'ordre magnétique.

Les paramètres structuraux optimisés des composés Mn_2NiZ ($Z = \text{Sb, Bi}$) dans les structures Heusler complètes (type 225) et Heusler inverse (type 216) conventionnelles sont résumés dans le tableau III.1. Les constantes de maille à l'équilibre ont été obtenues par ajustement des énergies totales calculées à l'équation d'état de Birch-Murnaghan. Trois configurations magnétiques, à savoir non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM), ont été étudiées afin de déterminer l'état fondamental magnétique de chaque composé.

Les constantes élastiques ont été calculées à l'aide du logiciel Elast intégré à WIEN2k [6], à partir de déformations de faible amplitude de la maille élémentaire optimisée. Les modules d'élasticité (B, G et E), le coefficient de Poisson (ν) et le facteur d'anisotropie (A) obtenus ont permis d'évaluer la stabilité mécanique et la ductilité.

III.3. Résultats et analyses

III.3.1. Propriétés structurales des composés Full Heusler Mn_2NiZ ($Z = \text{Sb, Bi}$)

III.3.1.1. Structure cristalline à l'équilibre

La prédiction des propriétés structurales constitue une étape fondamentale dans l'étude des matériaux, car elle permet de décrire la géométrie cristalline microscopique et conditionne directement les propriétés électroniques, magnétiques et mécaniques. Dans ce contexte, une étude détaillée des composés Full-Heusler à l'état pur est présentée.

Les paramètres de maille calculés montrent que la constante de maille à l'équilibre dépend fortement de l'ordre magnétique et de la composition chimique. Pour tous les

composés étudiés, les états ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) présentent des constantes de maille supérieures à celles de l'état non magnétique (NM) correspondant. Ce comportement est attribué à l'effet magnéto-volumique, où l'établissement de moments magnétiques induit une dilatation du réseau cristallin par interactions d'échange. Un comportement similaire a été observé pour plusieurs alliages de Heusler à base de manganèse [7,8].

De plus, le remplacement de l'antimoine (Sb) par le bismuth (Bi), plus volumineux, entraîne une augmentation notable du paramètre de maille à l'équilibre. Par exemple, dans la structure de type 225, ce paramètre passe de 6,17 Å pour Mn_2NiSb à 6,43 Å pour Mn_2NiBi à l'état ferromagnétique (FM) comme reporté dans le [tableau III.1](#).

L'augmentation du paramètre de maille et du volume du composé Mn_2NiBi par rapport à Mn_2NiSb est principalement attribuée au rayon atomique plus élevé de l'atome de bismuth. Ce comportement est en accord avec les tendances généralement observées dans les alliages de Heusler, où la substitution de l'élément Z par un atome plus lourd conduit à une expansion du réseau cristallin

Ces résultats confirment que, pour les deux composés étudiés, la phase ferromagnétique constitue l'état fondamental, justifiant l'analyse détaillée de leurs propriétés magnétiques et mécaniques dans la suite de ce chapitre.

III.3.1.2. Énergie totale et état fondamental magnétique

Les énergies totales calculées révèlent une nette dépendance à la configuration magnétique. Pour chaque structure étudiée, l'état ferromagnétique (FM) possède l'énergie totale la plus basse, suivi de l'état antiferromagnétique (AFM), tandis que la configuration non ferromagnétique (NM) présente toujours l'énergie la plus élevée. Par conséquent, l'état ferromagnétique correspond à l'état fondamental thermodynamique de tous les composés Mn_2NiSb et Mn_2NiBi considérés dans ce travail.

Pour Mn_2NiSb , l'énergie totale minimale diminue de -20 643,435943 Ry (NM) à -20 643,467009 Ry (FM) pour la structure de type 225, tandis que l'état AFM conserve une énergie légèrement supérieure (-20 643,459782 Ry). Un comportement similaire est observé pour la phase de Heusler inverse, où la configuration FM atteint -20 643,487791 Ry, ce qui indique que cette structure est énergétiquement plus favorable que la phase de Heusler conventionnelle.

Une tendance analogue est observée pour Mn_2NiBi . La configuration ferromagnétique (FM) présente les énergies totales les plus basses, de -50 839,231086 Ry et

-50 839,232010 Ry pour les structures de type 225 et 116, respectivement. La faible différence d'énergie entre les configurations FM et antiferromagnétique (AFM) suggère de fortes interactions d'échange magnétique, bien que l'ordre ferromagnétique demeure énergétiquement favorisé. Globalement, ces résultats indiquent que les structures de Heusler inverses (216) sont légèrement plus stables que les structures L2₁ conventionnelles (225), comme en témoignent leurs énergies totales d'équilibre plus faibles.

III.3.1.3. Volume d'équilibre

Les volumes à l'équilibre suivent la même tendance que les paramètres de maille. Les états magnétiques présentent des volumes de maille plus importants que l'état non magnétique, car l'apparition de moments magnétiques locaux induit une dilatation du réseau.

De plus, Mn₂NiBi présente des volumes d'équilibre systématiquement supérieurs à ceux de Mn₂NiSb, ce qui reflète la taille atomique plus importante du bismuth. Dans la configuration ferromagnétique, le volume de la maille élémentaire passe d'environ 396,62 Å³ pour Mn₂NiSb (type 225) à 449,80 Å³ pour Mn₂NiBi, soit une augmentation de près de 13 %. Cette expansion de volume résulte directement de la substitution de Sb par le Bi, élément plus lourd et plus volumineux [9,10].

III.3.1.4. Module de compressibilité et réponse mécanique

Les valeurs calculées du module d'élasticité volumique renseignent sur la résistance des composés à une compression uniforme. En général, les configurations non magnétiques présentent des modules d'élasticité volumique nettement supérieurs à ceux des états magnétiques, ce qui indique que l'absence d'ordre magnétique induit une plus grande rigidité du réseau cristallin [11,12].

Pour Mn₂NiSb de structure type 225, le module d'élasticité volumique diminue de 197,65 GPa à l'état non métallique (NM) à 70,60 GPa à l'état ferromagnétique (FM), la configuration antiferromagnétique (AFM) présentant une valeur intermédiaire de 76,30 GPa. Une réduction similaire est observée pour Mn₂NiBi, où l'état FM présente un module d'élasticité volumique nettement inférieur à celui de l'état NM.

En comparant les différentes structures cristallines, les phases de Heusler inverses (116) présentent des modules de compressibilité systématiquement supérieurs à ceux des phases de type 225 correspondantes dans les configurations magnétiques. Cette observation suggère que les structures inverses sont mécaniquement plus rigides et moins compressibles que les structures de Heusler complètes conventionnelles. La dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression (B') varie entre 3 et 7 environ, ce qui est

caractéristique des composés intermétalliques métalliques et indique une réponse élastique normale sous pression externe.

III.3.1.5. Stabilité thermodynamique

Les énergies de formation calculées sont négatives pour tous les composés étudiés, ce qui démontre que les alliages Mn_2NiSb et Mn_2NiBi sont thermodynamiquement stables par rapport à leurs éléments constitutifs. Parmi les systèmes étudiés, Mn_2NiBi présente des énergies de formation plus négatives que Mn_2NiSb , ce qui indique que l'incorporation de bismuth améliore légèrement la stabilité chimique.

De même, les énergies de cohésion sont également négatives, confirmant que tous les composés sont énergétiquement plus favorables que les atomes isolés. La valeur plus élevée de l'énergie de cohésion pour Mn_2NiBi (environ -2,3 eV) comparée à celle de Mn_2NiSb (environ -1,8 eV) suggère des liaisons interatomiques plus fortes dans les composés contenant du bismuth. Par conséquent, on s'attend à ce que Mn_2NiBi présente une stabilité structurale légèrement supérieure [13].

Tableau III. 1: Paramètres structuraux calculés des composés Mn_2NiZ ($Z = Sb, Bi$), y comprenant les constantes de réseau, les volumes de la maille élémentaire et les configurations magnétiques

Réseau, les volumes de la maille élémentaire et les configurations magnétiques									
Matériaux	État	Paramètre de maille (Å)		B'	E _{min} (Ry)	B ₀	Volume (Å³)	Δ _{Hf} (Ry)	E _{coh} (Ry)
		Calculer	Exp						
Mn ₂ NiSb Type 225	NM	5,95	//	4,62	-20643,435943	197,65	355,64	-0,39	-1,65
	FM	6,1727	//	3,30	-20643,467009	70,60	396,62		
	AFM	6.15	//	3,58	-20643,459782	76,3	392.1		
Mn ₂ NiSb Type 216	NM	5,94	//	4,35	-20643,416827	192,56	354,27	-0,57	-1,96
	FM	6.04	6,01 _E	4,82	-20643.487791	161,25	373		
	AFM	6.02	//	4,54	-20643,480536	165,4	369,8		
Mn ₂ NiBi Type 225	NM	6.07	//	6,89	-50839.155963	172,76	377,87	-0,69	-2,32
	FM	6.43	//	3,74	-50839.231086	82,27	449,8		
	AFM	6,39	//	3,92	-50839.219604	86.1	442.2		
Mn ₂ NiBi Type 116	NM	6.09	//	5.2	-50839,144259	164,7	381,48	-0,67	-2,28
	FM	6.20	//	4.24	-50839.232010	136.1	402,76		
	AFM	6.17	//	4,39	-50839.225671	141,5	399,2		
E _c ([14])									

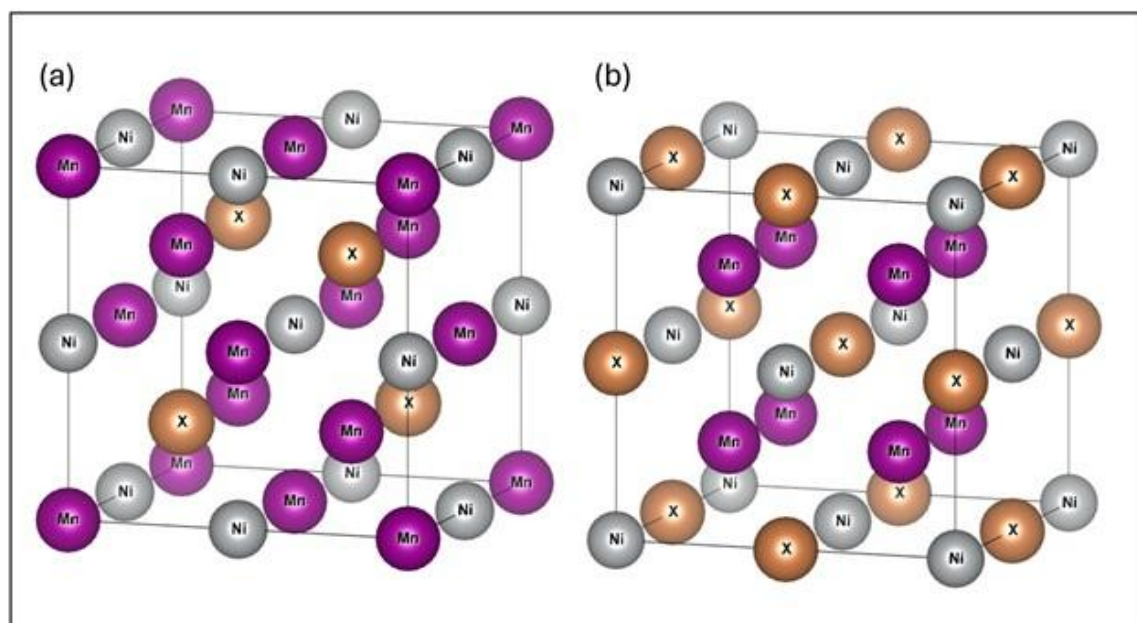


Figure III. 1 : Structures cristallines de Mn_2NiZ ($Z = \text{Sb, Bi}$) dans la structure cubique (a) Fm-3m (n° 225), et (b) F-43m (n° 216).

III.3.2. Propriétés mécaniques de Mn_2NiSb et Mn_2NiBi sous contrainte hydrostatique

III.3.2.1. Constantes élastiques

Dans ce chapitre, les propriétés mécaniques et élastiques des composés Mn_2NiSb et Mn_2NiBi ont été étudiées sous l'effet de la compression et de la dilatation isotropes du paramètre de maille. L'objectif principal est d'analyser l'influence des variations volumiques sur la stabilité mécanique, la rigidité et la réponse élastique de ces alliages Full-Heusler, en lien avec l'évolution de leurs propriétés magnétiques. Les constantes élastiques calculées ainsi que les propriétés mécaniques dérivées sont rassemblées dans le [Tableau III.2](#).

Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} constituent des descripteurs fondamentaux de l'élasticité cristalline, traduisant directement la réponse du matériau aux contraintes normales et de cisaillement.

Les constantes élastiques calculées C_{11} , C_{12} , et C_{44} de Mn_2NiSb et Mn_2NiBi sous différentes contraintes hydrostatiques sont présentées dans le [tableau III.2](#). Ces paramètres décrivent respectivement la résistance du cristal aux déformations longitudinales, transversales et de cisaillement. Pour Mn_2NiSb , toutes les constantes élastiques diminuent avec l'augmentation de la déformation en traction. La valeur de C_{11} diminue fortement, passant de 311,76 GPa à -4 % de déformation à 234,99 GPa à -2 %, 116,52 GPa à l'équilibre, 20,95 GPa à +2 %, et n'atteignant finalement que 2,70 GPa à +4 %. De même, C_{12} diminue de 247,23 GPa à 16,03 GPa, tandis que C_{44} diminue de 107,84 GPa à 26,62 GPa sur la même

plage de déformation. Cette réduction continue indique que la déformation en traction adoucit considérablement le cristal. Pour Mn_2NiBi , le comportement est légèrement différent. La valeur de C_{11} diminue de 162,34 GPa à -4 % à 68,99 GPa à +2 %, puis augmente à 127,40 GPa à +4 %. Cependant C_{12} diminue continuellement de 132,03 GPa à -15,23 GPa, tandis que C_{44} diminue de 106,64 GPa à -13,08 GPa. L'apparition de constantes élastiques négatives indique clairement que le cristal perd sa stabilité mécanique sous une forte déformation en traction.

III.3.2.2. Stabilité mécanique

Pour les cristaux cubiques, la stabilité mécanique est assurée lorsque les critères de Born sont satisfaits [17,18] :

$$\begin{cases} C_{11} > 0, \\ C_{44} > 0, \\ C_{11} - C_{12} > 0, \\ C_{11} + 2C_{12} > 0 \end{cases} \quad (III.3)$$

Mn_2NiSb satisfait à toutes les conditions de stabilité entre -4 % et +2 % de déformation. À +4 %, cependant, la contrainte de cisaillement C_{11} (2,70 GPa) devient nettement inférieure à la contrainte de cisaillement C_{12} (16,03 GPa), ce qui contrevient à la condition de stabilité $C_{11} > C_{12}$ et indique une instabilité élastique. De même, Mn_2NiBi reste mécaniquement stable entre -4 % et +2 % de déformation. À +4 %, les valeurs négatives de la contrainte de cisaillement C_{12} (-15,23 GPa) et C_{44} de la contrainte de cisaillement (-13,08 GPa) contreviennent aux critères de stabilité de Born, confirmant que le cristal devient mécaniquement instable sous une contrainte de traction excessive.

III.3.2.3. Modules de compressibilité, de cisaillement et de Young

Le module de compressibilité volumique K , qui mesure la résistance du matériau à une compression uniforme, est calculé à l'aide de l'approximation de Voigt pour les cristaux cubiques [19] :

$$K = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (III.4)$$

Les modules élastiques dérivés confirment cette tendance. Le module volumique diminue avec l'augmentation du volume, indiquant que les composés deviennent plus compressibles à forte dilatation.

Le module de cisaillement G , reflétant la résistance à la déformation de forme sous contrainte de cisaillement, est déterminé par [19] :

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (III.5)$$

Le module de Young E , qui caractérise la rigidité sous contrainte uniaxiale, est obtenu à partir de [20] :

$$E = \frac{9KG}{3K + G} \quad (III.6)$$

Le module de cisaillement et le module de Young suivent une évolution similaire, soulignant une réduction globale de la rigidité mécanique lorsque le réseau cristallin est étendu. Ces résultats mettent en évidence un compromis entre l'augmentation du moment magnétique, favorisée par la dilatation, et la stabilité mécanique, qui tend à se dégrader aux fortes expansions.

Pour Mn_2NiSb , le module de compressibilité diminue continuellement de 268,74 GPa à -4 % de déformation à 213,76 GPa à -2 %, 105,51 GPa à l'équilibre, 59,44 GPa à +2 % et seulement 11,59 GPa à +4 %. Le module de cisaillement suit la même tendance, diminuant de 46,36 GPa à 1,26 GPa, tandis que le module de Young diminue de 131,84 GPa à 3,71 GPa. Ces réductions indiquent que la dilatation du réseau cristallin affaiblit progressivement les interactions interatomiques, rendant le matériau considérablement plus mou. Pour Mn_2NiBi , le module de compressibilité diminue de 142,13 GPa sous une déformation de -4 % à 75,85 GPa à l'équilibre et à 32,32 GPa sous une déformation de +4 %. Le module de cisaillement diminue de 36,15 GPa à 7,44 GPa sous une déformation de +2 %, tandis qu'aucune valeur significative ne peut être obtenue sous une déformation de +4 % en raison de l'instabilité mécanique du cristal. Le module de Young diminue de 99,39 GPa sous une déformation de -4 % à 21,96 GPa sous une déformation de +2 %, avant de devenir indéterminé sous une déformation de +4 %.

III.3.2.4. Coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson ν , défini par [20] :

$$\nu = \frac{3K - 2G}{2(3K + G)} \quad (III.7)$$

Le coefficient de Poisson calculé reste relativement élevé pour les deux composés dans toute la zone de stabilité mécanique. Pour Mn_2NiSb , il augmente légèrement, passant de 0,422 à -4 % de déformation à 0,471 à +4 %. Mn_2NiBi présente des valeurs comprises entre 0,375 et 0,476 de -4 % à +2 %. Ces valeurs étant toutes nettement supérieures à 0,26,

on s'attend à ce que les deux composés présentent une liaison métallique et une bonne ductilité. L'augmentation du coefficient de Poisson avec la déformation en traction indique également que les matériaux deviennent plus facilement déformables avant d'atteindre l'instabilité mécanique.

III.3.2.5. Pression de Cauchy

$$C_p = C_{12} - C_{44} \quad (\text{III.2})$$

La pression de Cauchy $C_p = C_{12} - C_{44}$ fournit des informations sur la nature des liaisons des valeurs positives indiquent un caractère métallique et ductile, tandis que des valeurs négatives suggèrent des liaisons covalentes directionnelles [21].

Pour Mn_2NiSb , la pression de Cauchy reste positive sur la majeure partie de la plage de déformation étudiée, diminuant de 139,39 GPa à -4 % à 41,32 GPa à +2 %, avant de devenir négative (-10,60 GPa) à +4 %. De même, Mn_2NiBi présente des valeurs positives de 25,39 GPa, 39,71 GPa, 3,22 GPa et 42,18 GPa entre -4 % et +2 %, tandis qu'une valeur négative de -2,15 GPa apparaît à +4 %. Les pressions de Cauchy positives indiquent une liaison métallique dominante et un comportement ductile, tandis que les valeurs négatives observées à +4 % suggèrent une directionnalité accrue des liaisons et l'apparition d'un comportement fragile associé à une instabilité structurale.

III.3.2.6. Anisotropie élastique

Le facteur d'anisotropie élastique A , calculé par [22] :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III.7})$$

Le facteur d'anisotropie élastique A est un autre indicateur important de la dépendance directionnelle des propriétés élastiques. Pour Mn_2NiSb , ce facteur varie de 3,34 à -4 % à 5,01 à -2 %, diminue à 3,76 à l'équilibre, puis devient négatif (-3,20 et -3,99) pour de fortes déformations en traction, en raison de la rupture des conditions de stabilité mécanique. Pour Mn_2NiBi , le facteur d'anisotropie est de 7,04 à -4 %, de 3,62 à l'équilibre, puis chute brutalement à 0,07 à +2 %, ce qui indique une réponse élastique quasi isotrope juste avant que le cristal ne perde sa stabilité mécanique. À +4 %, le facteur d'anisotropie n'a plus de signification physique car les constantes élastiques ne respectent plus les critères de Born.

III.3.2.7. Ratio de Pugh

Enfin, le rapport de Pugh est donné par [23] :

$$\frac{B}{G} = \frac{K}{G} \quad (\text{III. 8})$$

Le rapport est largement utilisé pour prédire la ductilité, des valeurs supérieures à 1,75 indiquent un comportement ductile, tandis que des valeurs inférieures sont associées à la fragilité [23].

Le rapport de Pugh B/G est largement utilisé pour distinguer les matériaux ductiles des matériaux fragiles. Selon ce critère, les matériaux pour lesquels P est supérieur à 1 $K/G > 1.75$ sont considérés comme ductiles. Pour Mn_2NiSb , les valeurs calculées augmentent de 5,80 à -4% à 7,30 à -2% , 8,42 à l'équilibre, 8,15 à $+2\%$ et 9,20 à $+4\%$. Pour Mn_2NiBi , les valeurs correspondantes sont de 3,93, 5,85, 2,91 et 6,95, de -4% à $+2\%$. Toutes ces valeurs sont nettement supérieures à la limite critique de 1,75, confirmant que les deux composés présentent un caractère ductile marqué dans leur domaine de stabilité mécanique.

Tableau III.2 : Constantes élastiques et propriétés mécaniques dérivées des composés Mn_2NiSb et Mn_2NiBi sous différentes déformations

Propriété	Mn_2NiSb					Mn_2NiBi				
	-4 %	-2 %	0 %	+2 %	+4 %	-4 %	-2 %	0 %	+2 %	+4 %
C_{11} (GPa)	311.764	234,995	116.517	20,946	2,703	162.339	107.290	98.407	68,998	127.401
C_{12} (GPa)	247.234	203.146	100,005	78,690	16.026	132.029	108 200	64,569	43.098	-15,225
C_{44} (GPa)	107,841	79.580	30,998	37.370	26.623	106,642	68.492	61.353	0,918	-13,078
K (GPa)	268,74	213,76	105,51	59,44	11,59	142,13	107,90	75,85	51,73	32,32
G (GPa)	46,36	29.27	12,53	7.29	1.26	36,15	18.45	26.10	7.44	—
E (GPa)	131,84	83,17	35,67	20,97	3,71	99,39	52,68	72,32	21,96	—
N	0,422	0,420	0,423	0,439	0,471	0,375	0,428	0,386	0,476	—
C_p (GPa)	139,39	123,57	69,01	41,32	-10,60	25,39	39,71	3.22	42.18	-2,15
Facteur A	3,34	5.01	3,76	-3,20	-3,99	7.04	—	3,62	0,07	—
Rapport K/G	5,80	7h30	8.42	8.15	9.20	3,93	5,85	2,91	6,95	—

III.3.3. Effet de la contrainte hydrostatique sur les propriétés ferromagnétiques

III.3.3.1. Propriétés magnétiques sous l'effet de la variation du paramètre de maille

Les propriétés magnétiques des composés Mn_2NiSb et Mn_2NiBi ont été étudiées de manière systématique afin d'analyser l'influence du paramètre de maille, de la pression et du schéma d'approximation d'échange-corrélation sur le moment magnétique total et les contributions atomiques. Les calculs ont été réalisés dans les états non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM), en considérant principalement l'état ferromagnétique comme configuration d'énergie minimale.

III.3.3.2. Moments magnétiques atomiques et total

Les propriétés magnétiques de Mn_2NiSb et Mn_2NiBi ont été étudiées en calculant les moments magnétiques atomiques et totaux sous différentes contraintes hydrostatiques. Les résultats présentés dans le **tableau III.3** montrent clairement que l'expansion hydrostatique renforce significativement le caractère ferromagnétique des deux composés. Ce renforcement provient principalement de l'augmentation des moments magnétiques du manganèse, tandis que les contributions magnétiques du nickel et de l'élément du groupe principal (antimoine ou bismuth) restent relativement faibles. Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité à spin polarisé (spin-DFT), le moment magnétique total d'un système est défini comme la différence entre les densités électroniques de spin majoritaire et minoritaire intégrée sur tout l'espace [24,25] :

$$\mathbf{M} = \int [\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (\text{III.3})$$

Où $\rho_{\uparrow}$ et $\rho_{\downarrow}$ représentent respectivement les densités électroniques de spin up et de spin down. Cette formulation repose sur l'introduction explicite de la polarisation de spin dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, permettant une description précise des propriétés magnétiques des matériaux [24].

Le moment magnétique total de la maille élémentaire est alors obtenu par la somme des contributions locales des différents atomes ainsi que de la région interstitielle [26] :

$$\mathbf{M}_{\text{cell}} = \mathbf{M}_{\text{Mn1}} + \mathbf{M}_{\text{Mn2}} + \mathbf{M}_{\text{Ni}} + \mathbf{M}_{\text{Z}} + \mathbf{M}_{\text{int}} \quad (\text{III.4})$$

Où M_Z désigne le moment magnétique porté par l'atome Z (Sb ou Bi), et M_{int} correspond à la contribution de la région interstitielle. Cette décomposition est couramment utilisée dans les calculs *ab initio* basés sur la méthode LAPW, et permet d'analyser l'origine atomique du ferromagnétisme dans les alliages de Heusler [26,27].

III.3.3.2.1. Renforcement du ferromagnétisme dans Mn_2NiSb

Pour Mn_2NiSb , le moment magnétique total calculé augmente continuellement avec le paramètre de maille, ce qui démontre que la dilatation hydrostatique stabilise l'état ferromagnétique. À une déformation de -4 %, correspondant à un paramètre de maille de 5,810 Å, le moment magnétique total est de 4,39 μB . Une augmentation du paramètre de maille à 5,924 Å (-2 %) porte le moment magnétique à 4,57 μB , tandis qu'au paramètre de

maille d'équilibre (6,044 Å), il atteint 4,68 μB . Une dilatation supplémentaire induit une augmentation supplémentaire. À une déformation de +2 % (6,165 Å), le moment magnétique total devient 4,75 μB , tandis qu'à une déformation de +4 % (6,286 Å), il atteint 4,87 μB . Par conséquent, le moment magnétique total augmente d'environ 11 % entre les configurations la plus comprimée et la plus dilatée. Cette augmentation provient principalement de l'atome de Mn_2 , dont le moment magnétique croît régulièrement de 2,91 μB à -4 % de déformation à 3,46 μB à +4 % de déformation. En revanche, le moment magnétique du Mn_1 ne diminue que légèrement, de 0,94 μB à 0,88 μB , tandis que celui du Ni reste quasiment constant autour de 0,47-0,48 μB . Ainsi, l'augmentation de l'aimantation totale est principalement due au renforcement du moment magnétique local du Mn_2 . La très faible polarisation magnétique du Sb (inférieure à 0,12 μB) indique que l'ordre magnétique est presque entièrement contrôlé par les atomes de métaux de transition.

III.3.3.2.2. Forte augmentation ferromagnétique dans Mn_2NiBi

Comportement similaire, mais beaucoup plus marqué, est observé pour Mn_2NiBi . À une déformation de -4 %, le moment magnétique total atteint 4,59 μB , valeur déjà supérieure à celle de Mn_2NiSb . L'augmentation du paramètre de maille à 6,076 Å porte le moment magnétique total à 4,72 μB , tandis que la structure à l'équilibre présente une valeur de 4,85 μB . Une augmentation remarquable se produit sous contrainte de traction. À +2 % de déformation, le moment magnétique total augmente brusquement jusqu'à 7,07 μB et atteint 7,70 μB à +4 % de déformation. Comparé à la configuration à l'équilibre, le moment magnétique total augmente de près de 59 %, ce qui démontre un effet magnéto-volumique exceptionnellement important. L'origine de cette augmentation est clairement identifiée à partir des moments magnétiques atomiques. Contrairement à Mn_2NiSb , où seul Mn_2 augmente significativement, les deux atomes de manganèse contribuent dans Mn_2NiBi . Le moment magnétique de Mn_1 augmente considérablement, passant de 1,05 μB à l'équilibre à 3,33 μB sous une contrainte de +4 %, tandis que celui de Mn_2 augmente simultanément de 3,29 μB à 3,70 μB . Le moment magnétique de Ni reste quasiment constant ($\approx 0,45$ -0,48 μB), confirmant sa faible contribution au ferromagnétisme global. L'atome de Bi présente une très faible polarisation antiparallèle (-0,015 μB), dont la contribution est négligeable comparée aux moments magnétiques importants de Mn.

III.3.3.2.3. Origine du renforcement ferromagnétique

L'augmentation du ferromagnétisme avec le paramètre de maille peut être expliquée par la réduction du recouvrement entre les orbitales voisines Mn-3d-Mn-3d. En effet,

l'expansion hydrostatique du réseau cristallin entraîne une augmentation des distances interatomiques, ce qui diminue l'hybridation directe entre les orbitales d [27,28]. Cette réduction du recouvrement favorise une localisation plus marquée des électrons $3d$, renforçant ainsi les interactions d'échange intra-atomiques responsables de l'ordre ferromagnétique.

Dans ce contexte, le comportement magnétique peut être interprété à l'aide du critère de Stoner, selon lequel l'apparition et la stabilité du ferromagnétisme sont conditionnées par la relation [29] :

$$I N(E_F) > 1 \quad (\text{III.5})$$

Où I représente l'intégrale d'échange et $N(E_F)$ la densité d'états électroniques au niveau de Fermi. Une localisation accrue des électrons d conduit à une augmentation de $N(E_F)$, ce qui renforce la séparation énergétique entre les états de spin majoritaire et minoritaire, et par conséquent le moment magnétique total [29,30]. Ainsi, la dilatation du réseau cristallin favorise un état ferromagnétique plus intense en amplifiant les interactions d'échange entre les atomes de Mn, un comportement largement observé dans les alliages de Heusler et les systèmes magnétiques à électrons d [28,31].

III.3.3.2.4. Comparaison entre Mn_2NiSb et Mn_2NiBi

Une comparaison directe démontre que Mn_2NiBi présente une réponse à la contrainte hydrostatique bien plus marquée que Mn_2NiSb . À l'équilibre, les moments magnétiques totaux sont respectivement de 4,68 μB et 4,85 μB pour Mn_2NiSb et Mn_2NiBi . Sous une contrainte de +4 %, la différence s'accroît considérablement, avec des moments magnétiques de 4,87 μB pour Mn_2NiSb et de 7,70 μB pour Mn_2NiBi . Cette augmentation plus importante est attribuée au rayon atomique plus grand du bismuth (Bi), qui induit un paramètre de maille à l'équilibre plus élevé et par conséquent, un recouvrement orbital Mn-Mn plus faible. L'hybridation réduite favorise une localisation plus forte des $3d$ électrons du manganèse et renforce considérablement l'interaction d'échange responsable du ferromagnétisme. Le faible moment magnétique interstitiel (μ^{int}) confirme que la polarisation de spin est principalement localisée sur les sites des métaux de transition, en accord avec des travaux antérieurs sur les Full-Heusler à base de Mn [32,33].

Les résultats obtenus démontrent clairement que l'augmentation du moment magnétique dans Mn_2NiSb et Mn_2NiBi peut être efficacement contrôlée par l'expansion du réseau, ce qui est en parfait accord avec l'objectif principal de ce chapitre.

Tableau III. 2: Moments magnétiques atomiques et totaux (μ_B) pour Mn_2NiSb dans GGA

Material	%	Paramétré de maille (Å)	μ^{Mn1}	μ^{Mn2}	μ^{Ni}	$\mu^{Sb;Bi}$	μ^{int}	μ^{cell}
Mn_2NiSb	-4	5.810	0,94	2,91	0,45	0,12	0,06	4,39
	-2	5,924	0,98	3,06	0,471	0,01	0,05	4,57
	0	6.0442	0,96	3,20	0,475	0,006	0,036	4,68
	2	6,165	0,92	3,33	0,476	0,00013	0,021	4,75
	4	6.286	0,88	3,46	0,48	0,005	0,025	4,865
Moments magnétiques atomiques et totaux (μ_B) pour Mn_2NiBi dans GGA								
Mn_2NiBi	-4	5,952	1.1	2,96	0,44	0,01	0,08	4,59
	-2	6.076	1.07	3,15	0,455	0,005	0,06	4,72
	0	6.20	1,05	3,29	0,45	0,007	0,05	4,85
	2	6.324	3.01	3,51	0,45	-0,013	0,12	7,07
	4	6.448	3,33	3,70	0,48	-0,015	0,14	7,7

III.3.4. Propriétés électroniques

III.3.4.1. Analyse de la structure de bandes Mn_2NiX ($X = Sb, Bi$)

Les structures de bandes électroniques résolues en spin de Mn_2NiSb , calculées le long du chemin de haute symétrie W-L- Γ -X-W-K de la première zone de Brillouin cubique à faces centrées correspondant au groupe d'espace F-43m (n° 216), sont présentées pour les canaux de spin majoritaire ($\uparrow$) et spin minoritaire ($\downarrow$) dans la figure III.2. Étant donné que Mn_2NiBi est isostructural et isoélectronique à Mn_2NiSb , sa structure de bandes n'est pas représentée séparément dans ce travail. Les calculs montrent que les deux composés présentent les mêmes caractéristiques qualitatives, les conclusions établies pour Mn_2NiSb sont donc également valables pour Mn_2NiBi , ce qui sera confirmé par l'analyse comparative de la densité d'états présentée dans la section suivante.

Dans le canal de spin majoritaire ($\uparrow$), aucune véritable bande interdite ne sépare les états de valence des états de conduction au voisinage du niveau de Fermi (ligne horizontale pointillée située à 0 eV). Une bande de valence s'élève fortement le long de la direction L- Γ , atteint un maximum d'environ 1,4 eV au point Γ , puis redescend vers le point X, où elle traverse le niveau de Fermi et donne naissance à une poche électronique. D'autres intersections avec le niveau de Fermi apparaissent à proximité du point X ainsi qu'autour du point W, où deux bandes très proches oscillent de part et d'autre de 0 eV. Ces multiples traversées du niveau de Fermi démontrent que le canal de spin majoritaire possède un caractère métallique, avec la coexistence d'états électroniques de type électron et de type trou au niveau de Fermi.

Dans le canal de spin minoritaire ($\downarrow$), les bandes électroniques sont globalement plus denses au voisinage du niveau de Fermi, notamment dans l'intervalle compris entre -3 eV et -1 eV. Un minimum de bande de conduction s'approche du niveau de Fermi et passe légèrement en dessous entre les points Γ et X, tandis qu'une autre bande traverse le niveau de Fermi près du point W, conduisant également à la formation de petites poches électroniques. Comme pour le canal majoritaire, aucune bande interdite continue ne sépare les états occupés et inoccupés sur l'ensemble du chemin de haute symétrie, ce qui confirme le caractère métallique du canal de spin minoritaire.

L'ensemble des structures de bandes montre ainsi que Mn_2NiSb , et par extension Mn_2NiBi , est un métal ferromagnétique plutôt qu'un ferromagnétique demi-métallique, puisque le niveau de Fermi coupe plusieurs bandes dispersives dans les deux canaux de spin, en particulier le long des directions Γ -X et W-K. L'absence de bande interdite dans chacun des deux canaux, combinée aux multiples intersections avec le niveau de Fermi observées à proximité des points X et W, indique que les deux populations de spin participent à la conduction électrique. Cette interprétation est en parfait accord avec les résultats de la densité d'états, présentés dans la section suivante.

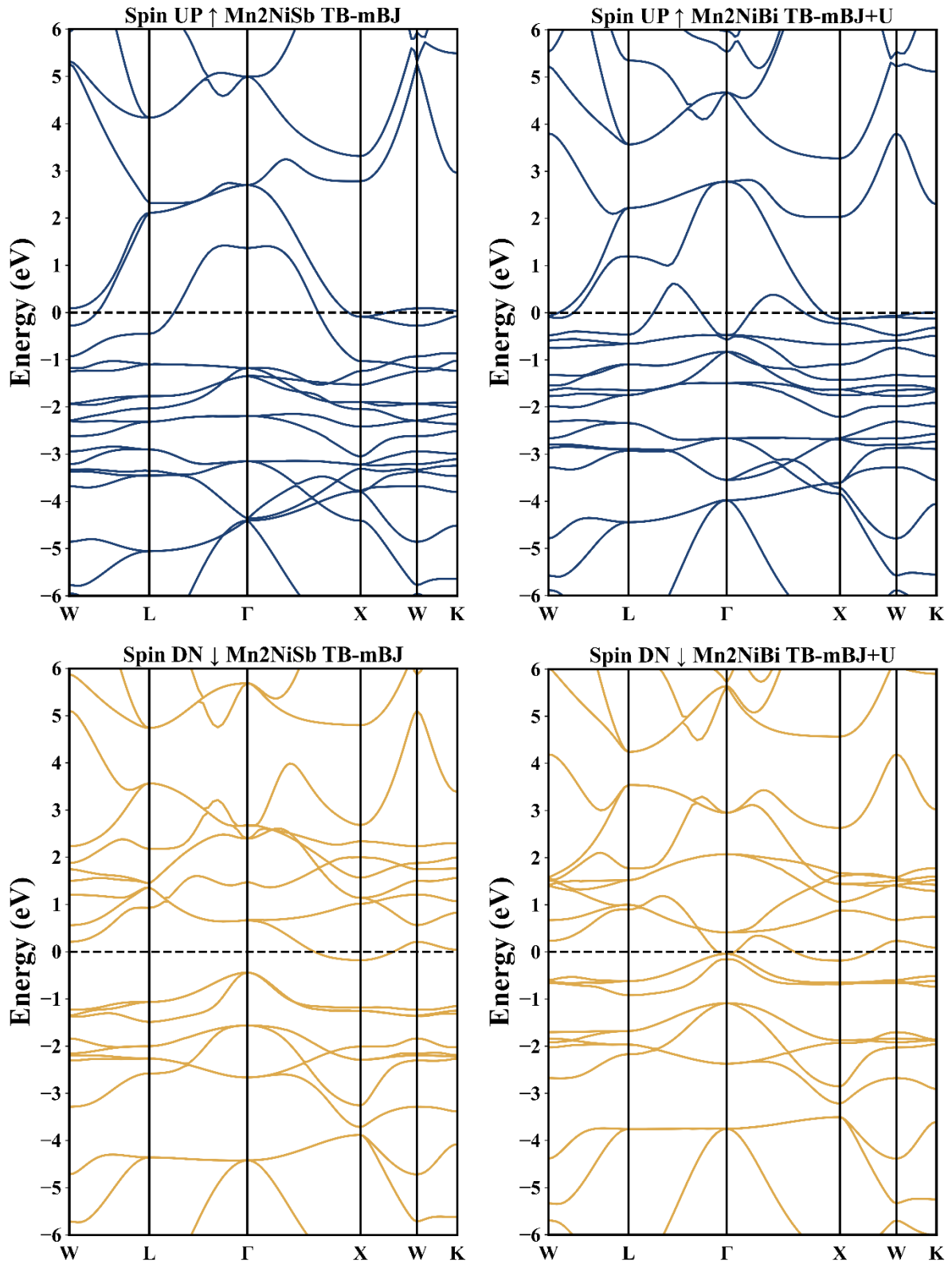


Figure III. 2 : Structures de bandes polarisées en spin de Mn₂NiZ (Z=Sb,Bi) calculées en utilisant l'approximation TB-mBJ+U pour les canaux de spin Up (majoritaire) et spin down (minoritaire)

III.3.4.2. Densité des états totale et partielle (DOS) de Mn_2NiZ ($\text{Z}=\text{Sb}, \text{Bi}$)

Les Figures III.3 et III.4 présentent la densité d'états totale (DOS) et partielle calculée dans le cadre de l'approche TB-mBJ+U pour les composés Mn_2NiSb et Mn_2NiBi , respectivement, dans l'intervalle d'énergie compris entre -6 et 6 eV autour du niveau de Fermi. Dans les deux figures, le panneau (a) représente la densité d'états totale ainsi que les contributions atomiques globales de chaque espèce (Mn, Ni et Z), tandis que le panneau (b) décompose ces contributions selon leur caractère orbital dominant, à savoir les états Mn-d, Ni-d et Z-p. La forte correspondance entre les panneaux (a) et (b) confirme que la structure électronique au voisinage du niveau de Fermi est gouvernée presque exclusivement par les états d des métaux de transition, tandis que les états p de l'élément Z n'apportent qu'une contribution secondaire.

Une caractéristique remarquable des Figures III.3 et III.4 est la présence de deux contributions distinctes du manganèse, au lieu d'une seule. Cette particularité reflète l'environnement cristallographique des deux atomes de Mn présents dans chaque formule chimique, lesquels occupent deux sites de Wyckoff non équivalents dans la structure Heusler inverse (groupe d'espace F-43m, n° 216), en accord avec le chemin de haute symétrie utilisé pour le calcul de la structure de bandes. Les différences observées dans la position des pics, leur intensité et leur polarisation de spin entre les deux contributions du Mn constituent un argument supplémentaire en faveur de l'attribution de Mn_2NiSb et Mn_2NiBi à la famille des alliages Heusler inverses.

L'analyse de la densité d'états résolue en spin montre que les deux composés présentent une importante scission d'échange (exchange splitting) entre les canaux de spin majoritaire et minoritaire, particulièrement marquée pour les états Mn-d, qui dominent la bande de valence comprise approximativement entre -4 eV et -1 eV, avec des pics atteignant environ 9 à 11 états/eV dans le canal majoritaire. Cette forte asymétrie entre les deux populations de spin constitue l'origine microscopique de l'ordre ferromagnétique observé dans ces matériaux. Les états Ni-d se superposent largement aux états Mn-d dans la même région énergétique, révélant une forte hybridation Mn(d)-Ni(d), tandis que la contribution des états X-p (Sb-p ou Bi-p) demeure relativement faible sur l'ensemble de la gamme d'énergie étudiée.

En accord avec les multiples intersections du niveau de Fermi mises en évidence par la structure de bandes, la densité d'états totale reste non nulle au niveau de Fermi dans les deux canaux de spin pour les deux composés. Cette densité d'états finie confirme que

Mn_2NiSb et Mn_2NiBi sont des métaux ferromagnétiques et non des ferromagnétiques demi-métalliques, car une véritable demi-métallité nécessiterait l'ouverture d'une bande interdite dans un canal de spin tandis que l'autre conserverait un caractère métallique. On observe néanmoins une diminution partielle de la densité d'états du canal minoritaire juste au-dessus du niveau de Fermi, principalement associée aux états Mn-d, traduisant la présence d'un pseudo-gap sans ouverture complète d'un véritable gap électronique. Cette observation est en excellent accord avec les minima de bandes proches du niveau de Fermi visibles autour des points X et W dans la structure de bandes du canal minoritaire.

Enfin, la comparaison entre les Figures III.3 et III.4 montre que le remplacement de Sb par l'atome plus lourd Bi ne modifie pas de manière significative les propriétés électroniques et magnétiques globales du système. Les deux composés présentent une topologie de densité d'états très similaire, caractérisée par deux contributions distinctes dominées par les états Mn-d, une forte hybridation Mn-d-Ni-d, une faible contribution des états Z-p ainsi qu'un comportement métallique dans les deux canaux de spin, en parfaite cohérence avec la structure de bandes métallique obtenue pour Mn_2NiSb . Les différences observées se limitent essentiellement à de légers décalages des positions des pics et à de faibles variations de leur intensité, attribuables au caractère plus diffus des orbitales 6p du Bi par rapport aux orbitales 5p du Sb. Ces résultats confirment que Mn_2NiSb et Mn_2NiBi peuvent être classés comme des alliages Heusler inverses ferromagnétiques métalliques isostructuraux, présentant des propriétés électroniques et magnétiques très proches

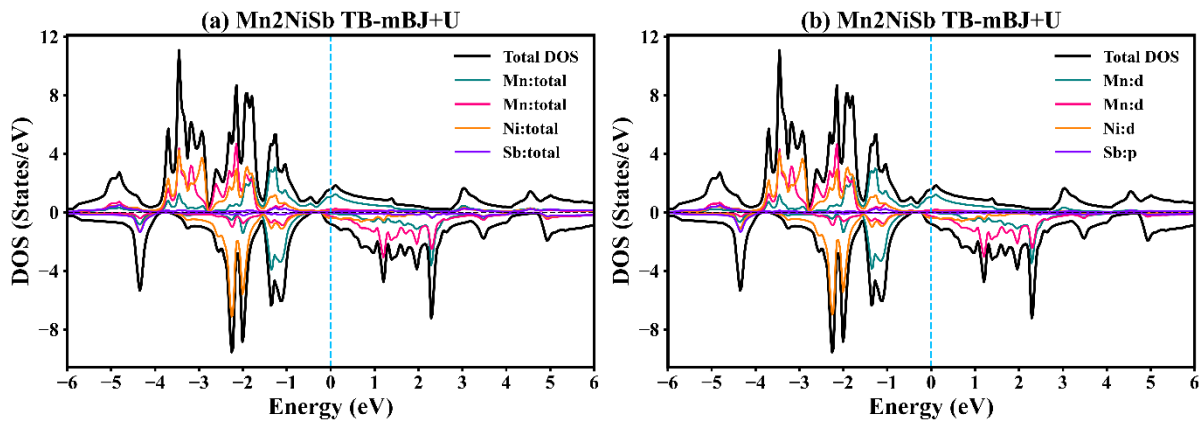


Figure III. 3 : Densité d'états (DOS) totale et partielle de Mn_2NiSb calculée avec TB-mBJ+U : (a) DOS totale et contributions atomiques totales (Mn, Ni, Sb) ; (b) DOS totale et contributions projetées sur les orbitales (Mn-d, Ni-d, Sb-p). La ligne pointillée verticale indique le niveau de Fermi.

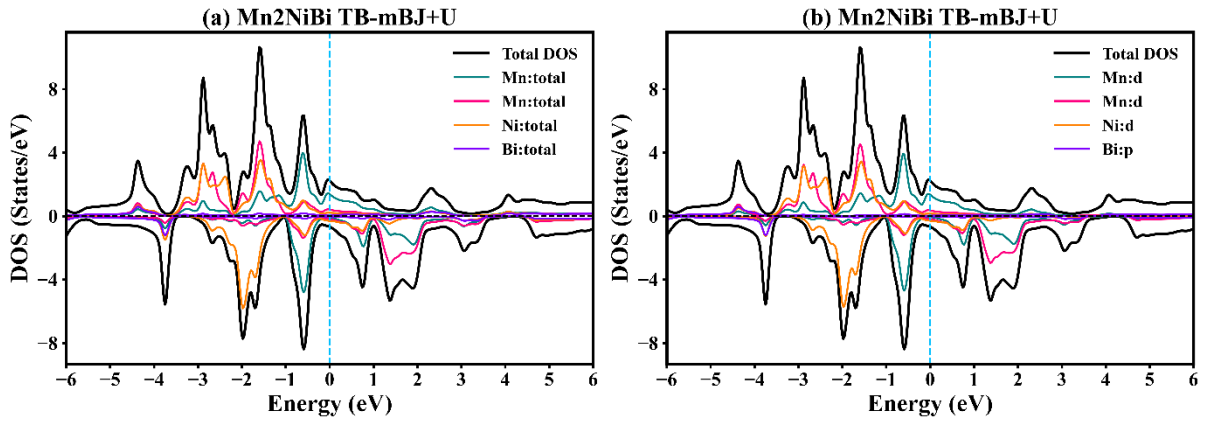


Figure III.4 : Densité d'états totale et partielle (DOS) de Mn₂NiBi calculée avec TB-mBJ+U : (a) DOS totale et contributions atomiques totales (Mn, Ni, Bi) ; (b) les contributions totales du DOS et des projections orbitales (Mn-d, Ni-d, Bi-p). La ligne pointillée verticale indique le niveau de Fermi.

III.4. Conclusion

Ce troisième chapitre a été consacré à l'étude approfondie des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et mécaniques des alliages *full Heusler* Mn₂NiZ (Z = Sb, Bi). L'objectif principal était d'évaluer l'impact du changement de l'élément Z et de la déformation hydrostatique du réseau cristallin sur le comportement physique de ces matériaux et sur l'intensité de leur ordre ferromagnétique.

Les calculs d'énergie totale ont montré que, pour les deux composés étudiés, la configuration ferromagnétique (FM) correspond à l'état fondamental le plus stable thermodynamiquement. Le remplacement de l'antimoine par le bismuth induit une expansion naturelle du réseau cristallin, attribuée au rayon atomique plus important du Bi, ce qui influence directement les propriétés structurales et magnétiques du système.

L'analyse des structures de bandes et des densités d'états révèle que les composés Mn₂NiSb et Mn₂NiBi présentent un caractère métallique ferromagnétique. Le niveau de Fermi coupe plusieurs bandes dispersives dans les canaux de spin majoritaire et minoritaire, notamment le long des directions Γ -X et W-K. Bien qu'un pseudo-gap soit observé dans le canal de spin minoritaire à proximité du niveau de Fermi, aucune ouverture complète de bande interdite n'est mise en évidence. La structure électronique autour du niveau de Fermi est dominée par une forte hybridation entre les états *d* du manganèse et du nickel, tandis que les états *p* de l'élément Z apportent une contribution secondaire.

L'étude de l'effet de la déformation hydrostatique, introduite par une variation contrôlée du paramètre de maille entre -4 % et +4 %, a mis en évidence un fort couplage

magnéto-volumique. L'expansion du réseau favorise une localisation accrue des électrons 3d du manganèse, réduisant l'hybridation directe Mn–Mn et renforçant les interactions d'échange, en accord avec le critère de Stoner. Il en résulte une augmentation significative du moment magnétique total, particulièrement marquée pour le composé Mn_2NiBi , où celui-ci peut croître de près de 59 % sous forte traction. À l'inverse, la compression du réseau tend à affaiblir l'ordre ferromagnétique.

Sur le plan mécanique, les deux alliages étudiés satisfont aux critères de stabilité élastique et présentent un caractère ductile prononcé, avec un rapport de Pugh B/G supérieur à 1,75, garantissant une bonne robustesse structurale sous des contraintes modérées. Toutefois, une dilatation excessive au-delà de +2 % peut conduire à une dégradation progressive des constantes élastiques et, à terme, à une instabilité mécanique, soulignant l'existence d'un compromis entre renforcement du ferromagnétisme et stabilité mécanique.

En résumé, cette étude montre que le choix de l'élément Z et l'ingénierie du réseau par déformation hydrostatique constituent des leviers efficaces pour moduler le ferromagnétisme des alliages Mn_2NiZ . Néanmoins, l'absence d'une demi-métallicité robuste dans ces phases pures motive l'exploration d'une stratégie complémentaire, basée sur le dopage chimique au fer (Fe), qui fera l'objet du chapitre suivant afin d'optimiser davantage leurs performances pour les applications spintroniques.

Bibliographies

- [1] S Ouardi, G H Fecher, C Felser, M Schwall, S S Naghavi, A Gloskovskii, B Balke, J Hamrle, K Postava, J Pištora, S Ueda, and K Kobayashi *Phys. Rev. B* **86** 045116 (2012).
- [2] Y Ma, H Hao, X Liu, H Luo, F Meng, and H Liu *Intermetallics* **93** 263 (2018).
- [3] A Obeidat, S Aburajoh, A Almahmoud, and K Aledealat *Mater. Chem. Phys.* **334** 130434 (2025).
- [4] B Aladerah, A Obeidat, and K Aledealat *Mater. Today Commun.* **38** 108378 (2024).
- [5] A Jaradat, S Abu-Rajouh, and A Obeidat *Phys. Lett. A* **532** 130211 (2025).
- [6] M Petersen, F Wagner, L Hufnagel, M Scheffler, P Blaha, and K Schwarz *Comput. Phys. Commun.* **126** 294 (2000).
- [7] T. Kanomata et al., « A Review on the Magnetovolume Effect of the Full Heusler Alloys Ni_2MnZ ($Z = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) », *Metals*, vol. 15, no 2, 2025, doi: 10.3390/met15020215.
- [8] L. Heyrendt, « Études des actions des forces magnétiques volumiques créées par un champ magnétique intense sur des fluides à seuil - possibilités de transition solide-gel ».
- [9] S. Iikubo, K. Kodama, K. Takenaka, H. Takagi, M. Takigawa, et S. Shamoto, « Local Lattice Distortion in the Giant Negative Thermal Expansion Material $\text{Mn}_3\text{Cu}_1\text{Ge}_x\text{N}$ », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no 20, p. 205901, nov. 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.101.205901.

- [10] I. Dirba, P. Komissinskiy, O. Gutfleisch, et L. Alff, « Increased magnetic moment induced by lattice expansion from α -Fe to α' -Fe₈N », *Journal of Applied Physics*, vol. 117, no 17, p. 173911, mai 2015, doi: 10.1063/1.4919601.
- [11] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, et K. Schwarz, « Calculated thermal properties of metals », *Phys. Rev. B*, vol. 37, no 2, p. 790-799, janv. 1988, doi: 10.1103/PhysRevB.37.790.
- [12] T. Gebhardt et al., « Influence of chemical composition and magnetic effects on the elastic properties of fcc Fe–Mn alloys », *Acta Materialia*, vol. 59, no 4, p. 1493-1501, févr. 2011, doi: 10.1016/j.actamat.2010.11.013.
- [13] X. Zhou, G. Li, F. Guo, L. Xue, X. Huang, et D. Jiang, « First principles investigation of the Structural, Mechanical, Electronic Properties and Debye temperature of W-Co alloys », *Fusion Engineering and Design*, vol. 170, p. 112715, sept. 2021, doi: 10.1016/j.fusengdes.2021.112715.
- [14] B. Govind, M. Srivastava, J. J. Pulikkotil, et D. K. Misra, « Electronic structure and magnetic properties of a full-Heusler Mn₂NiSb: Cu₂MnAl type structure », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 517, p. 167375, janv. 2021, doi: 10.1016/j.jmmm.2020.167375.
- [15] K Schwarz and P Blaha *Comput. Mater. Sci.* **28** 259 (2003).
- [16] A Togo *J. Phys. Soc. Jpn.* **92** 012001 (2023).
- [17] S Ouardi, G H Fecher, C Felser, and J Kübler *Phys. Rev. Lett.* **110** 100401 (2013).
- [18] I Galanakis, P H Dederichs, and N Papanikolaou *Phys. Rev. B* **66** 174429 (2002).
- [19] X Liang, A Bergara, L Wang, B Wen, Z Zhao, X-F Zhou, J He, G Gao, and Y Tian *Phys. Rev. B* **99** 100505 (2019).
- [20] J Kübler, G H Fecher, and C Felser *Phys. Rev. B* **76** 024414 (2007).
- [21] B Aladerah, A Alrousan, M Gharaibeh, and A Obeidat *Mater. Res. Express* **11** 036504 (2024).
- [22] M H Elahmar, H Rached, and D Rached *Mater. Chem. Phys.* **267** 124712 (2021).
- [23] A Amudhavalli, R Rajeswarapalanichamy, and K Iyakutti *J. Alloys Compd.* **708** 1216 (2017).
- [24] U. von Barth and L. Hedin, “A local exchange-correlation potential for the spin polarized case,” *J. Phys. C: Solid State Phys.*, vol. 5, no. 13, pp. 1629–1642, 1972, doi: 10.1088/0022-3719/5/13/012.
- [25] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, pp. B864–B871, 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [26] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k: An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Techn. Universität Wien, Austria, 2001.
- [27] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, “Slater–Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 174429, 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.66.174429.
- [28] T. Graf, C. Felser, and S. S. P. Parkin, “Simple rules for the understanding of Heusler compounds,” *Prog. Solid State Chem.*, vol. 39, no. 1, pp. 1–50, 2011, doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001.
- [29] E. C. Stoner, “Collective electron ferromagnetism,” *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 165, no. 922, pp. 372–414, 1938, doi: 10.1098/rspa.1938.0066.
- [30] J. F. Janak, “Uniform susceptibilities of metallic elements,” *Phys. Rev. B*, vol. 16, no. 1, pp. 255–262, 1977, doi: 10.1103/PhysRevB.16.255.
- [31] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon Press, Oxford, 1978.
- [32] F Zhang, I Batashev, N Van Dijk, and E Brück *Phys. Rev. Appl.* **17** 054032 (2022).
- [33] H Qian, R Cai, X Lu, W Sun, G Li, Z Wei, and J Liu *Mater. Des.* **244** 113162 (2024).

Chapitre IV

Résultats et Discussions

IV. Résultat et discussion.....	106
IV.1. Introduction.....	106
IV.2. Méthodologie de calcul.....	106
IV.3. Résultats et analyses	107
IV.3.1. Propriétés structurales	107
IV.3.1.1. Propriétés structurales des composés purs (sans dopage).....	107
IV.3.1.2. Effet du dopage au fer sur les propriétés structurales	108
IV.3.1.3. Énergies de formation et de cohésion	109
IV.3.2. Stabilité dynamique (propriétés phononiques)	110
IV.3.2.1. Courbes de dispersion des phonons	110
IV.3.2.2. Discussion qualitative de l'effet du dopage au fer sur la stabilité phononique	110
IV.3.3. Propriétés électroniques et effet du dopage au fer	111
IV.3.3.1. Analyse de la structure de bandes	111
IV.3.3.1.1. Composés purs MnNiZ (Z = Sb, Bi).....	112
IV.3.3.1.2. Effet du dopage au fer sur la structure de bandes	112
IV.3.3.2. Densité des états totale et partielle (DOS)	115
IV.3.3.2.1. Densité des états des composés purs MnNiZ (Z = Sb, Bi)	115
IV.3.3.2.2. Effet de la substitution par le Fe sur la densité des états	116
IV.3.3.3. Propriétés magnétiques et renforcement ferromagnétique induit par le Fe	121
IV.3.3.3.1. Moments magnétiques atomiques et total.....	121
IV.3.3.3.2. Effet du dopage au fer sur le ferromagnétisme	121
IV.3.3.4. Propriétés mécaniques et élastiques.....	122
IV.3.3.5. Propriétés thermoélectriques et rôle du dopage au fer	124
IV.3.3.5.1. Coefficient Seebeck	124
IV.3.3.5.2. Conductivité électrique	126
IV.3.3.5.3. Conductivité thermique.....	127
IV.3.3.5.4. Facteur de mérite thermoélectrique dépendant de la température (ZT)	128
IV.4. Conclusion	131
Bibliographies	132

IV. Résultat et discussion

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous adoptons une approche complémentaire en examinant l'influence du dopage au fer (Fe) sur le comportement structural et magnétique des composés *Half-Heusler* cubiques MnNiZ ($Z = \text{Sb, Bi}$). Bien que les systèmes parents MnNiZ soient déjà reconnus pour leur stabilité structurale et leur ordre magnétique, l'objectif principal de cette étude est d'analyser l'effet d'une substitution partielle du Mn par le Fe à une concentration de $x = 0,25$ sur la symétrie du réseau, les propriétés énergétiques et la stabilité de l'état ferromagnétique.

Cette étude vise ainsi à mieux comprendre les mécanismes physiques par lesquels l'incorporation du Fe peut modifier et potentiellement renforcer l'ordre ferromagnétique, tout en préservant l'intégrité structurale de la phase cubique. Les résultats obtenus fournissent des indications pertinentes pour la conception et l'optimisation de matériaux spintroniques robustes aux performances améliorées.

IV.2. Méthodologie de calcul

Dans ce chapitre, nous étendons notre étude aux alliages Mn_2NiZ ($Z = \text{Sb, Bi}$) avec $x = 0,25$, afin d'examiner l'effet du dopage sur l'amélioration du ferromagnétisme et des propriétés électroniques.

Les calculs ont été réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode FP-LAPW implémentée dans WIEN2k [1], en adoptant les mêmes paramètres de calcul que ceux utilisés pour les composés parent Mn_2NiZ (GGA-PBE, TB-mBJ et GGA+U dans le formalisme de Dudarev [2,4]).

Les paramètres de Hubbard utilisés pour Mn, Fe et Ni sont respectivement $U(\text{Mn}) = 3,96$ eV, $U(\text{Fe}) = 4,5$ eV et $U(\text{Ni}) = 6,87$ eV, afin de tenir compte des corrélations électroniques des orbitales 3d localisées [4,5].

L'énergie d'échange-corrélation a été traitée par l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [2].

Afin d'améliorer la description de la structure de bandes électroniques et de prédire avec précision les bandes interdites, le potentiel de Tran-Blaha modifié par Becke-Johnson (TB-mBJ) [3] a également été utilisé. Étant donné que Mn, Fe et Ni possèdent des orbitales 3d partiellement remplies avec un caractère électronique localisé, les interactions coulombiennes sur site ont été prises en compte par l'approche GGA+U, suivant le

formalisme de Dudarev [4]. Les paramètres U de Hubbard effectifs ont été choisis d'après des études antérieures : $U(\text{Mn}) = 3,96 \text{ eV}$, $U(\text{Fe}) = 4,5 \text{ eV}$ et $U(\text{Ni}) = 6,87 \text{ eV}$ [4,5], garantissant ainsi une prise en compte réaliste des effets de corrélation. L'optimisation structurale a été réalisée en minimisant l'énergie totale et les forces atomiques jusqu'à convergence : 10^{-5} Ry pour l'énergie totale, 10^{-4} e pour la densité de charge et 1 mRy/Bohr pour les forces sur chaque atome. Le paramètre de coupure des ondes planes a été fixé à $\text{RMT} \times K_{\text{max}} = 8,0$, et un maillage k de Monkhorst-Pack de $12 \times 12 \times 12$ a été utilisé pour les intégrations de la zone de Brillouin. Les densités d'états (DOS) totale et partielle ont été calculées pour analyser la structure électronique, et les structures de bandes polarisées en spin ont été calculées pour étudier l'ordre magnétique. Les constantes élastiques ont été calculées à l'aide du logiciel Elast intégré à WIEN2k [6], à partir de déformations de faible amplitude de la maille élémentaire optimisée. Les modules d'élasticité (B , G et E), le coefficient de Poisson (ν) et le facteur d'anisotropie (A) obtenus ont permis d'évaluer la stabilité mécanique et la ductilité. Les relations de dispersion des phonons et la densité d'états des phonons ont été calculées à l'aide du code Phonopy [7] dans le cadre de l'approximation harmonique, en utilisant des supercellules générées à partir des structures optimisées afin de confirmer la stabilité dynamique et d'étudier les grandeurs thermodynamiques telles que l'énergie libre de Helmholtz, l'entropie et la capacité thermique en fonction de la température. Les propriétés thermoélectriques, notamment le coefficient Seebeck (S), la conductivité électrique (σ/τ), la conductivité thermique électronique (κ_e/τ) et le facteur de mérite (ZT), ont été obtenues à l'aide du code BoltzTraP [8] basé sur la théorie semi-classique du transport de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation constant. Ces calculs ont été effectués sur une grille k dense ($40 \times 40 \times 40$) afin de garantir la précision numérique. Les résultats ont permis de comprendre en détail l'interaction entre la structure électronique, l'ordre magnétique et le comportement de transport.

IV.3. Résultats et analyses

IV.3.1. Propriétés structurales

IV.3.1.1. Propriétés structurales des composés purs (sans dopage)

Les composés MnNiZ cristallisent dans la structure cubique de type MgAgAs (type I), appartenant au groupe d'espace $F-43m$ ($n^\circ 216$), comme illustré sur la **figure IV.1(a)**. Dans cette configuration cristallographique, l'atome de manganèse occupe le site 4b ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$), le nickel le site 4c ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), tandis que l'atome Z (Sb ou Bi) est localisé

sur le site 4a (0, 0, 0), conformément à la structure demi-Heusler classique. Cette répartition atomique assure une structure cristalline stable, favorable à l'apparition de propriétés électroniques et magnétiques intéressantes.

Les paramètres de maille calculés pour MnNiSb sont de 5,76 Å (NM), 5,90 Å (FM) et 5,88 Å (AFM), comme reporté dans le [tableau IV.1](#). La valeur correspondant à la configuration ferromagnétique est en excellent accord avec les données de la littérature. Mohan et al ont rapporté une valeur théorique de 5,91 Å, tandis que Berry et al mesuré expérimentalement à 5,92 Å. Pour MnNiBi, les paramètres de réseau augmentent légèrement en raison du rayon ionique plus grand de Bi, avec des valeurs allant de 6,02 Å à 6,08 Å selon les différentes configurations magnétiques [9,10].

L'analyse énergétique des différentes configurations magnétiques révèle que la phase ferromagnétique (FM) correspond à l'état fondamental pour les deux composés purs, indiquant que l'ordre ferromagnétique est intrinsèquement stable dans ces systèmes. Le volume de la maille élémentaire présente également de légères variations : pour MnNiSb, il varie de 199,17 à 204,90 Å³ selon les phases NM, FM et AFM, tandis que pour MnNiBi, il se situe entre 224,15 et 225,34 Å³.

IV.3.1.2. Effet du dopage au fer sur les propriétés structurales

Le dopage a été modélisé par une substitution partielle du manganèse par le fer à la concentration $x = 0,25$, via une supercellule $2 \times 1 \times 1$. Conduisant aux compositions $\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{NiZ}$ ($Z = \text{Sb, Bi}$). Cette substitution permet d'analyser l'influence du fer sur la structure cristalline tout en conservant la topologie demi-Heusler.

Après dopage, les composés conservent leur structure cubique, bien que l'introduction du fer rompe l'équivalence des sites du manganèse dans la supercellule. Cette substitution ordonnée entraîne une réduction de symétrie du groupe d'espace $F-43m$ (n° 216) vers $P-43m$ (n° 215), comme illustré sur la [figure IV.1\(b\)](#). Une telle réduction est attendue pour une substitution ordonnée dans une supercellule et est cohérente avec les études DFT précédentes, telles que le HfNiSn dopé au Mn étudié par *Mirmehdi et al*, où le dopage a abaissé la symétrie de 216 à 215 sans compromettre la stabilité structurale [11].

Les paramètres de maille dans la configuration ferromagnétique augmentent légèrement après dopage, atteignant 5,91 Å pour $\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{NiSb}$ et 6,08 Å pour $\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{NiBi}$, traduisant une dilatation légère modérée du réseau du au dopant. Le volume de la maille élémentaire augmente légèrement après dopage pour $\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{NiSb}$, il varie entre 201,22 et 206,90 Å³, tandis que pour $\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{NiBi}$,

il se situe entre 224,64 et 225,82 Å³. Ces variations reflètent les effets combinés du dopage, des différences de taille ionique et de l'ordre magnétique sur la dilatation du réseau cristallin.

IV.3.1.3. Énergies de formation et de cohésion

La stabilité thermodynamique de l'ensemble des composés étudiés est confirmée par les valeurs négatives des énergies de formation et des énergies de cohésion, définies respectivement par :

$$\Delta E_{hf} = E_{\text{total}}(\text{MnNiZ}) - (E_{\text{Mn}} + E_{\text{Ni}} + E_{\text{Z}}) \quad (\text{III.1})$$

$$E_{\text{coh}} = E_{\text{MnNiZ}}^{\text{tot}} - (E_{\text{Mn}}^{\text{iso}} + E_{\text{Ni}}^{\text{iso}} + E_{\text{Z}}^{\text{iso}}) \quad (\text{III.2})$$

Les valeurs négatives de ces deux grandeurs traduisent des liaisons atomiques fortes et une excellente stabilité structurale, confirmant que les composés MnNiZ, qu'ils soient purs ou dopés au Fe, conservent une structure cubique stable et énergétiquement favorable [12,13].

Tableau IV. 3 : Paramètres structuraux calculés des composés MnNiZ (Z = Sb, Bi) et Mn_{1-x}Fe_xNiZ dopés au Fe, y compris les constantes de réseau, les volumes de la maille élémentaire et les configurations magnétiques

Materials	State	Lattice parameter (Å)			B'	E _{min} (Ry)	B ₀	Volume (Å ³)	Δ _{Hf} (Ry)	E _{coh} (Ry)
		Ours	Others	Exp						
MnNiSb	NM	5.76	//	//	4.66	-18326.124462	131.17	199.17	-2.31	-3.25
	FM	5.90	5.91^T	5.92^E	4.85	-18326.241184	131.34	204.90		
	AFM	5.88	//	//	4.62	-18326.228411	131.25	200.51		
Mn _{1-x} Fe _x NiSb x=0.25	NM	5.84	//	//	5.04	-73533.065872	107.11	201.22	-1.75	-2.89
	FM	5.91	//	//	4.66	-73533.210930	107.26	206.90		
	AFM	5.89	//	//	4.82	-73533.200930	107.19	203.46		
MnNiBi	NM	6.02	//	//	4.07	-48521.897403	152.17	224.15	-0.66	-1.94
	FM	6.07	//	//	3.88	-48522.032461	153.72	225.34		
	AFM	6.06	//	//	4.60	-48522.022214	153.17	224.91		
Mn _{1-x} Fe _x NiBi x=0.25	NM	6.07	//	//	5.88	-194316.235421	92.94	224.64	-1.67	-2.71
	FM	6.08	//	//	4.52	-194316.380479	93.44	225.82		
	AFM	6.08	//	//	4.63	-194316.370479	93.38	225.72		

^T([14]), ^E([15])

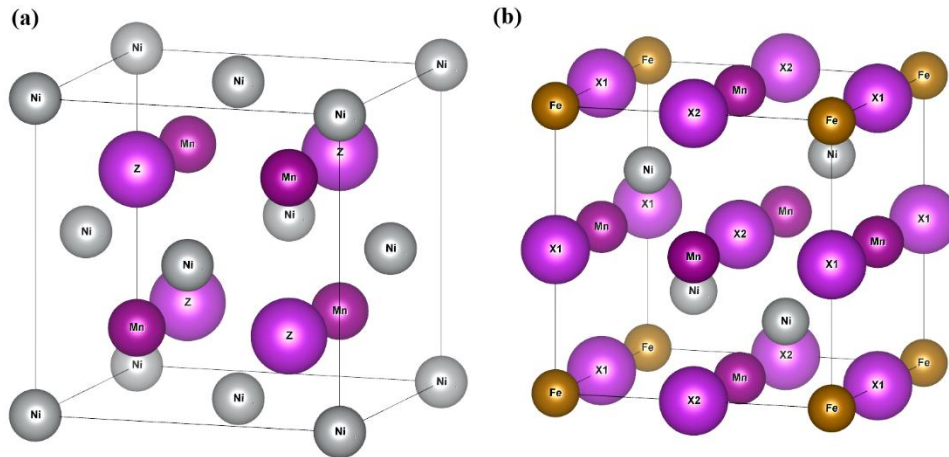


Figure IV. 2 : Structures cristallines de (a) MnNiZ ($Z = \text{Sb, Bi}$) dans la structure cubique $F-43m$ (n° 216) et (b) supercellule $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{NiZ}$ ($x = 0,25$) montrant la substitution de Fe et la réduction de symétrie résultante à $P-43m$ (n° 215).

IV.3.2. Stabilité dynamique (propriétés phononiques)

IV.3.2.1. Courbes de dispersion des phonons

Les courbes de dispersion des phonons des composés MnNiBi et MnNiSb purs, présentées respectivement sur la [figure IV.2\(ab\)](#), ne présentent aucune fréquence imaginaire sur l'ensemble de la zone de Brillouin, ce qui atteste de leur stabilité dynamique dans le cadre de l'approximation harmonique. L'absence totale de modes mous confirme que les deux composés correspondent à des minima locaux stables sur la surface d'énergie potentielle et sont résistants aux instabilités du réseau dues à de petits déplacements atomiques. Un tel comportement satisfait au critère fondamental de stabilité dynamique dans les solides cristallins et valide la fiabilité des structures cubiques optimisées utilisées dans les analyses ultérieures [14,15].

IV.3.2.2. Discussion qualitative de l'effet du dopage au fer sur la stabilité phononique

Outre l'établissement de la stabilité des composés parents, les résultats relatifs aux phonons présentés dans la [figure IV.2\(a-b\)](#) constituent une référence essentielle pour l'étude du comportement vibrationnel attendu des systèmes dopés au fer $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{NiBi}$ et $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{NiSb}$ $x = 0.25$. Le fer se substituant au manganèse au même site cristallographique sans altérer la structure cristalline sous-jacente, la stabilité dynamique des composés dopés peut être raisonnablement déduite de celle des phases pures. Cette déduction est confortée par la grande similarité des rayons atomiques et des masses atomiques du manganèse et du fer, ce qui limite les distorsions locales du réseau et minimise l'adoucissement des phonons induit par la masse. Par conséquent, l'introduction de fer à une concentration modérée ne devrait pas générer de modes vibrationnels instables

ni perturber le spectre phononique global, contrairement à ce qui est généralement observé dans les composés de Heusler et demi-Heusler dopés aux métaux de transition [16,17].

De plus, la séparation nette entre les branches acoustiques et optiques observée sur la **figure VI.2(a-b)** indique des constantes de force interatomiques robustes dans les réseaux purs, suggérant que le réseau vibrationnel est suffisamment rigide pour permettre le dopage substitutionnel. Des études théoriques antérieures ont démontré que lorsqu'un réseau hôte dynamiquement stable ne présente aucune anomalie à basse fréquence, la substitution par des métaux de transition chimiquement et structurellement compatibles préserve généralement la stabilité dynamique, même en l'absence de calculs explicites de phonons pour les supercellules dopées [14,18]. Par conséquent, bien que des calculs complets de dispersion des phonons n'aient pas été effectués pour les systèmes dopés au fer en raison de leur coût de calcul élevé, la stabilité des phonons de MnNiBi et MnNiSb illustrée sur la **figure IV.2(a-b)** constitue une preuve indirecte solide que leurs homologues dopés au fer restent dynamiquement stables.

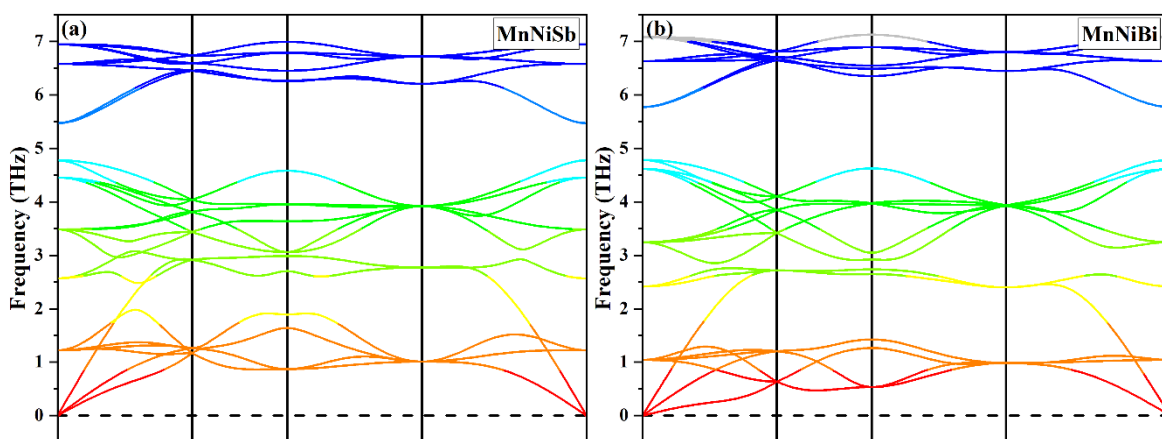


Figure IV. 3 : Courbes de dispersion des phonons des composés purs : (a) MnNiSb et (b) MnNiBi

IV.3.3. Propriétés électroniques et effet du dopage au fer

IV.3.3.1. Analyse de la structure de bandes

Les propriétés électroniques des composés MnNiZ (Z = Sb, Bi) et de leurs homologues dopés au fer ont été étudiées à l'aide de calculs de structure de bandes polarisées en spin, réalisés dans les approximations GGA, GGA+U et TB-mBJ+U. Les valeurs des bandes interdites obtenues sont regroupées dans le **tableau IV.2**, tandis que les structures de bandes correspondant aux canaux de spin majoritaire et minoritaire sont présentées dans les **figures IV.3(a-f) à IV.6(a-f)**.

IV.3.3.1.1. Composés purs MnNiZ (Z = Sb, Bi)

Pour le composé MnNiSb un analysé par des calculs de structure de bandes à spin polarisé, en utilisant les approximations GGA, GGA+U et TB-mBJ+U. Les résultats sont résumés dans le **tableau IV.2**, tandis que les structures de bandes pour les canaux de spin up et spin down sont présentées dans les **figures IV.3(af)** à **IV.6(af)** pour chaque composé. Pour le composé MnNiSb pur, les structures de bandes, dans les trois approximations, indiquent un caractère demi-métallique, avec une bande interdite présente dans le canal de spin down et un comportement métallique dans le canal de spin up (**figures IV. 3(af)**). Les valeurs de la bande interdite calculées dans le canal de spin down sont de 0,522 eV (GGA), 0,457 eV (GGA+U) et 0,582 eV (TB-mBJ+U), comme indiqué dans le **tableau IV.2**. Ce comportement demi-métallique est cohérent avec les études précédentes sur des composés demi-Heusler similaires, où les demi-Heusler à base de Mn présentent une conduction polarisée en spin avec une polarisation de spin proche de 100 % au niveau de Fermi [19,20].

En revanche, MnNiBi présente un comportement métallique dans toutes les approximations (GGA, GGA+U et TB-mBJ+U), avec un gap nul dans le canal spin-down, comme le montrent les **Figures IV.4(a-f)** et le **Tableau IV.2**. Ce caractère métallique est attribué à l'élargissement des bandes hybrides Bi-p et Ni-d à proximité du niveau de Fermi, ce qui réduit la séparation en spin observée dans MnNiSb.

IV.3.3.1.2. Effet du dopage au fer sur la structure de bandes

Après un dopage de 25 % en Fe sur le site Mn, les propriétés électroniques évoluent différemment selon l'élément Z. Pour MnNiSb:Fe, le caractère demi-métallique est conservé dans toutes les approximations, avec des valeurs du gap dans le canal spin-down légèrement modifiées : 0,465 eV en GGA, 0,632 eV en GGA+U et 0,657 eV en TB-mBJ+U, comme illustré dans les **Figures IV.5(a-f)**. Cela met en évidence la robustesse du caractère demi-métallique vis-à-vis de la substitution par le Fe, en accord avec les tendances rapportées pour d'autres demi-Heusler à base de Mn, où une substitution partielle sur le site X ne perturbe pas significativement la structure électronique polarisée en spin [21,22].

Pour MnNiBi:Fe (**Figures IV.6(a-f)**), la structure de bandes présente un comportement plus complexe. Bien que le matériau reste métallique dans l'approximation GGA (bande interdite de 0 eV), les approximations GGA+U et TB-mBJ+U prévoient l'émergence d'un caractère demi-métallique, avec des bandes interdites respectives de 0,428 eV et 0,479 eV. Cette transition d'un état métallique à un état semi-métallique, induite par

l'inclusion des interactions coulombiennes sur site (U) et l'utilisation du potentiel TB-mBJ, souligne l'importance des effets de corrélation électronique dans les demi-Heusler à base de bismuth. Une telle demi-métallicité induite par corrélation a également été observée dans des demi-Heusler à base de manganèse dopés au fer ou au cobalt, confirmant le rôle de U et du dédoublement d'échange dans la stabilisation des bandes interdites à spin polarisé.

Tableau IV. 4 : Bande interdite résolue en spin et nature électronique de MnNiZ (Z = Sb, Bi) et des composés dopés au Fe calculées à l'aide des approximations GGA, GGA+U et TB-mBJ+U

Compound	GGA (Spin-DN)	Nature	GGA+U (Spin-DN)	Nature	TB-mBJ+U(Spin-DN)	Nature
MnNiSb	0.522	Semiconductor	0.457	Semiconductor	0.582	Semiconductor
MnNiBi	0.000	Metal	0.000	Metal	0.000	Metal
MnNiSb:Fe	0.465	Semiconductor	0.632	Semiconductor	0.657	Semiconductor
MnNiBi:Fe	0.000	Metal	0.428	Semiconductor	0.479	Semiconductor

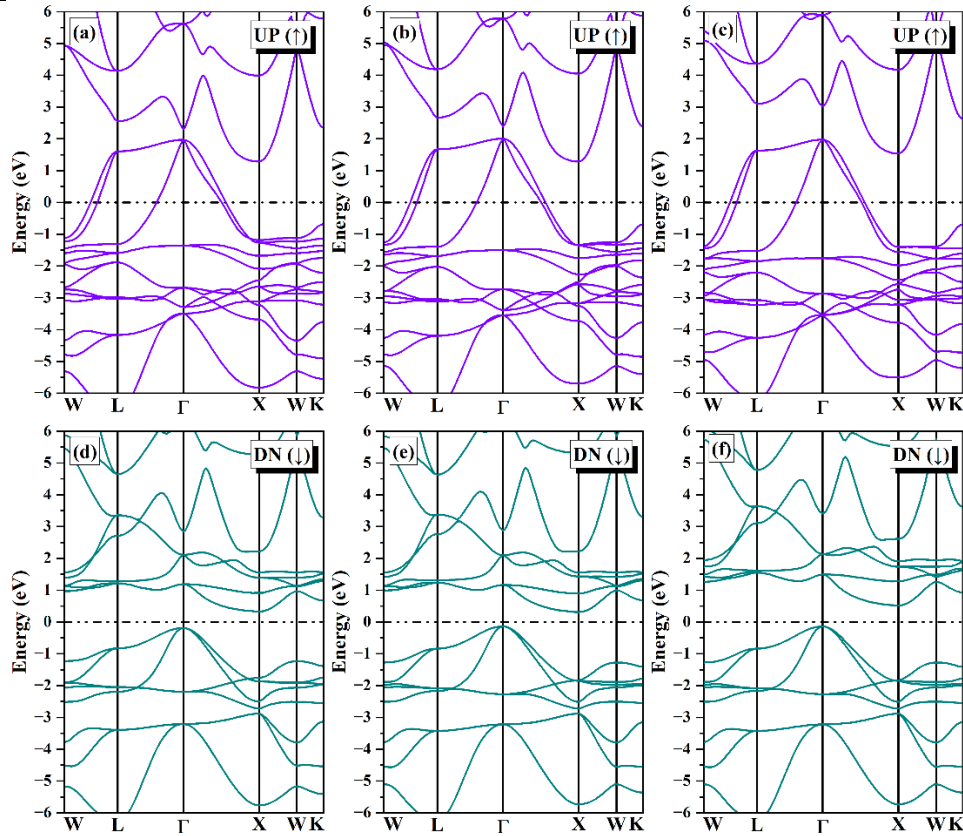


Figure III. 4 : Structures de bandes polarisées en spin de MnNiSb calculées à l'aide des approximations (a,d) GGA, (b,e) GGA+U et (c,f) TB-mBJ+U pour les canaux de spin up et spin down.

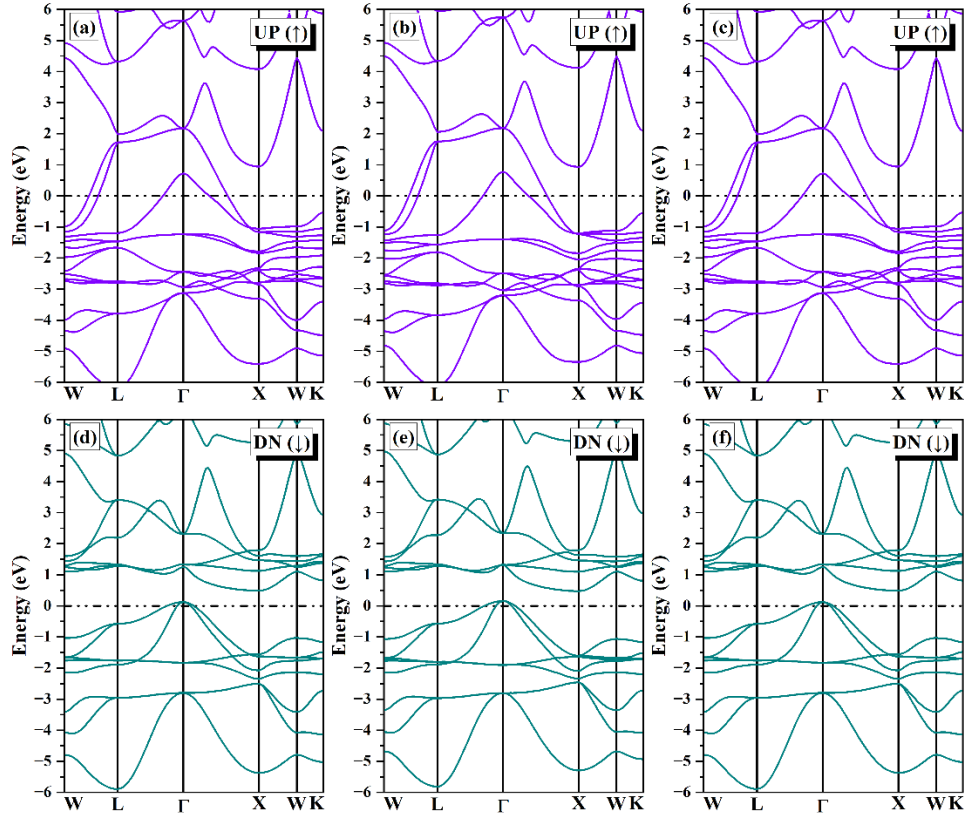


Figure IV. 5 : Structures de bandes polarisées en spin de MnNiBi calculées en utilisant les approximations (a,d) GGA, (b,e) GGA+U et (c,f) TB-mBJ+U pour les canaux de spin up et spin down.

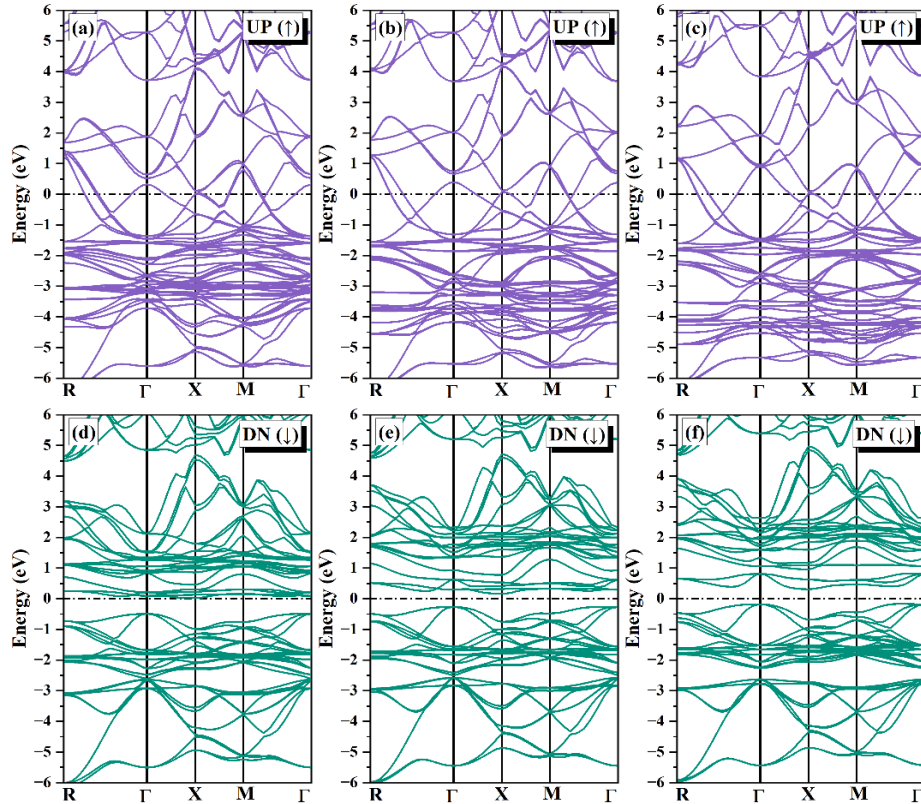


Figure IV. 6 : Structures de bandes polarisées en spin du MnNiSb dopé au Fe ($\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{NiSb}$) calculées à l'aide de (a,d) GGA, (b,e) GGA+U et (c,f) TB-mBJ+U pour les canaux de spin up et spin down.

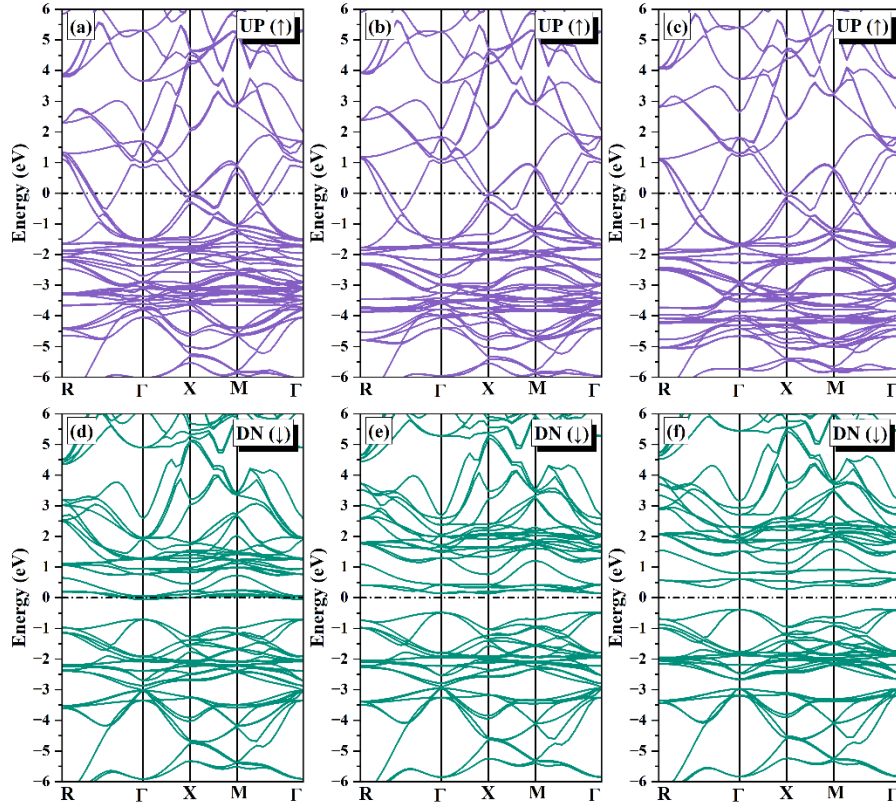


Figure IV. 7 : Structures de bandes polarisées en spin de MnNiBi dopé au Fe ($\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{NiBi}$) calculées en utilisant (a,d) GGA, (b,e) GGA+U et (c,f)TB-mBJ+U pour les canaux de spin up et spin down.

IV.3.3.2. Densité des états totale et partielle (DOS)

Les densités d'états (DOS) totales et partielles des composés MnNiZ ($Z = \text{Sb}, \text{Bi}$) et de leurs homologues dopés au fer sont présentées sur les **figures IV.7(a-f) à IV.10(a-f)**. Ces résultats permettent d'approfondir l'interprétation des propriétés électroniques mises en évidence par les structures de bandes (**figures IV.3 à IV.6**) et par les valeurs de bandes interdites récapitulées dans le **tableau IV.2**, en identifiant l'origine orbitale des états électroniques au voisinage du niveau de Fermi.

IV.3.3.2.1. Densité des états des composés purs MnNiZ ($Z = \text{Sb}, \text{Bi}$)

Le composé pur MnNiSb , la densité d'états (DOS) confirme clairement son caractère demi-métallique : le canal de spin majoritaire présente des états finis au niveau de Fermi, tandis que le canal de spin minoritaire montre un gap bien défini dans tous les schémas de calcul. La DOS projetée indique que les états Mn-3d et Ni-3d dominent la région proche du niveau de Fermi, alors que les états Sb-p se situent à des énergies plus profondes. L'inclusion de l'interaction de Coulomb locale (GGA+U) ainsi que l'utilisation du potentiel TB-mBJ+U affinent les caractéristiques des états Mn-d et repoussent davantage les états d minoritaires loin du niveau de Fermi, ce qui élargit le gap minoritaire en accord avec

les résultats de la structure de bandes et avec les tendances bien établies dans les Half-Heusler à base de Mn présentant une polarisation de spin quasi totale [23,24].

En revanche, la densité d'états (DOS) de MnNiBi révèle un comportement métallique dans toutes les approximations, avec des états finis au niveau de Fermi dans les deux canaux de spin et une forte hybridation entre les états Bi-p et Ni/Mn-d. Ce fort mélange p-d comble la région du gap minoritaire et empêche l'apparition de la demi-métallicité, expliquant ainsi le caractère métallique observé dans les **Figures IV.4(a-f)** et concordant avec des travaux antérieurs montrant que les Half-Heusler contenant du Bi présentent une séparation d'échange réduite en raison d'interactions p-d renforcées [25,26].

IV.3.3.2.2. Effet de la substitution par le Fe sur la densité des états

La substitution par le Fe induit des modifications notables dans les spectres électroniques. Pour MnNiSb:Fe, la densité d'états (DOS) montre que le caractère demi-métallique est préservé quelle que soit l'approximation utilisée les états Fe-d s'hybrident principalement avec les états Mn-d et Ni-d dans le canal majoritaire, tandis que le gap minoritaire reste ouvert, confirmant la robustesse de la demi-métallicité lors de la substitution sur le site Mn. La DOS du canal de spin minoritaire demeure totalement supprimée au niveau de Fermi dans les approches GGA, GGA+U et TB-mBJ+U, en accord avec les **Figures IV.3(a-f)** et les valeurs de gap du **Tableau IV.2**. Ce comportement est cohérent avec la stabilité rapportée des structures électroniques polarisées en spin dans les half-Heusler à base de Mn dopés [11].

Pour MnNiBi:Fe, en revanche, la densité d'états (DOS) met en évidence une transformation induite par les corrélations électroniques : alors que l'approximation GGA conduit à un comportement métallique similaire à celui de MnNiBi pur, les approches GGA+U et TB-mBJ+U déplacent les états d minoritaires loin du niveau de Fermi et réduisent le poids spectral des états Bi-p autour de E_F , ouvrant ainsi un gap minoritaire net et générant un état demi-métallique. Ceci explique les valeurs de gap rapportées dans le **Tableau III.2** ainsi que la transition observée dans les **Figures III.4(a-f)**. L'interaction conjointe entre la substitution par le Fe et les effets de corrélation atténue ainsi la forte hybridation Bi-p / d présente dans MnNiBi pur et stabilise un gap polarisé en spin, un phénomène en accord avec des études antérieures montrant que l'introduction du paramètre U ou de potentiels d'échange avancés peut révéler une demi-métallicité latente dans les systèmes Heusler dopés [11].

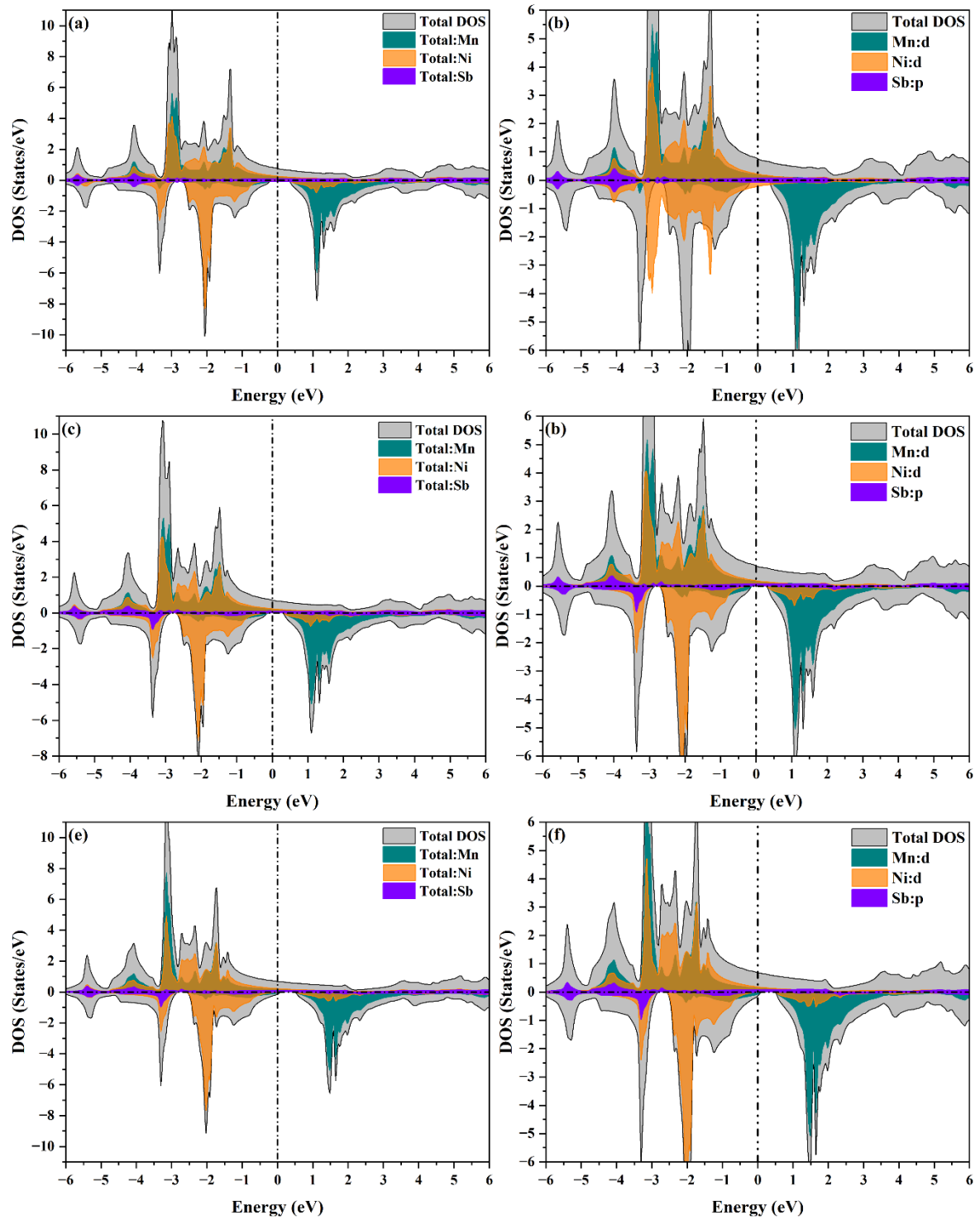


Figure III. 8 : Densité totale et partielle d'états (TDOS et PDOS) de MnNiSb calculée à l'aide de (ab) GGA, (cd) GGA+U et (e- f) TB -mBJ+U pour les canaux de spin up et spin down.

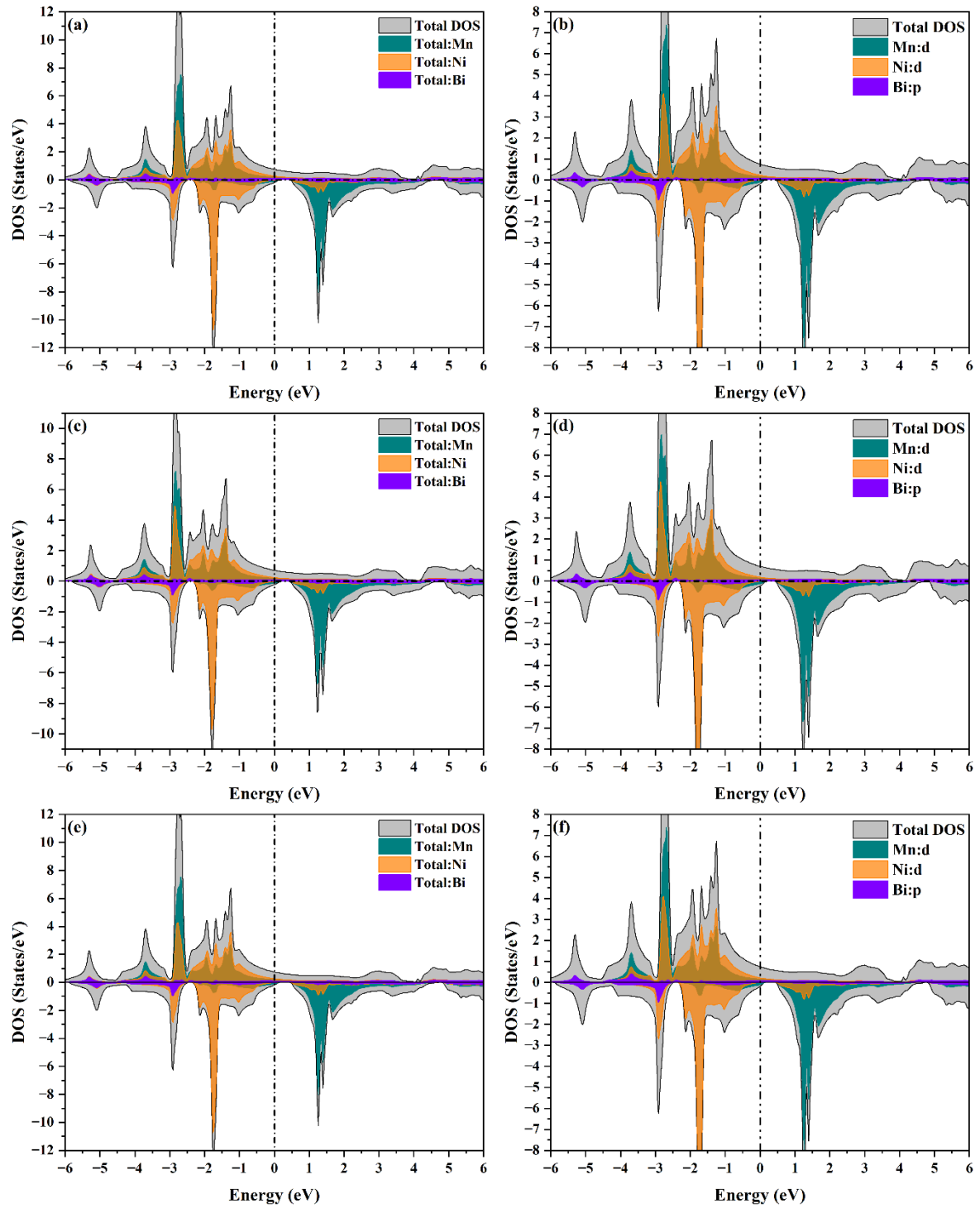


Figure IV. 9 : Densité totale et partielle d'états (TDOS et PDOS) de MnNiBi calculée à l'aide de (ab) GGA, (cd) GGA+U et (e- f) TB -mBJ+U pour les canaux de spin up et spin down.

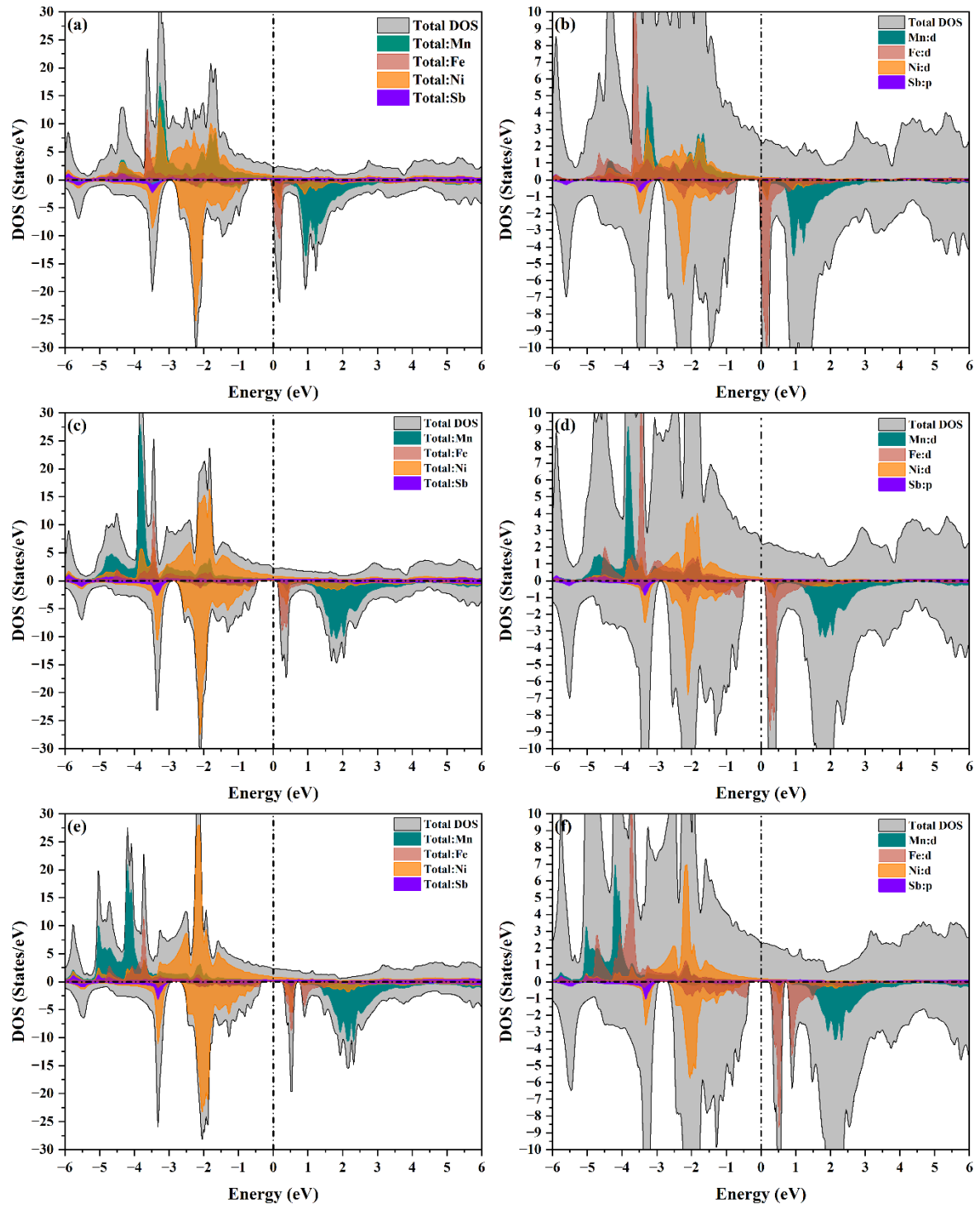


Figure IV. 10 : Densité totale et partielle d'états (TDOS et PDOS) de MnNiSb dopé au Fe (MnNiSb:Fe) calculée à l'aide de (ab) GGA, (cd) GGA+U et (ef) TB-mBJ+U pour les canaux de spin up et spin down.

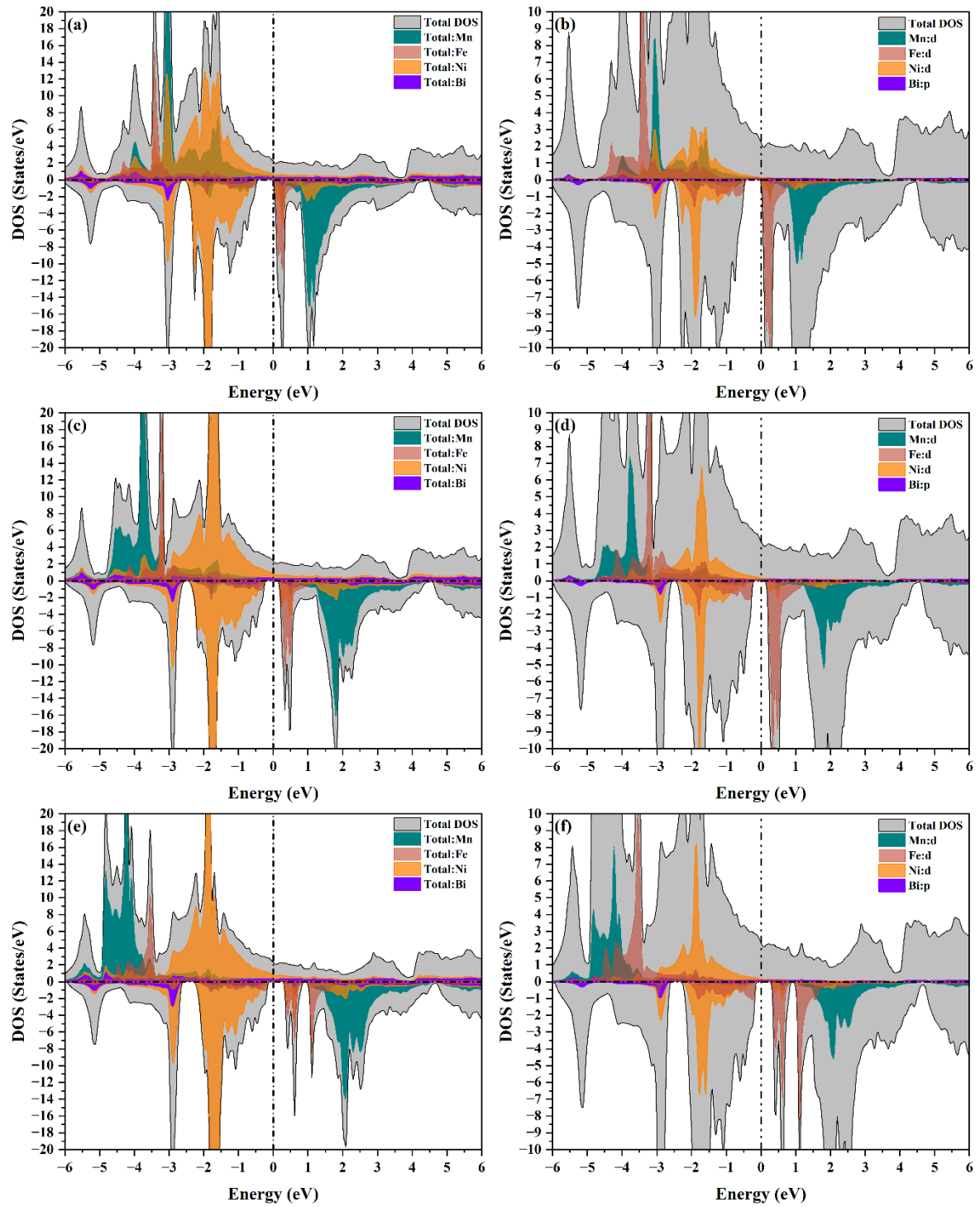


Figure IV. 11 : Densité totale et partielle d'états (TDOS et PDOS) de MnNiBi dopé au Fe (MnNiBi:Fe) calculée à l'aide de (ab) GGA, (cd) GGA+U et (e- f) TB -mBJ+U pour les canaux de spin up et spin down.

IV.3.3.3. Propriétés magnétiques et renforcement ferromagnétique induit par le Fe

Les propriétés magnétiques fournissent des informations sur l'intensité du champ magnétique du matériau et de ses éléments constitutifs. Pour ces raisons, nous avons calculé les moments magnétiques locaux, interstitiels et totaux dans la cellule unitaire des composés MnNiZ (Z = Sb, Bi) et de leurs homologues dopés au fer a été étudié par des calculs DFT à spin polarisé, et les résultats sont résumés dans le [tableau IV.3](#).

IV.3.3.3.1. Moments magnétiques atomiques et total

Pour les composés purs, les moments magnétiques totaux par maille élémentaire sont de 4,01 μB pour MnNiSb et de 4,08 μB pour MnNiBi, ce qui est cohérent avec le caractère demi-métallique de MnNiSb et le caractère métallique de MnNiBi mis en évidence dans l'analyse des propriétés électroniques. Les atomes de Mn portent le moment magnétique dominant, avec des valeurs de 3,82 μB dans MnNiSb et de 3,97 μB dans MnNiBi, tandis que Ni contribue faiblement ($\approx 0,25\text{--}0,27 \mu\text{B}$) et que les atomes Sb ou Bi présentent des moments induits négligeables. Le faible moment magnétique interstitiel (μ^{int}) confirme que la polarisation de spin est principalement localisée sur les sites des métaux de transition, en accord avec des travaux antérieurs sur les Half-Heusler à base de Mn [27,28].

IV.3.3.3.2. Effet du dopage au fer sur le ferromagnétisme

Lors du dopage au fer (Fe) en remplacement du manganèse ($\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{NiZ}$), le moment magnétique total par maille augmente pour atteindre 7,00 μB aussi bien pour MnNiSb:Fe que pour MnNiBi:Fe. Cette augmentation provient essentiellement du moment magnétique élevé du Fe ($\approx 3,37 \mu\text{B}$ dans MnNiSb:Fe et 3,56 μB dans MnNiBi:Fe), ainsi que d'une légère diminution du moment du Mn par rapport aux composés purs, traduisant une redistribution de la densité de spin entre les atomes Mn et Fe. L'atome de Ni conserve un faible moment positif ($\approx 0,29\text{--}0,31 \mu\text{B}$), tandis que Sb et Bi présentent de faibles contributions négatives ; le moment interstitiel augmente légèrement dans MnNiSb:Fe et reste faible dans MnNiBi:Fe. Ces résultats indiquent que l'alignement ferromagnétique des spins Mn et Fe est robuste et que la substitution par le Fe renforce la magnétisation nette sans perturber le caractère demi-métallique ou métallique global, en accord avec les tendances observées dans d'autres systèmes Half-Heusler à base de Mn dopés au Fe [29,30].

Tableau IV. 5 : Moments magnétiques atomiques et totaux (μ_B) pour MnNiSb, MnNiBi et leurs homologues dopés au Fe

Material	μ^{Mn}	μ^{Fe}	μ^{Ni}	μ^{Sb}	μ^{int}	μ^{cell}
MnNiSb	3.82047	//	0.26670	-0.07747	0.00162	4.01
MnNiBi	3.96868	//	0.24456	-0.07759	-0.02330	4.08
MnNiSb:Fe	3.23336	3.37109	0.31322	-0.04067	0.12300	7.00
MnNiBi:Fe	3.24691	3.55850	0.29246	-0.05175	-0.04612	7.00

IV.3.3.4. Propriétés mécaniques et élastiques

Contrairement au chapitre précédent, centré sur l'effet des variations volumiques, ce chapitre est consacré à l'influence chimique du dopage au fer sur les propriétés mécaniques et élastiques des composés MnNiZ et de leurs dérivés dopés au Fe (MnNiSb, MnNiSb:Fe, MnNiBi et MnNiBi:Fe). Ces propriétés ont été étudiées de manière systématique afin d'évaluer la stabilité structurale, la ductilité, la rigidité et l'anisotropie élastique de ces matériaux. Les constantes élastiques calculées, ainsi que les propriétés mécaniques dérivées, sont regroupées dans le **Tableau IV.4**.

Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} constituent des descripteurs fondamentaux de l'élasticité cristalline, car elles traduisent directement la réponse du matériau aux contraintes normales et de cisaillement.

Tous les composés étudiés vérifient ces conditions, confirmant ainsi leur stabilité mécanique. Les valeurs élevées de C_{11} et C_{12} observées pour MnNiBi (161,636 et 155,536 GPa, respectivement) et MnNiBi:Fe (171,925 et 137,631 GPa) indiquent une plus forte résistance aux déformations longitudinales et volumiques comparativement aux composés à base de MnNiSb. L'augmentation notable de C_{44} dans les composés dopés au Fe (MnNiSb:Fe : 49,045 GPa ; MnNiBi:Fe : 69,884 GPa) traduit une meilleure résistance aux déformations par cisaillement, suggérant que l'incorporation du Fe renforce le réseau cristallin face aux contraintes de cisaillement.

Le module de compressibilité volumique K :

MnNiBi présente la valeur la plus élevée de K (157,236 GPa), indiquant un réseau faiblement compressible, tandis que le dopage au Fe réduit légèrement ce module à 149,729 GPa dans MnNiBi:Fe. Cette diminution peut être attribuée à un léger assouplissement du réseau induit par la substitution du Fe. De manière similaire, MnNiSb:Fe présente une valeur de K (98,109 GPa) inférieure à celle de MnNiSb (103,743 GPa), montrant que l'effet du dopage dépend de la nature de l'anion (Sb ou Bi).

Le module de cisaillement G

Le dopage au Fe entraîne une augmentation significative de G dans MnNiSb:Fe (34,004 GPa) et MnNiBi:Fe (48,789 GPa), indiquant un renforcement de la rigidité du réseau vis-à-vis des forces de cisaillement. Il est intéressant de noter que, bien que MnNiBi possède un module de compressibilité plus élevé que MnNiSb, son module de cisaillement (26,689 GPa) reste inférieur à celui de MnNiSb:Fe, ce qui montre que les rigidités volumiques et de cisaillement ne varient pas nécessairement de manière proportionnelle.

Le module de Young E :

La valeur la plus élevée de E est observée pour MnNiBi:Fe (131,97 GPa), confirmant l'effet combiné de l'augmentation du module de cisaillement et d'un module volumique élevé suite au dopage au Fe. Cela indique que l'incorporation du Fe rigidifie efficacement le réseau et améliore la résistance à la déformation mécanique. À l'inverse, MnNiSb non dopé présente le module de Young le plus faible (53,066 GPa), soulignant son caractère relativement plus souple.

Le coefficient de Poisson ν :

Le coefficient de Poisson est une mesure de l'expansion latérale sous traction uniaxiale. Tous les composés présentent des valeurs comprises entre 0,344 et 0,419, caractéristiques d'un comportement métallique ductile [31]. MnNiSb et MnNiBi, avec des valeurs de ν proches de 0,414 et 0,419 respectivement, indiquent une plus grande dilatation latérale, tandis que les composés dopés au Fe affichent des valeurs légèrement plus faibles (0,344–0,352), suggérant une réduction de la complaisance latérale et une augmentation de la rigidité directionnelle.

La pression de Cauchy $C_p = C_{12} - C_{44}$ [23] :

Tous les composés présentent des valeurs positives de C_p , avec un maximum pour MnNiBi (113,088 GPa), confirmant leur forte ductilité et leur caractère métallique. Le dopage au Fe réduit C_p dans MnNiSb:Fe (41,435 GPa) et MnNiBi:Fe (67,747 GPa), ce qui indique une augmentation du caractère covalent directionnel, réduisant partiellement la ductilité tout en améliorant la résistance au cisaillement.

Le facteur d'anisotropie élastique A :

Le facteur d'anisotropie quantifie le degré d'anisotropie élastique, avec $A = 1$ correspondant à un comportement isotrope. MnNiSb et MnNiBi présentent des valeurs très élevées (13,81 et 13,91), indiquant une forte dépendance directionnelle des propriétés élastiques.

Le dopage au Fe réduit significativement ce facteur (MnNiSb:Fe : 4,28, MnNiBi:Fe : 4,08), suggérant une amélioration de l'isotropie élastique.

Enfin, **Le rapport de Pugh [21] :**

Les composés non dopés MnNiSb (5,53) et MnNiBi (3,47) sont clairement ductiles. Bien que le dopage au Fe réduise le rapport **B/G**(MnNiSb:Fe : 2,58 ; MnNiBi:Fe : 2,33), tous les composés restent dans le domaine ductile, montrant que la substitution par le Fe permet d'ajuster l'équilibre entre rigidité au cisaillement et ductilité sans induire de fragilité.

Tableau IV. 6 : Propriétés mécaniques et élastiques des composés MnNiZ et des variantes dopées au Fe				
Property	MnNiSb	MnNiSb:Fe	MnNiBi	MnNiBi:Fe
Elastic constant C_{11} (GPa)	106.618	113.366	161.636	171.925
Elastic constant C_{12} (GPa)	102.305	90.480	155.536	137.631
Elastic constant C_{44} (GPa)	29.820	49.045	42.448	69.884
Bulk modulus K (GPa)	103.743	98.109	157.236	149.729
Shear modulus G (GPa)	18.755	34.004	26.689	48.789
Young's modulus E (GPa)	53.066	91.447	75.787	131.97
Poisson's ratio ν	0.414	0.344	0.419	0.352
Cauchy pressure C_p (GPa)	72.485	41.435	113.088	67.747
Anisotropic factor A	13.81	4.28	13.91	4.08
Pugh's ratio B/G	5.53	2.58	3.47	2.33

IV.3.3.5. Propriétés thermoélectriques et rôle du dopage au fer

IV.3.3.5.1. Coefficient Seebeck

La dépendance en température du coefficient de Seebeck S pour MnNiBi, MnNiSb et leurs homologues dopés au Fe ($x = 0,25$) présente des tendances distinctes, reflétant la structure électronique sous-jacente et l'influence des dopants magnétiques. Comme illustré à la Figure III.11(a), le composé MnNiBi non dopé montre un coefficient de Seebeck positif augmentant de manière monotone, passant de $1.27 \times 10^{-5} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}/50 \text{ K}$ à $9.85 \times 10^{-5} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}/1200 \text{ K}$. Ce comportement est caractéristique des systèmes dominés par un seul type de porteurs de charge. Il est cohérent avec les matériaux demi-Heusler métalliques ou demi-métalliques, pour lesquels la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi varie progressivement avec la température, conduisant à une augmentation quasi linéaire de la force thermoélectrique sous l'effet de l'excitation thermique [32,33].

Le dopage au Fe dans MnNiBi modifie profondément ce comportement. Le coefficient de Seebeck de MnNiBi:Fe est fortement supprimé sur toute la plage de température, atteignant seulement $3.0\text{-}5.0 \times 10^{-4} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ aux températures élevées et devenant quasi nul à basse température. Cette réduction indique que la substitution

par le Fe introduit des porteurs supplémentaires ou des états d'impuretés près du niveau de Fermi, diminuant ainsi l'entropie par porteur de charge et, par conséquent, la valeur de S . De telles diminutions du pouvoir thermoélectrique après dopage par des métaux de transition sont couramment observées dans les intermétalliques thermoélectriques et reflètent la dépendance inverse du coefficient de Seebeck vis-à-vis de la concentration en porteurs [33,34]. Il est important de noter que MnNiBi passe d'un comportement métallique à demi-métallique après dopage au Fe dans cette étude, ce qui suggère que l'apparition d'un canal de conduction polarisé en spin et les modifications de bandes induites par le Fe contribuent directement à la réduction de S via une disponibilité accrue de porteurs et d'éventuels effets de diffusion dépendants du spin [35].

La réponse thermoélectrique de MnNiSb non dopé est nettement supérieure à celle de MnNiBi sur toute la gamme de température, avec S augmentant de $1.62 \times 10^{-5} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ /50 K à $1.78 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ /1200 K. Ces valeurs élevées suggèrent une densité de porteurs plus faible, une pente plus marquée de la densité d'états au niveau de Fermi ou une masse effective plus élevée des porteurs de charge dans MnNiSb, des facteurs connus pour améliorer le pouvoir thermoélectrique dans les systèmes demi-Heusler [36]. Étant donné que MnNiSb présente une demi-métallicité intrinsèque, ce comportement est compatible avec un transport thermoélectrique dominé par un seul canal de spin, associé à une structure électronique favorable.

Le comportement le plus remarquable est observé pour MnNiSb:Fe, où le coefficient de Seebeck subit une inversion de signe. S devient négatif entre 150 et 700 K, atteignant un minimum d'environ $-2.04 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ à 150 K, avant de redevenir positif à plus haute température. Cette inversion de signe indique un changement du type de porteurs dominants, passant des trous aux électrons dans l'intervalle de température intermédiaire. Un tel comportement est typique des systèmes où des états d'impuretés ou des niveaux résonants induits par le dopage introduisent des porteurs de type électron qui dominent le transport sur une plage de température donnée [32]. Au-delà d'environ 750 K, les porteurs intrinsèques activés thermiquement peuplent les états de la bande de valence, rétablissant un transport dominé par les trous et un coefficient de Seebeck positif. La combinaison des interactions d'échange magnétique et du dédoublement de bandes induit par le Fe peut renforcer cette compétition entre canaux d'électrons et de trous, expliquant le croisement observé [37].

IV.3.3.5.2. Conductivité électrique

La dépendance en température de la conductivité électrique σ apporte des informations essentielles sur les mécanismes de transport et sur la manière dont le dopage au Fe modifie le comportement des systèmes demi-Heusler, en cohérence avec les tendances observées pour le coefficient de Seebeck (**Figure IV.11(b)**). Pour MnNiBi non dopé, la conductivité est extrêmement élevée dès les basses températures ($\sim 8,44 \times 10^{19}$ dans les unités considérées à 50 K) et augmente légèrement avec la température pour atteindre $\sim 9,07 \times 10^{19}$ à 1200 K. Cette conductivité soutenue et élevée indique un régime métallique dégénéré, caractérisé par une très forte concentration de porteurs et une diffusion faiblement dépendante de la température. Ce comportement est cohérent avec l'augmentation monotone du coefficient de Seebeck, bien que les porteurs soient abondants, l'excitation thermique modifie leur distribution énergétique, entraînant une augmentation modérée de la thermoélectricité avec la température.

Après dopage au Fe, la conductivité de MnNiBi:Fe devient quasi nulle à 50 K, puis augmente fortement avec la température pour atteindre environ $8,71 \times 10^{18}$ à 1200 K, soit plus d'un ordre de grandeur en dessous de celle du composé non dopé. Ce comportement d'activation marqué suggère qu'une fraction importante des porteurs introduits par le Fe n'est pas libre à basse température, probablement en raison de leur localisation ou d'une diffusion intense par des impuretés magnétiques. Les atomes de Fe, porteurs de moments magnétiques, peuvent diffuser les électrons de conduction via des interactions dépendantes du spin, réduisant fortement la mobilité des porteurs, en particulier à basse température. À mesure que la température augmente, l'énergie thermique permet aux porteurs de s'extraire de ces états localisés ou piégés par les impuretés, améliorant ainsi la conduction. Un tel comportement activé thermiquement a déjà été observé dans des systèmes Heusler dopés, où les dopants introduisent des bandes d'impuretés ou des états localisés nécessitant une activation thermique pour contribuer à la conduction [38].

Dans MnNiSb, la conductivité est plus faible que dans MnNiBi mais montre néanmoins une augmentation régulière avec la température (de $\sim 1,94 \times 10^{19}$ à 50 K à $\sim 3,24 \times 10^{19}$ à 1200 K), reflétant un caractère demi-métallique où un seul canal de spin domine la conduction. Le coefficient de Seebeck plus élevé du composé Sb non dopé, comparé à son homologue Bi, indique une concentration en porteurs plus faible ou une masse effective plus élevée, contribuant à un meilleur rendement thermoélectrique

malgré une conductivité modérée. Cet équilibre entre σ et S est typique des performances thermoélectriques optimisées dans les alliages demi-Heusler [39,40].

Pour MnNiSb:Fe, la conductivité reste extrêmement faible jusqu'aux températures élevées, atteignant seulement $\sim 1,83 \times 10^{18}$ à 1200 K. Cette suppression prononcée par rapport au composé non dopé indique que le Fe introduit des centres de diffusion importants ou des états localisés qui entravent fortement le transport des porteurs. Associée au comportement non monotone du coefficient de *Seebeck* (inversion de signe à température intermédiaire), cette observation suggère une interaction complexe, le Fe introduit probablement des états donneurs de type électron, mais ceux-ci sont fortement diffusés, possiblement par des moments magnétiques, limitant la conduction. À haute température, une partie de ces porteurs est thermiquement délocalisée et contribue à σ , bien que leur mobilité demeure limitée en raison d'une diffusion magnétique persistante ou d'une conduction via bande d'impuretés.

IV.3.3.5.3. Conductivité thermique

Les profils de conductivité thermique κ de MnNiBi, MnNiBi:Fe, MnNiSb et MnNiSb:Fe présentent des tendances distinctes en fonction de la température, reflétant les effets combinés de la structure électronique, de la concentration en porteurs et des mécanismes de diffusion des phonons. Comme le montre la **Figure IV.11(c)**, tous les composés non dopés (MnNiBi et MnNiSb) présentent une augmentation monotone de κ avec la température, conforme au comportement attendu des thermoélectriques demi-Heusler, où la contribution électronique à la conductivité thermique domine aux températures élevées selon la loi de Wiedemann–Franz [41]. Pour MnNiBi, κ augmente de $(1,18 \times 10^{14} / 50 \text{ K})$ à $(3,36 \times 10^{15} / 1200 \text{ K})$, tandis que MnNiSb passe de $1,79 \times 10^{13}$ à $2,06 \times 10^{15}$ sur la même plage. La conductivité thermique plus élevée de MnNiBi est attribuée à son caractère métallique et à une mobilité électronique plus importante avant dopage, favorisant un transport thermique électronique plus efficace.

Le dopage au Fe induit une déviation notable de cette tendance. Dans MnNiBi:Fe, κ augmente initialement avec la température mais reste significativement inférieure à celle du composé parent sur toute la gamme de température. Cette réduction est typique des substitutions chimiques, où le désordre de masse et les fluctuations de champ de contrainte renforcent la diffusion des phonons, supprimant ainsi la composante du réseau de la conductivité thermique [42]. Un comportement similaire est observé pour MnNiSb:Fe, qui présente les valeurs de κ les plus faibles à basse température et ne devient comparable à

MnNiSb qu'à haute température. Par exemple, à 150 K, κ vaut $3,04 \times 10^5$ pour MnNiSb:Fe contre $6,19 \times 10^{13}$ pour MnNiSb, illustrant clairement l'efficacité du Fe dans la diffusion des phonons.

Les tendances de κ sont en forte corrélation avec celles de la conductivité électrique et du coefficient de Seebeck. Les systèmes dopés présentent une conductivité électrique réduite à basse température en raison de la diffusion par les impuretés, ce qui diminue directement la contribution électronique à κ , en particulier en dessous de 500 K. Ce comportement est cohérent avec des études antérieures montrant que les dopants résonants et les impuretés magnétiques peuvent réduire significativement κ en introduisant des canaux de diffusion supplémentaires sans dégrader excessivement le facteur de puissance [43,44]. À haute température, bien que κ augmente pour les composés dopés, ses valeurs restent nettement inférieures à celles des composés non dopés, indiquant que le dopant continue de limiter le transport thermique du réseau même lorsque la contribution électronique devient plus importante.

De plus, l'observation simultanée d'une conductivité thermique plus faible et de coefficients de Seebeck stables ou améliorés dans les échantillons dopés au Fe suggère un compromis thermoélectrique plus favorable, la réduction de κ étant l'un des moyens les plus efficaces pour augmenter le facteur de mérite ZT [43]. En particulier, MnNiSb:Fe présente des valeurs exceptionnellement faibles de κ sur toute la gamme de température, ce qui, combiné à son comportement demi-métallique, en fait un candidat thermoélectrique potentiellement plus performant que les autres systèmes étudiés. Le dopage au Fe réduit efficacement κ dans MnNiBi et MnNiSb par un renforcement de la diffusion des phonons et une modulation du transport thermique électronique, améliorant ainsi leur potentiel thermoélectrique.

IV.3.3.5.4. Facteur de mérite thermoélectrique dépendant de la température (ZT)

La **Figure IV.11(d)** présente l'évolution du facteur de mérite thermoélectrique sans dimension ZT pour MnNiBi, MnNiBi:Fe, MnNiSb et MnNiSb:Fe sur la plage de température 50–1200 K. Les tendances observées mettent en évidence l'influence marquée de la composition chimique et du dopage au Fe sur l'équilibre entre le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité thermique, qui déterminent collectivement la valeur de ZT .

À basse température, MnNiBi présente un ZT modeste (0,0057 à 50 K), suivi d'une augmentation progressive et régulière avec la température, atteignant $ZT \approx 0,31$ à 1200 K.

Cette évolution monotone reflète l'amélioration du facteur de puissance avec la température, tandis que la conductivité thermique n'augmente pas suffisamment pour compenser cet effet. Ces résultats indiquent que MnNiBi non dopé devient progressivement plus efficace à haute température, bien que sa performance thermoélectrique reste modérée.

Un comportement nettement différent est observé pour MnNiBi:Fe, qui présente un maximum de ZT proche de 1,0 à 100 K, suivi d'une diminution continue avec l'augmentation de la température. Ce pic suggère que le Fe introduit des mécanismes de diffusion à basse température, possiblement d'origine magnétique ou liés à des états résonants, qui améliorent fortement le facteur de puissance. Cependant, à haute température, le dopant contribue à une diffusion accrue des porteurs et à une augmentation de la conductivité thermique, ce qui dégrade ZT jusqu'à environ 0,65 à 1200 K. Ainsi, MnNiBi:Fe apparaît prometteur pour des applications à basse température, mais moins performant à haute température.

En revanche, MnNiSb montre la meilleure performance à haute température. Son ZT augmente fortement de 0,014 à 50 K jusqu'à environ 0,60 à 1200 K, surpassant toutes les autres compositions dans le régime de haute température. Cette amélioration résulte probablement d'une combinaison favorable d'un coefficient de Seebeck élevé et d'un transport électrique optimisé, conduisant à une augmentation significative du facteur de puissance avec la température.

Pour MnNiSb:Fe, les valeurs de ZT restent nettement plus faibles. Bien qu'un maximum local apparaisse entre 150 et 250 K ($ZT \approx 0,99$ à 150 K), le facteur de mérite diminue fortement à haute température, atteignant seulement $ZT \approx 0,11$ à 1200 K. Cette diminution indique que l'incorporation du Fe perturbe le transport électrique et renforce la diffusion des phonons, ce qui dégrade la qualité thermoélectrique de ce système à température élevée.

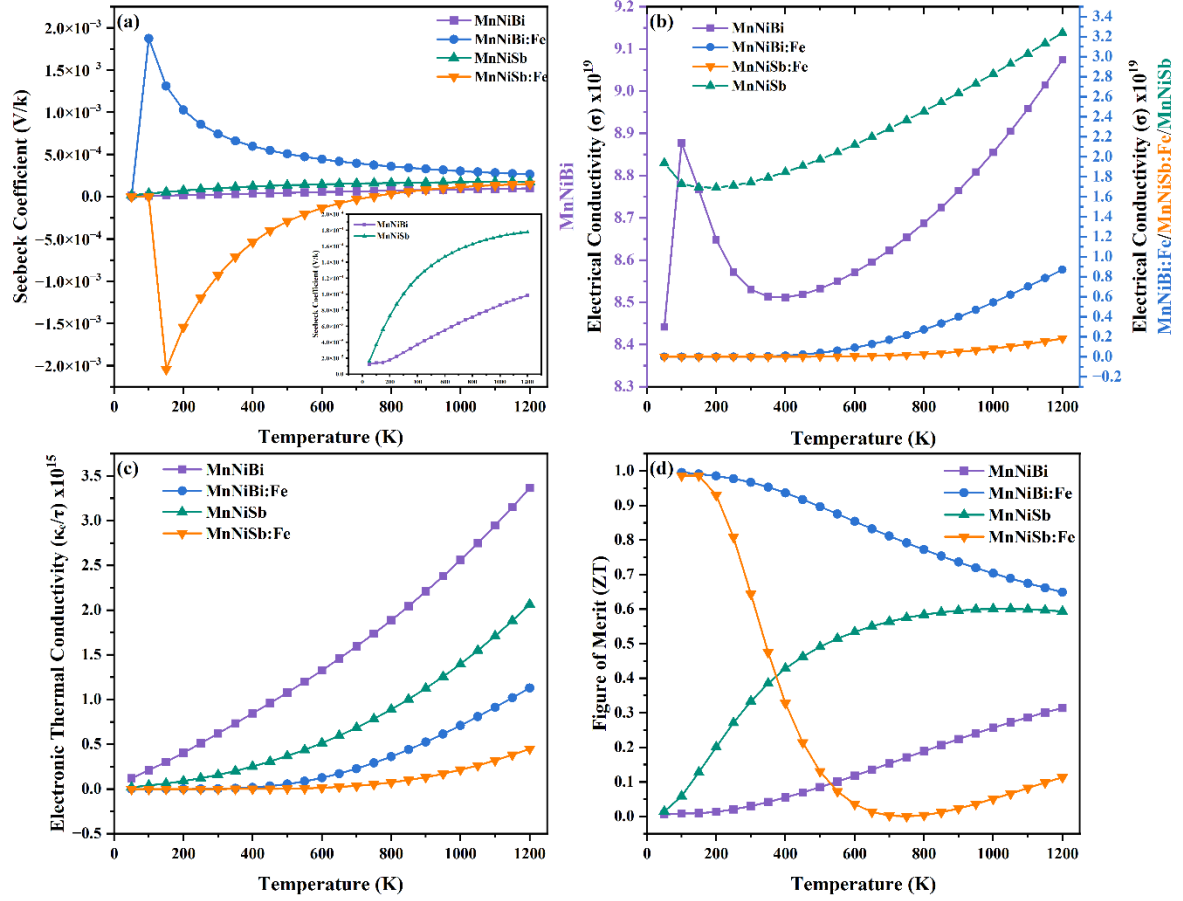


Figure IV. 12 : Propriétés de transport thermoélectrique en fonction de la température de MnNiZ (Z = Sb, Bi) et de leurs homologues dopés au Fe : (a) coefficient Seebeck (S), (b) conductivité électrique (σ), (c) conductivité thermique (κ) et (d) facteur de mérite thermoélectrique sans dimension (ZT) pour MnNiBi, MnNiBi:Fe, MnNiSb et MnNiSb:Fe.

IV.4. Conclusion

Dans ce travail, une étude complète *ab initio* a été menée afin d'examiner les effets de la substitution du Fe sur les propriétés physiques des composés demi-Heusler MnNiZ (Z = Sb, Bi). Les calculs d'énergie totale ont établi que la phase ferromagnétique est la configuration magnétique la plus stable, aussi bien pour les systèmes purs que pour ceux dopés au Fe. L'optimisation structurale a confirmé que l'incorporation du Fe préserve le cadre cubique tout en induisant une réduction attendue de la symétrie associée à la substitution ordonnée, sans compromettre la stabilité thermodynamique ou mécanique. L'analyse de la dispersion des phonons a révélé l'absence totale de modes imaginaires dans toute la zone de Brillouin, démontrant ainsi la stabilité dynamique des composés purs étudiés.

Les calculs de structure électronique ont montré que MnNiSb présente une demi-métallicité robuste pour toutes les approximations étudiées, laquelle est maintenue après le dopage au Fe. En revanche, MnNiBi présente un comportement métallique dans l'approximation GGA, tandis que l'inclusion des interactions de Coulomb locales et du potentiel TB-mBJ stabilise un état demi-métallique dans le composé dopé au Fe, soulignant le rôle crucial des effets de corrélation électronique. L'analyse magnétique a révélé une augmentation significative du moment magnétique total jusqu'à 7 μB dans les systèmes substitués au Fe, due à un fort couplage ferromagnétique entre les atomes de Mn et de Fe. Les calculs des propriétés élastiques ont confirmé que tous les composés sont mécaniquement stables et ductiles, la substitution du Fe améliorant la résistance au cisaillement et réduisant l'anisotropie élastique.

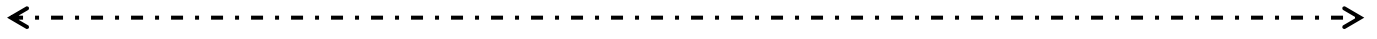
L'analyse du transport thermoélectrique a montré que le dopage au Fe influence fortement le transport des porteurs de charge ainsi que la diffusion des phonons. Bien que l'incorporation du Fe réduise la conductivité électrique à basse température en raison d'une diffusion accrue, elle entraîne une diminution significative de la conductivité thermique, en particulier dans MnNiSb:Fe, ce qui conduit à de meilleurs compromis thermoélectriques dans certaines plages de température. Le comportement fortement dépendant de la température du coefficient de Seebeck et du facteur de mérite met en évidence la possibilité d'ajuster finement les propriétés de transport par un dopage magnétique contrôlé.

Bibliographies

- [1] S Ouardi, G H Fecher, C Felser, M Schwall, S S Naghavi, A Gloskovskii, B Balke, J Hamrle, K Postava, J Pištora, S Ueda, and K Kobayashi *Phys. Rev. B* **86** 045116 (2012).
- [2] Y Ma, H Hao, X Liu, H Luo, F Meng, and H Liu *Intermetallics* **93** 263 (2018).
- [3] A Obeidat, S Aburajoh, A Almahmoud, and K Aledealat *Mater. Chem. Phys.* **334** 130434 (2025).
- [4] B Aladerah, A Obeidat, and K Aledealat *Mater. Today Commun.* **38** 108378 (2024).
- [5] A Jaradat, S Abu-Rajouh, and A Obeidat *Phys. Lett. A* **532** 130211 (2025).
- [6] M Petersen, F Wagner, L Hufnagel, M Scheffler, P Blaha, and K Schwarz *Comput. Phys. Commun.* **126** 294 (2000).
- [7] J P Perdew, K Burke, and M Ernzerhof *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865 (1996).
- [8] F Tran and P Blaha *Phys. Rev. Lett.* **102** 226401 (2009).
- [9] S L Dudarev, G A Botton, S Y Savrasov, C J Humphreys, and A P Sutton *Phys. Rev. B* **57** 1505 (1998).
- [10] Y Feng, B Wu, H K Yuan, and H Chen *Appl. Mech. Mater.* **130–134** 1430 (2011).
- [11] Y Toulal, S Mouchou, U Rani, A Azouaoui, A Hourmatallah, R Masrour, A Rezzouk, K Bouslykhane, and N Benzakour *Mater. Today Commun.* **38** 108064 (2024).
- [12] K Schwarz and P Blaha *Comput. Mater. Sci.* **28** 259 (2003).
- [13] A Togo *J. Phys. Soc. Jpn.* **92** 012001 (2023).
- [14] G K H Madsen and D J Singh *Comput. Phys. Commun.* **175** 67 (2006).
- [15] *East Eur. J. Phys.* (2020).
- [16] T Berry, S Ouardi, G H Fecher, B Balke, G Kreiner, G Auffermann, W Schnelle, and C Felser *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 1543 (2017).
- [17] M Mirmehdi, A Boochani, and S R Masharian *Arch. Metall. Mater.* 851 (2023).
- [18] L Benahmedi, A Besbes, R Djelti, S Bendehiba, and A Aissani *Phys. Scr.* **99** 125979 (2024).
- [19] M A Turchanin and P G Agraval *Powder Metall. Met. Ceram.* **47** 26 (2008).
- [20] A Togo and I Tanaka *Scr. Mater.* **108** 1 (2015).
- [21] M Born and K Huang *Dynamical theory of crystal lattices* repr (Oxford : Clarendon Press) (2002).
- [22] B Aladerah, A Obeidat, M-K Qaseer, and A-M M Rawashdeh *Phys. B Condens. Matter* **680** 415829 (2024).
- [23] J M Ziman *Principles of the Theory of Solids* 2nd ed. (Cambridge : Cambridge University Press) (1972).
- [24] T Graf, C Felser, and S S P Parkin *Prog. Solid State Chem.* **39** 1 (2011).
- [25] S Gangwar, G C Tewari, and C S Yadav *Phys. Rev. B* **111** 195106 (2025).
- [26] M Javed, M A Sattar, M Benkraouda, and N Amrane *Opt. Quantum Electron.* **54** 1 (2022).
- [27] F Zhang, I Batashev, N Van Dijk, and E Brück *Phys. Rev. Appl.* **17** 054032 (2022).
- [28] H Qian, R Cai, X Lu, W Sun, G Li, Z Wei, and J Liu *Mater. Des.* **244** 113162 (2024).
- [29] J-H Chen, T Poudel Chhetri, N Wrobel, X Bai, D P Young, I Dubenko, S Talapatra, N Ali, and S Stadler *J. Appl. Phys.* **136** 233901 (2024).
- [30] J Xu, J Bai, Y Zhang, K Guo, Q Ma, X Jiang, J Gu, Q Gao, and L Zuo *Mater. Today Commun.* **41** 110415 (2024).
- [31] B Aladerah, M Gharaibeh, A Obeidat, and K Aledealat *Phys. Scr.* **98** 085954 (2023).
- [32] L Pfeuffer, J Lemke, N Shayanfar, S Riegg, D Koch, A Taubel, F Scheibel, N A Kani, E Adabifiroozjaei, L Molina-Luna, K P Skokov, and O Gutfleisch *Acta Mater.* **221** 117390 (2021).
- [33] F Mouhat and F-X Coudert *Phys. Rev. B* **90** 224104 (2014).

- [34] B Dutta, F Körmann, T Hickel, and J Neugebauer *Phys. Status Solidi B* **255** 1700455 (2018).
- [35] M Born and K Huang *Dynamical Theory Of Crystal Lattices* (Oxford University Press New York, NY) (1996).
- [36] R Hill *Proc. Phys. Soc. Sect. A* **65** 349 (1952).
- [37] J F Nye *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices* Reprint, illustrated (Oxford : Clarendon Press) (1985).
- [38] D R Clarke *J. Am. Ceram. Soc.* **82** 485 (1999).
- [39] D G Pettifor *Bonding and Structure of Molecules and Solids* (Oxford University Press Oxford) (1995).
- [40] D H Chung and W R Buessem *J. Appl. Phys.* **38** 2010 (1967).
- [41] L Benahmedi, A Besbes, R Djelti, S Bendehiba, and A Aissani *Phys. Scr.* **99** 125979 (2024).
- [42] K Biswas, J He, I D Blum, C-I Wu, T P Hogan, D N Seidman, V P Dravid, and M G Kanatzidis *Nature* **489** 414 (2012).
- [43] J P Heremans, V Jovovic, E S Toberer, A Saramat, K Kurosaki, A Charoenphakdee, S Yamanaka, and G J Snyder *Science* **321** 554 (2008).
- [44] G J Snyder and E S Toberer *Nat. Mater.* **7** 105 (2008).

Conclusion Générale



Ce travail de thèse a été consacré à l'étude des propriétés physiques des alliages de Heusler à base de manganèse à l'aide de calculs *ab initio* fondés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. L'objectif principal de cette recherche était l'augmentation et le contrôle du ferromagnétisme dans ces matériaux, tout en cherchant à comprendre et à optimiser les mécanismes physiques gouvernant le comportement ferromagnétique, la demi-métallicité et les performances thermoélectriques, afin d'amplifier le moment magnétique total sans compromettre la stabilité structurale ni les propriétés électroniques favorables.

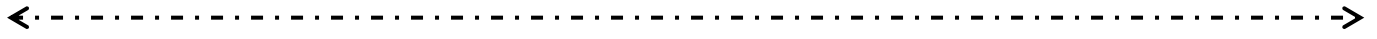
L'utilisation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW), implémentée dans le code WIEN2k, a permis une description précise des états fondamentaux. L'application des approximations GGA+U et TB-mBJ+U s'est avérée cruciale pour traiter correctement les corrélations électroniques des orbitales et prédire avec exactitude les structures de bandes.

L'étude des composés Full-Heusler Mn_2NiSb et Mn_2NiBi a démontré que la phase ferromagnétique est l'état le plus stable. Nous avons mis en évidence que l'expansion hydrostatique du réseau est un levier puissant pour renforcer le moment magnétique total (augmentation allant jusqu'à 59 % pour le Mn_2NiBi), en raison d'une localisation accrue des électrons du manganèse. Sur le plan électronique, ces composés conservent un caractère métallique ferromagnétique.

L'incorporation du fer à une concentration de 25 % dans les alliages demi-Heusler MnNiZ entraîne une réduction de la symétrie cristalline, passant de la phase cubique F-43m à P-43m, tout en conservant la stabilité structurale globale du réseau. Ce dopage induit un renforcement significatif du ferromagnétisme, avec un moment magnétique total atteignant environ 7 μB par maille. Par ailleurs, l'analyse de la structure électronique met en évidence une évolution marquée du caractère électronique : tandis que le composé MnNiSb dopé au Fe présente une demi-métallicité robuste, le composé MnNiBi , initialement métallique, subit une transition vers un état demi-métallique sous l'effet combiné du dopage au fer et de la prise en compte des corrélations électroniques.

Par ailleurs, l'analyse des propriétés mécaniques a confirmé que l'ensemble des composés étudiés est mécaniquement stable et présente un comportement ductile. Le dopage au fer contribue

Conclusion Générale

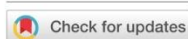


également à la réduction de la conductivité thermique, ce qui constitue un avantage supplémentaire pour des applications thermoélectriques, sans compromettre le renforcement du ferromagnétisme.

En conclusion, cette thèse démontre que l'ingénierie du réseau cristallin et le dopage magnétique au fer constituent des stratégies efficaces pour l'augmentation du ferromagnétisme dans les alliages de Heusler à base de manganèse. Ces matériaux apparaissent ainsi comme des candidats prometteurs pour des applications avancées en spintronique et en conversion d'énergie, et ouvrent la voie à de futures études expérimentales visant à valider et exploiter ces prédictions théoriques.

Perspectives

Ce travail ouvre plusieurs perspectives de recherche. Sur le plan théorique, l'extension à d'autres substitutions chimiques et concentrations de dopage permettrait d'optimiser le ferromagnétisme, la demi-métallicité et les propriétés de transport. L'étude de l'effet de paramètres externes (pression, déformation, désordre chimique), ainsi que le calcul de la température de Curie et des propriétés de transport dépendantes du spin, contribuerait à une meilleure compréhension des mécanismes microscopiques. Sur le plan applicatif, la modélisation en couches minces et en hétérostructures est essentielle pour l'intégration dans des dispositifs spintroniques. Enfin, une validation expérimentale des résultats théoriques demeure une étape clé pour confirmer le potentiel spintronique et thermo-spintronique de ces matériaux.



PAPER

Fe-induced strengthening of ferromagnetism and its influence on thermal properties of MnNiZ (Z = Sb, Bi) half-Heusler compounds

Mohammed Kessas^{1,*}, Samira Cherid¹, Saadiya Benatmane^{2,3}, Samir Bentata¹,
Lakhdar Benahmedi^{1,*} and Ali Aissani¹

¹ Technology and Solids Properties Laboratory, Faculty of Science and Technology, University of Mostaganem (UMAB), Algeria

² Faculty of Sciences and Technology, Department of Science and Technology, BP227 Abdelhamid Ibn Badis University, Mostaganem, 27000, Algeria

³ Laboratory of Modelling and Simulation of Materials Science, Djillali Liabès University of Sidi Bel Abbes, Sidi Bel Abbes, 22000, Algeria

* Authors to whom any correspondence should be addressed.

E-mail: mohammed.kessas.etu@univ-mosta.dz and lakhdar.benahmedi@gmail.com

Keywords: half-Heusler, MnNiZ, ferromagnetism, Fe-doping, thermoelectric

Abstract

A systematic first-principles study is carried out to elucidate how partial Fe substitution at the Mn site ($x = 0.25$) tunes the structural, electronic, magnetic, elastic, phonon, and thermoelectric properties of MnNiZ (Z = Sb, Bi) half-Heusler compounds using the FP-LAPW method within GGA, GGA+U, and TB-mBJ+U frameworks. Total-energy calculations show that the ferromagnetic phase is the ground state for all pristine and Fe-doped systems, with Fe incorporation preserving the cubic lattice while reducing the symmetry from F-43m to P-43m and maintaining negative formation energies ($\Delta_{\text{Hf}} \approx -2.31$ to -1.67 Ry), thus confirming thermodynamic stability. Phonon dispersions of MnNiSb and MnNiBi exhibit no imaginary modes over the Brillouin zone, demonstrating dynamical stability of the parent phases. MnNiSb and Mn_{0.75}Fe_{0.25}NiSb display robust half-metallicity with spin-down band gaps of about 0.46–0.66 eV, whereas MnNiBi:Fe undergoes a correlation-driven transition from metallic to half-metallic behavior, developing a minority-spin gap of 0.43–0.48 eV within GGA+U and TB-mBJ+U. Fe doping markedly enhances ferromagnetism, increasing the total magnetic moment from $\sim 4 \mu\text{B}$ in the pristine compounds to $7 \mu\text{B}$ per formula unit in both Mn_{0.75}Fe_{0.25}NiSb and Mn_{0.75}Fe_{0.25}NiBi. Elastic constants satisfy the Born stability criteria and reveal ductile behavior, while Fe addition strengthens shear rigidity (C_{44} up to ~ 70 GPa) and slightly reduces elastic anisotropy compared with the undoped phases. Boltzmann-transport calculations indicate that Fe substitution significantly suppresses lattice thermal conductivity and induces pronounced temperature-dependent thermoelectric responses, with enhanced Seebeck coefficients and improved ZT values relative to the parent compounds over a broad temperature range. These findings demonstrate that Fe substitution is an effective route to simultaneously reinforce ferromagnetism and optimize transport properties in Mn-based half-Heusler alloys for spintronic and thermoelectric applications.

1. Introduction

Rapidly growing demand for high-efficiency energy conversion, thermal management, and spin-based information technologies has intensified the search for novel functional materials that combine robust magnetic order with low thermal losses and favorable electronic transport. In this context, intermetallic systems with strongly coupled charge, spin, and lattice degrees of freedom are particularly attractive as potential active components in next-generation energy and spintronic devices [1, 2].

Half-Heusler (HH) compounds have emerged as one of the most versatile families of intermetallic materials, attracting significant attention due to their tunable electronic, magnetic, and thermoelectric properties [3].

Keywords: Half-Heusler; MnNiZ; ferromagnetism; Fe doping; thermoelectricity.

Français :

Les alliages demi-Heusler présentent des propriétés électroniques, magnétiques et thermoélectriques modulables, utiles pour les applications spintroniques et énergétiques. Le chapitre 1 passe en revue l'état de l'art sur leur structure, magnétisme et transport. Le chapitre 2 décrit les calculs ab initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec FP-LAPW, GGA-PBE, GGA+U et TB-mBJ+U pour inclure les effets de corrélation électronique. Le chapitre 3 porte sur MnNiSb et MnNiBi. La substitution partielle de Mn par Fe ($x = 0,25$) conserve la structure cubique tout en réduisant la symétrie. MnNiSb reste demi-métallique, tandis que MnNiBi subit une transition métal $\rightarrow$ demi-métal. Le dopage au Fe augmente le moment magnétique, améliore les propriétés mécaniques et modifie le transport thermique et électronique, affectant le coefficient Seebeck et le facteur de mérite. Ces résultats montrent que le dopage au Fe permet de moduler efficacement les propriétés des alliages demi-Heusler à base de Mn.

Mots-clés : Demi-Heusler; MnNiZ; ferromagnétisme; dopage Fe; thermoélectrique.

العرب:

تتمتع سبائك نصف-هيوسلر بخصائص إلكترونية ومغناطيسية وكهروحرارية قابلة للتعديل، ما يجعلها مناسبة للتطبيقات السبينترونية والطاقة. يستعرض الفصل 1 حالة الفن من حيث البنية والمغناطيسية والنقل. يصف الفصل 2 الحسابات من المبادئ الأولى باستخدام نظرية دالة الكثافة (DFT) مع FP-LAPW و GGA-PBE و GGA+U و TB-mBJ+U لأخذ تأثيرات الترابط الإلكتروني في الاعتبار. يركز الفصل 3 على MnNiSb و MnNiBi. يحافظ الإحلال الجزئي للحديد في موقع المنغنيز ($x = 0.25$) على الإطار المكعب مع تقليل التناظر. يحتفظ MnNiSb بخاصية نصف-فلزية، بينما يخضع MnNiBi لانتقال من حالة فلزية إلى نصف-فلزية. يؤدي تشويب Fe إلى زيادة العزم المغناطيسي، وتحسين الخواص الميكانيكية، وتعديل النقل الحراري والإلكتروني، مما يؤثر على معامل سيبك ومعامل الجودة. توضح هذه النتائج أن إحلال الحديد يعد وسيلة فعالة لضبط الخصائص المغناطيسية والكهروحرارية في سبائك نصف-هيوسلر المعتمدة على المنغنيز.

الكلمات المفتاحية: نصف-هيوسلر; MnNiZ; فرومغناطيسية; تشويب الحديد; كهروحرارية.