



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DEL'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE ABDELHAMIDIBNBADIS DE MOSTAGANEM  
FACULTE DES SCIENCES ETDELA TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DE GÉNIE MECANIQUE



N° D'ORDRE : D.....GM/2023

## THÈSE

Présenté pour obtenir le

**DIPLÔME DE DOCTORAT EN SCIENCES**

En

Spécialité : **Génie Mécanique**

Par

**M<sup>r</sup>. BENIDRIS Mansour**

# **ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES, THERMODYNAMIQUES ET MECANIQUES DES HEUSLERS**

Soutenu le : **09 / 03 / 2023**

**Devant le jury composé de :**

<b>M<sup>r</sup>. ZENASNI Ramdane</b>	Président	Professeur	Université de Mostaganem
<b>M<sup>r</sup> BOUKORTT Abdelkader</b>	Examinateur	Professeur	Université de Mostaganem
<b>M<sup>r</sup>. MADOURI Djamel</b>	Examinateur	Professeur	Université d'Oran
<b>M<sup>r</sup>. KHENATA Rabah</b>	Examinateur	Professeur	Université de Mascara
<b>M<sup>r</sup>. BELFEDAL Abdelkader</b>	Examinateur	Professeur	Université de Mascara
<b>M<sup>r</sup>. AZIZ Zoubir</b>	Directeur de thèse	Professeur	Université de Mostaganem

**ANNEE UNIVERSITAIRE: 2022/2023**



# REMERCIEMENTS



Je remercie avant tout **ALLAH**, le bon dieu tout-puissant, de m'avoir donné assez de volonté et de patience, me permettant de mener à terme ce présent travail et je le remercie aussi parce qu'il m'a donné la chance de travailler avec le professeur **Aziz Zoubir**.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Technologie et Propriétés des Solides (LTPS) de l'Université Abdelhamid Ibn-Badis, Faculté des Sciences et de la Technologie, Mostaganem, sous la direction du Professeur **Aziz Zoubir**. Je pense sincèrement que l'existence d'un tel établissement, actif, ouvert et mêlant tant de sujets de recherches différents est une chance qui a contribué à mon épanouissement personnel et scientifique, en offrant un cadre de travail idéal.

J'exprime mes remerciements les plus profonds envers mon directeur de thèse, le professeur **Aziz Zoubir** pour m'avoir honoré en me proposant ce sujet de thèse, pour ses conseils avisés tant sur le traitement de mon sujet de thèse que sur les « à-côtés », scientifiques et humains. Les mots ne suffisent pas pour décrire les qualités humaines d'une telle personnalité. Je désire vous témoigner toute ma gratitude pour la confiance que vous m'avez accordé et je veux vous exprimer mes respects et mon affection. Je souhaite que ce travail soit à la hauteur de vos espérances.

Je remercie Monsieur **ZENASNI Ramdane**, Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn-Badis de Mostaganem pour l'attention qu'il a porté à ce travail et d'avoir accepté de présider le jury. Merci aux Monsieur **BOUKORTT Abdelkader** Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn-Badis de Mostaganem, Monsieur **MADOURI Djamel** Professeur à l'Université Ahmed Ben Bella d'Oran1, Monsieur **KHENATA Rabah** Professeur à l'Université Mustapha Stambouli de Mascara et Monsieur **BELFEDAL Abdelkader** Professeur à l'Université Mustapha Stambouli de Mascara d'avoir accepté d'examiner mes travaux de recherche.

Mes remerciements vont aux professeurs **R.Djelti, A.Boukraa, B.Bouadjemi, A.Aziz**, aux docteurs **D.Chenine, S.Cherid, S.Terkhi, Z.F.Meghoufel, O.Akel, T.Laantri, F.Bendahma**, et **O.Youb** pour leurs coups de main technique que pour les discussions qui m'ont beaucoup aidé pour bien maîtriser le code Wien2k.

Je voudrais remercier vivement mon ami et frère le docteur **A. Bennani** pour ses conseils et son aide.

J'exprime ma reconnaissance à tous les membres de notre laboratoire pour leur soutien sans faille et pour l'esprit d'équipe qui les animent. C'est une chance d'avoir pu évoluer dans un groupe aussi multidisciplinaire et soudé.

Enfin j'adresse un grand merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ma formation.

# *DÉDICACE*



*Avec mes sentiments les plus profonds je dédie  
ce travail:*

*À ma famille;*

*À mes amis;*

*À mes collègues;*

*À toute ma famille paternelle et maternelle;*

*À ceux qui et celles qui m'ont donné le gout de  
la recherché et qui m'ont soutenu tout au long de  
mon parcours;*

*À toutes les personnes qui me sont chères  
et comptent pour moi.*

*Merci*



## ملخص

في هذا العمل البحثي ، قدمنا دراسة نظرية حول الخصائص الهيكلية والميكانيكية والإلكترونية والمغناطيسية والديناميكية الحرارية والكهروحرارية لسلسلتين من سبائك هوسلر الكاملة  $Fe_2CrX$  (مع  $X = As, Sb$ ) و  $X_2ZrSi$  (مع  $X = Os, Ru$ ). تم إجراء الحسابات باستخدام طريقة *ab-initio* تسمى الموجة المستوية المتزايدة خطياً (FP-LAPW) في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المطبقة في برنامج حساب Wien2k. تمت معالجة إمكانية التبادل والارتباط من خلال تقريب التدرج المعمم لـ برودو بورك أرنزهوف (GGA-PBE) وطريقة احتمال التبادل باك جونسون المعدلة من تران بلاحا (TB-mBJ) - أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن المواد الأربعة مستقرة ميكانيكياً وديناميكياً. كل من مركبات  $Fe_2CrSb$  و  $Fe_2CrAs$  مستقرة في الطور المغناطيسي (FM) وتظهر سلوكاً مغناطيسياً حديدياً بينما مركبات  $Ru_2ZrSi$  و  $Os_2ZrSi$  مستقرة في الطور غير المغناطيسي (NM). تؤكد الخصائص الميكانيكية والمرنة أن هذه المواد الصلبة مستقرة ميكانيكياً ومتباينة الخواص وقابلة للدكتايل. وفقاً للنتائج الإلكترونية ، فإن مادتي السلسلة الأولى المدروسة لهما طابع نصف معدني مع استقطاب دوراني  $P = 100\%$  عند مستوى فيرمي وفجوة طاقة غير مباشرة للصلب  $Fe_2CrSb$  وفجوة مباشرة لـ  $Fe_2CrAs$  ؛ لحظاتهم المغناطيسية تخضع لقاعدة سلاتر-بولينج. تُظهر مادتا السلسلة الثانية شخصية أشباه الموصلات ذات فجوة نطاق غير مباشرة. تمت دراسة الخواص الديناميكية الحرارية بما في ذلك معامل الانضغاط ، السعة الحرارية ، درجة حرارة ديبيي ، ومعاملات التمدد الحراري لكلا المركبين باستخدام نموذج ديبيي شبه التوافقي. أخيراً ، باستخدام كود BoltzTrap المدمج في برنامج Wien2k ، قدمنا دراسة تنبؤية حول الخصائص الكهروحرارية هذه السبائك الثلاثية ، تتنبأ دراستنا الكهروحرارية بأن هذه السبائك من المحتمل أن تكون مواد كهروحرارية واعدة بسبب الموصلية الحرارية المنخفضة ومعاملات سيببيك العالية والموصلات الكهربائية العالية ، ويتجسد في هذا من خلال رقم الجدارة (ZT) بالقرب من الوحدة عند درجات حرارة منخفضة وعالية.

**الكلمات المفتاحية:** سبائك هوسلر الكاملة ، نظرية الكثافة الوظيفية ، نصف معدني ، مغناطيسي ، الخواص الديناميكية الحرارية و الكهروحرارية .

## ABSTRACT

In this research work, we presented a theoretical study on the structural, mechanical, electronic, magnetic, and thermoelectric properties of two series of full Heusler alloys  $\text{Fe}_2\text{CrX}$  ( $X = \text{Sb}, \text{As}$ ) and  $\text{X}_2\text{ZrSi}$  ( $X = \text{Ru}, \text{Os}$ ). The calculations were performed using an ab-initio method called linearized augmented plane wave method with total potential (FP-LAPW) based on density functional theory (DFT) implemented in the WIEN2k computational program. The exchange and correlation potential was treated by the generalized Perdew-Burke-Ernzerhof gradient approximation (GGA-PBE) and the Tran-Blaha modified Becke-Johnson exchange potential method (TB-mBJ). The results obtained showed that all four materials are mechanically and dynamically stable and could be experimentally synthesized. Both  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$  and  $\text{Fe}_2\text{CrAs}$  compounds are stable in the ferromagnetic (FM) phase and exhibit ferromagnetic behavior while  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  and  $\text{Os}_2\text{ZrSi}$  compounds are stable in the non-magnetic (NM) phase. The mechanical and elastic properties confirm that these solids are mechanically stable, anisotropic and ductile. The thermodynamic properties including the isothermal bulk modulus, the heat capacity, the Debye temperature, and the thermal expansion coefficients of both compounds are investigated using the quasi-harmonic Debye model. According to the electronic results, the two materials of the first series studied have a half-metallic character with a spin polarization  $P=100\%$  at the Fermi level and an indirect energy gap for the  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$  solid and a direct gap for  $\text{Fe}_2\text{CrAs}$ ; their magnetic moments obey the Slater-Pauling rule.  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  and  $\text{Os}_2\text{ZrSi}$  materials show a semiconductor character with an indirect band gap. Finally, using the BoltzTrap code integrated in the Wien2k software, we presented a predictive study on the thermoelectric properties of ternary Heusler alloys  $\text{Fe}_2\text{CrX}$  ( $X = \text{Sb}, \text{As}$ ) and  $\text{X}_2\text{ZrSi}$  ( $X = \text{Ru}, \text{Os}$ ). Our thermoelectric study predicts that these alloys are likely and promising thermoelectric materials due to low thermal conductivities, high Seebeck coefficients and high electrical conductivities, concretized in this by a figure of merit (ZT) close to unity at low and high temperatures.

**Keywords:** full-Heusler , Density functional theory, Half-metallicity, Ferromagnetic, Thermodynamic and thermoelectric properties

## Résumé

Dans ce travail de recherche, nous avons présenté une étude théorique sur les propriétés structurales, mécaniques, électroniques, magnétiques, et thermoélectriques de deux séries d'alliages de

Heusler complet  $\text{Fe}_2\text{CrX}$  ( $X = \text{Sb}, \text{As}$ ) et  $\text{X}_2\text{ZrSi}$  ( $X = \text{Ru}, \text{Os}$ ). Les calculs ont été effectués à l'aide d'une méthode ab-initio appelée méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le programme de calcul Wien2k. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation de gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) et la méthode du potentiel d'échange de Becke-Johnson modifiée par Tran-Blaha (TB-mBJ). Les résultats obtenus ont montré que les quatre matériaux sont mécaniquement et dynamiquement stables. Les deux composés  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$  et  $\text{Fe}_2\text{CrAs}$  sont stables dans la phase ferromagnétique (FM) et présentent un comportement ferromagnétique tandis que les composés  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  et  $\text{Os}_2\text{ZrSi}$  sont stables dans une structure de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  en phase non magnétique (NM). Les valeurs négatives de l'enthalpie de formation  $\Delta H_f$  et celles de l'énergie de cohésion  $E_{coh}^{X_2YZ}$  calculées pour les quatre alliages permettent de conclure que ces matériaux sont thermodynamiquement stables et pourraient être expérimentalement synthétisés. Les propriétés mécaniques et élastiques confirment que ces solides sont mécaniquement stables, anisotropes et ductiles. D'après les résultats électroniques, les deux matériaux de la première série étudiée possèdent un caractère demi-métallique avec une polarisation de spin  $P=100\%$  au niveau de Fermi et un gap d'énergie indirect pour le solide  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$  et un gap direct pour le  $\text{Fe}_2\text{CrAs}$  ; leurs moments magnétiques obéissent à la règle de Slater-Pauling. Les deux matériaux de deuxième série présentent un caractère semi-conducteur avec une bande interdite indirecte. Enfin, en utilisant le code BoltzTrap intégré dans le logiciel Wien2k, nous avons présenté une étude prédictive sur les propriétés thermoélectriques des alliages de Heusler ternaires  $\text{Fe}_2\text{CrX}$  ( $X = \text{Sb}, \text{As}$ ) et  $\text{X}_2\text{ZrSi}$  ( $X = \text{Ru}, \text{Os}$ ). Notre étude thermoélectrique prédit que ces alliages sont des matériaux thermoélectriques probables et prometteuses en raison des faibles conductivités thermiques, des coefficients Seebeck élevés et des conductivités électriques élevées, concrétisés en cela par un facteur de mérite (ZT) proche de l'unité à basse et haute température.

**Mots clés:** Alliage de Heusler complet, Propriétés structurales, Ferromagnétique, demi-métallique, DFT, GGA, TB-mBJ. Wien2k et thermoélectriques.

# *LISTE DES FIGURES*

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
I.1	Diamagnétisme : Les moments magnétiques de chaque atome s'oppose au champ magnétique extérieur.	8
I.2	Paramagnétisme: Les moments magnétiques de chaque atome s'alignent avec le champ magnétique extérieur (en bleu)	9
I.3	Ferrimagnétisme: Les moments magnétiques dans un sens n'ont pas la même intensité que ceux dans l'autre sens.	10
I.4	Antiferromagnétisme: Les moments magnétiques d'un atome s'inversent avec celui de l'atome voisin.	10
I.5	Tableau périodique des éléments. Les couleurs illustrent les éléments typiques formant les alliages de Heusler et demi-Heusler.	12
I.6	Représentation schématique de la structure cristallographique L21 provenant de Graf et al [39]	13
I.7	Structure cristalline des alliages demi-Heusler.	15
I.8	Représentation schématique des densités d'états d'un matériau (a) métal, (b) demi-métal, (c) semi-conducteur et (d) isolant.	17
I.9	(a) le moment magnétique par unité de formule des composés de Heusler à base de $Co_2$ est proportionnel au nombre d'électrons de valence et suivant la courbe Slater Pauling qui est illustrée en (b). Les valeurs de métaux de transition 3d et leurs alliages sont donnés à titre de comparaison. (Note: Les alliages $A_{1-x}B_x$ sont donnés comme AB).	18
I.10	Moments de spin total calculés pour tous les alliages de Heusler complet étudiés.	18
I.11	Schéma illustrant l'effet Seebeck.	25
I.12	Schéma représentatif de l'effet peltier.	26
I.13	Schéma du principe de Thomson.	27
I.14	Circuit thermoélectrique de base.	30
I.15	Schéma représentant la puissance échangée.	30
II.1	Processus d'itération auto-cohérente servant à la résolution des équations de Kohn Sham.	51
II.2	Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques.	57
II.3	Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur	6

<b>II.4</b>	Structure des différents programmes dans le code Wien2k.	64
	Structure cristalline de l'alliage de Heusler $\text{Fe}_2\text{CrZ}$ (Sb, As) : (a) Structures de type $\text{Cu}_2\text{AlMn}$ et (b) de type $\text{Hg}_2\text{CuTi}$ . (c) La variation de l'énergie totale en fonction du	
<b>III.1</b>	Volume de ces matériaux dans les deux phases structurales pour les deux phases ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) en utilisant l'approximation GGA-PBE.	74
<b>III.2</b>	Structure de bande phononique calculée des alliages de Heusler complet $\text{Fe}_2\text{CrSb}$ et $\text{Fe}_2\text{CrAs}$ dans la structure stable de type $\text{Cu}_2\text{AlMn}$ .	76
<b>III.3</b>	Représentation des bandes de conduction, bande interdite, le niveau de Fermi ainsi que les bandes de valence.	87
<b>III.4</b>	Structure de bande de la série $\text{Fe}_2\text{CrZ}$ ( $Z=\text{Sb, As}$ ) pour les deux cas des spins (majoritaires et minoritaires) avec les approximations GGA-PBE et TB-mBJ.	88
<b>III.5</b>	Densité d'états électroniques de la série $\text{Fe}_2\text{CrZ}$ ( $Z=\text{Sb, As}$ ) déterminée par les deux approches GGA-PBE et TB-mBJ dans les deux canaux de spin majoritaire et minoritaire.	91
<b>III.6</b>	Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour $\text{Fe}_2\text{CrSb}$ $\text{Fe}_2\text{CrAs}$ respectivement.	94
<b>III.7</b>	Variation de la capacité calorifique $C_v$ en fonction de la température à différentes pressions pour (a) $\text{Fe}_2\text{CrSb}$ et (b) $\text{Fe}_2\text{CrAs}$ .	95
<b>III.8</b>	Variation de la température de Debye $\theta_D$ en fonction de la température à différentes pressions pour (a) $\text{Fe}_2\text{CrSb}$ et (b) $\text{Fe}_2\text{CrAs}$ .	95
<b>III.9</b>	Variation de coefficient de dilatation thermique $\alpha$ en fonction de la température à différentes pressions pour (a) $\text{Fe}_2\text{CrSb}$ et (b) $\text{Fe}_2\text{CrAs}$ .	96
<b>III.10</b>	Variation du coefficient de Seebeck en fonction de la température pour (a) $\text{Fe}_2\text{CrSb}$ et (b) $\text{Fe}_2\text{CrAs}$ .	98
<b>III.11</b>	Variation de la conductivité électrique par temps de relaxation en fonction de la température pour (a) $\text{Fe}_2\text{CrSb}$ et (b) $\text{Fe}_2\text{CrAs}$ .	99
<b>III.12</b>	Variation de la conductivité thermique par temps de relaxation en fonction de la température pour (a) $\text{Fe}_2\text{CrSb}$ et (b) $\text{Fe}_2\text{CrAs}$ .	100
<b>III.13</b>	Variation du facteur de mérite ZT en fonction de la température pour (a) $\text{Fe}_2\text{CrSb}$ et (b) $\text{Fe}_2\text{CrAs}$ .	101
<b>III.14</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de ces matériaux dans les deux phases pour les deux états ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) en utilisant l'approximation GGA-PBE. Structure cristalline des alliages de Heusler $\text{X}_2\text{ZrSi}$ ( $X=\text{Ru, Os}$ ) : (a) $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$ et (b) $\text{Os}_2\text{ZrSi}$ .	102
<b>III.15</b>	Structure de bande phononique calculée des alliages de Heusler complet $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$ et $\text{Os}_2\text{ZrSi}$ dans la structure stable de type $\text{Cu}_2\text{AlMn}$ .	104
<b>III.16</b>	Structure de bande de la série $\text{X}_2\text{ZrSi}$ ( $X=\text{Ru, Os}$ ) pour les par les approximations GGA-PBE et TB-mBJ.	108
<b>III.17</b>	Densité d'états électroniques de la série $\text{X}_2\text{ZrSi}$ ( $X=\text{Ru, Os}$ ) déterminée par les deux	109

---

	approches GGA-PBE et TB-mBJ.	
<b>III.18</b>	Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour (a) Ru <sub>2</sub> ZrSi et (b) Os <sub>2</sub> ZrSi.	110
<b>III.19</b>	Variation de la capacité calorifique $C_v$ en fonction de la température à différentes pressions pour (a) Ru <sub>2</sub> ZrSi et (b) Os <sub>2</sub> ZrSi.	111
<b>III.20</b>	Variation de la température de Debye $\theta_D$ en fonction de la température à différentes pressions pour (a) Ru <sub>2</sub> ZrSi et (b) Os <sub>2</sub> ZrSi.	111
<b>III.21</b>	Variation de coefficient de dilatation thermique $\alpha$ en fonction de la température à différentes pressions pour (a) Ru <sub>2</sub> ZrSi et (b) Os <sub>2</sub> ZrSi.	112
<b>III.22</b>	Variation du coefficient de Seebeck en fonction de la température pour (a) Ru <sub>2</sub> ZrSi et (b) Os <sub>2</sub> ZrSi	113
<b>III.23</b>	Variation de la conductivité électrique par temps de relaxation en fonction de la température pour (a) Ru <sub>2</sub> ZrSi et (b) Ru <sub>2</sub> ZrSi.	114
<b>III.24</b>	Variation de la conductivité thermique par temps de relaxation en fonction de la température pour (a) Ru <sub>2</sub> ZrSi et (b) Os <sub>2</sub> ZrSi.	114
<b>III.25</b>	Variation du facteur de mérite ZT en fonction de la température pour (a) Ru <sub>2</sub> ZrSi et (b) Os <sub>2</sub> ZrSi.	115

# LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>I.1</b>	Les diverses structures des alliages de Heusler complet.	<b>13</b>
<b>I.2</b>	Occupation des sites, formule générale, type de structure (d'après les diverses bases de données) pour différents ordres atomiques et l'espace groupe des composés demi-Heuslers.	<b>15</b>
<b>I.3</b>	Point de Curie de quelques alliages full-Heuslers à base de Fe ou $T^{\text{th}}_{\text{C}}$ et $T^{\text{exp}}_{\text{C}}$ représentent les valeurs théoriques et expérimentales respectivement.	<b>19</b>
<b>II</b>	Défauts correspondant à chaque approche.	<b>51</b>
<b>III.1</b>	Valeurs calculées du paramètre de réseau ( $a_0$ ), module de masse B (GPa), sa dérivée sous pression $B_0$ et énergie totale $E_0$ pour la série $\text{Fe}_2\text{CrZ}$ (Sb, As).	<b>72</b>
<b>III.2</b>	Valeurs calculées des énergies de formation et de cohésion pour la série $\text{Fe}_2\text{CrZ}$ (Sb, As).	<b>73</b>
<b>III.3</b>	Constantes élastiques $C_{ij}$ et module de compressibilité B des alliages de Heusler $\text{Fe}_2\text{CrZ}$ ( $Z = \text{Sb, As}$ ).	<b>77</b>
<b>IV.4</b>	Pression de Cauchy ( $C_{12} - C_{44}$ ), module de cisaillement (G), module de Young E, facteur d'anisotropie (A), coefficient de Poisson ( $\nu$ ), micro-dureté (H) et paramètre de Kleinman ( $\xi$ ) des alliages $\text{Fe}_2\text{CrZ}$ ( $Z = \text{Sb, As}$ ).	<b>81</b>
<b>III.5</b>	Masse volumique ( $\rho$ ), vitesses longitudinale ( $\nu_l$ ), transversale ( $\nu_t$ ), vitesse moyenne ( $\nu_m$ ) du son et température de Debye ( $\theta_D$ ) de la série des composé $\text{Fe}_2\text{CrZ}$ ( $Z=\text{Sb, As}$ ), obtenu par l'utilisation de l'approche GGA-PBE à l'état fondamental stable de symétrie (Fm-3m, No.225).	<b>83</b>
<b>III.6</b>	Vitesses d'ondes élastiques anisotropes (en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) le long de diverses directions de propagation pour la série $\text{Fe}_2\text{CrZ}$ ( $Z=\text{Sb, As}$ ) établies à l'aide de l'approche GGA-PBE.	<b>84</b>
<b>III.7</b>	Valeurs calculés de la bande énergétique interdite $E_g$ (eV) et de la polarisation de spin (P) par les deux approches GGA-PBE et TB-mBJ.	<b>87</b>
<b>III.8</b>	Moments magnétiques totaux et partiels calculés (en magnéton de Bohr $\mu_B$ ) des composés $\text{Fe}_2\text{CrZ}$ (Sb, As) avec les approximations GGA-PBE et TB-mBJ.	<b>90</b>
<b>III.9</b>	Valeurs du coefficient Seebeck dans les deux états de spin à différentes températures et gap énergétique des alliages $\text{Fe}_2\text{CrX}$ ( $X = \text{As et Sb}$ ).	<b>95</b>
<b>III.10</b>	Valeurs calculées du paramètre de réseau ( $a_0$ ), du module de compressibilité B (GPa), de sa dérivée sous pression $B_0$ et de l'énergie totale $E_0$ pour les matériaux $\text{X}_2\text{Zr Si}$ ( $X=\text{Ru, Os}$ ).	<b>101</b>

---

<b>III.11</b>	Valeurs calculées des énergies de formation et de cohésion pour les matériaux $X_2ZrSi$ ( $X=Ru, Os$ ).	<b>102</b>
<b>III.12</b>	Constantes élastiques $C_{ij}$ et le module de compressibilité $B$ des alliages de Heusler $Fe_2CrZ$ ( $Z = Sb, As$ ).	<b>103</b>
<b>III.13</b>	Pression de Cauchy ( $C_{12} - C_{44}$ ), module de cisaillement ( $G$ ), module de Young $\epsilon$ , facteur d'anisotropie ( $A$ ), coefficient de Poisson ( $\nu$ ), micro-dureté ( $H$ ) et paramètre de Kleinman ( $\xi$ ) des alliages $Fe_2CrZ$ ( $Z = Sb, As$ ).	<b>103</b>
<b>III.14</b>	Masse volumique ( $\rho$ ), vitesses longitudinale ( $v_l$ ), transversale ( $v_t$ ), vitesse moyenne ( $v_m$ ) du son et température de Debye ( $\theta_D$ ) de la série des composé $Fe_2CrZ$ ( $Z=Sb, As$ ), obtenu par l'utilisation de l'approche GGA-PBE à l'état fondamental stable de symétrie ( $Fm-3m$ , No.225).	<b>104</b>
<b>III.15</b>	Vitesses d'ondes élastiques anisotropes (en $m.s^{-1}$ ) le long de diverses directions de propagation pour la série $Fe_2CrZ$ ( $Z=Sb, As$ ) établies à l'aide de l'approche GGA-PBE.	<b>105</b>
<b>III.16</b>	Détermination de la bande énergétique interdite $E_g$ (eV) par les deux approches GGA-PBE et TB-mBJ.	<b>105</b>

# **NOMENCLATURE**

Abréviations les plus couramment utilisées :

**HM:** Demi métallique « *En anglais: Half métalic* ».

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

**CI :** Interaction de Configurations « *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 Potentiel* ».

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

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

**E<sub>XC</sub> :** Energie d'échange-corrélation « *En anglais : Exchange-Correlation energy* ».

**LAPW :** Ondes Planes Augmentées Linéarisées « *En anglaiis : 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 Magnéto-résistance Géante « *En anglais : Giant Magneto Resistance GMR* ».

**MRC:** La Magnéto-résistance Colossale « *En anglais : Colossal Magneto Resistance CMR* ».

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

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

**EOS:** Equation d'état « *En anglais: Equation of state* ».

**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* ».

# TABLE DES MATIERES

Remerciements	i
Dédicaces	ii
Résumé	iii
Liste des Figures	iv
Liste des Tableaux	v
Liste des Abréviations	vi
Table des Matières	vii
Introduction Générale	1
Références	3
<b>CHAPITRE I GENERALITES SUR LES ALLIAGES DE HEUSLER</b>	6
I.1 Introduction	7
I.2 Comportement magnétique	8
I.2.1 Comportement diamagnétique	8
I.2.2 Comportement paramagnétique	9
I.2.3 Comportement ferromagnétique	9
I.2.4 Comportement ferrimagnétique	10
I.2.5 Comportement antiferromagnétique	10
I.3 Alliage de Heusler complet et demi-Heusler	11
I.3.1 Découverte	11
I.3.2 Alliage de Heusler complet	12
I.3.2.1 Structure cristalline	14
I.3.2.2 Structure atomique	14
I.3.3 Alliage demi-Heusler	15
I.4 Composé de Heusler demi-Métallique	16
I.4.1 Demi-métallicité	16
I.4.2 Règle de Slater-Pauling	17
I.4.3 Application des alliages de Heusler demi-métallique	19
I.4.4 Température de Curie	19
I.5 Composé de Heusler semi-conducteur	21
I.5.1 Semi-conductivité	21
I.5.2 Application des alliages de Heusler semi-conducteurs.	21
I.6 Composés de Heusler métalliques	22
I.7 Thermodynamique	22
I.7.1 Modèle de Debye	22
I.7.2 Formalisme du Modèle Quasi-harmonique de Debye	23
I.8 Thermoélectricité	24
I.8.1 Effets thermoélectriques	24
I.8.2 Différents effets thermoélectriques	25
I.8.2.1 Effets de Seebeck	25
I.8.2.2 Effets de Peltier	26
I.8.2.3 Effets de Thomson	27
I.8.3 Grandeurs thermoélectriques	28
I.8.3.1 Conductivité électrique	28
I.8.3.2 Conductivité thermique	28
I.8.3.3 Coefficient de Seebeck	29
I.8.3.4 Coefficient de Peltier	30
I.8.3.5 Coefficient de Thomson	30
I.8.3.6 Facteur de mérite ZT	31
I.9 Conclusion	32
Références	33
<b>CHAPITRE II METHODES DE CALCULS ET DE CONCEPTS</b>	39
II.1 Introduction	40
II.2 Equation de Schrödinger et Hamiltonian exact du cristal	41
II.3 Approximation de Born- Oppenheimer(1927)	43

II.4 Approximation du champ auto-cohérent	44
II.4.1 Approximation de Hartree	44
II.4.2 Approximation de Hartree-Fock	45
II.5 Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	46
II.5.1 Densité électronique	46
II.5.2 Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	47
II.5.3 Théorème de Hohenberg et Kohn	48
II.5.4 Equations de Kohn-Sham	49
II.5.5 Résolution des équations de Kohn-Sham	50
II.6 Différents types de fonctionnelles d'échange et corrélation	52
II.6.1 Approximation de Densité Locale LDA (Local Density Approximation)	52
II.6.2 Extension de la LDA pour les systèmes magnétiques (LSDA)	53
II.6.3 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	53
II.6.4 Approximation DFT + U	54
II.6.5 Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)	55
II.7 Méthodes des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel Total	56
II.7.1 Méthode des ondes planes augmentées(APW)	56
II.7.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	58
II.7.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)	59
II.8 Description et utilisation du code Wien2k	61
II.8.1 Insérer les paramètres important	61
II.8.2 Initialisation	61
II.8.3 Calcul auto-cohérent	62
II.8.4 Recherche et détermination des caractéristiques	65
II.9 Conclusion	65
Références	66
<b>CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS</b>	
III.1 Introduction	71
III.2 Partie I Etude des propriétés des alliages de Heusler $Fe_2CrX(X=Sb, As)$	72
III.2.1 Propriétés structurale et stabilité des matériaux	72
III.2.1.1 Propriétés structurale	72
III.2.1.2 Stabilité des matériaux	75
III.2.2 Propriétés mécaniques	77
III.2.2.1 Rappel sur l'élasticité et constantes élastiques	77
III.2.2.3 Grandeurs mécaniques	80
III.2.3 Propriétés électroniques.	86
III.2.3.1 Structure de bande	87
III.2.3.2 Densité d'états électronique	90
III.2.4 Propriétés magnétique	92
III.2.5 Propriétés thermodynamique	93
III.2.5.1 Module de compressibilité	93
III.2.5.2 Chaleur spécifique à volume constant	94
III.2.5.3 Température de Debye	95
III.2.5.4 Coefficient de dilatation thermique	96
III.2.6 Propriétés thermoélectrique	96
III.2.6.1 Coefficient Seebeck	97
III.2.6.2 Conductivité électrique	98
III.2.6.3 Conductivité thermique	99
III.2.6.4 Facteur de mérite	100
III.3 Partie II Etude des propriétés des alliages de Heusler $X_2ZrSi(X=Ru, Os)$	102
III.3.1 Propriétés structurale et stabilité des matériaux	102
III.3.1.1 Propriétés structurale	102
III.3.1.2 Stabilité des matériaux	103
III.3.2 Propriétés mécaniques	104
III.3.3 Propriétés électroniques	107
III.3.3.1 Structure de bande	107
III.3.3.2 Densité d'états électronique	108
III.3.4 Propriétés thermodynamique	110
III.3.4.1 Module de compressibilité	110
III.3.4.2 Chaleur spécifique à volume constant	110

III.3.4.3	Température de Debye	111
III.3.4.4	Coefficient de dilatation thermique	112
III.3.5	Propriétés thermoélectrique	113
III.3.5.1	Coefficient Seebeck	113
III.3.5.2	Conductivité électrique	113
III.3.5.3	Conductivité thermique	114
III.3.5.4	Facteur de mérite	115
III.4	Conclusion	116
	Références	118
	Conclusion générale	122

## INTRODUCTION GENERALE

La science des matériaux a connu un essor impressionnant de la mise en œuvre de nouveaux matériaux exploitables dans différents dispositifs. Elle repose sur la relation entre les propriétés, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent (métaux, semi-conducteurs, céramiques, composites, etc.). Les travaux de recherche et le développement concernant les nouveaux matériaux constituent un enjeu majeur étant donné qu'ils déterminent largement les découvertes scientifiques et les évolutions technologiques prévues dans les années à venir. Compte tenu des découvertes réalisées récemment en physique de la matière condensée et la mécanique quantique, de nombreux travaux sont menés pour aboutir à des résultats satisfaisants visant la caractérisation et la compréhension du comportement des matériaux y compris les alliages de Heusler.

Les techniques de modélisation numérique et de la simulation ont évolué rapidement au cours des dernières années. Elles occupent une place très intéressante dans l'explication des phénomènes quantique et l'analyse des caractéristiques des différents solides et elles permettent de réduire les coûts des expériences coûteuses, difficiles, dangereuses ou même irréalisables en laboratoire ainsi que de modéliser les phénomènes compliqués [1]. Parmi les moyens de simulation, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total : FPLAPW [2, 3] implémentée dans le code de calcul Wien2k qui permet de déterminer les propriétés des matériaux non encore synthétisés, à partir seulement des atomes qui le constituent.

Aujourd'hui, les technologies actuelles trouvent leurs sources dans le tableau de Mendeleïev, sur la base de la loi naturelle qui stipule que la réunion de deux éléments différents ne constitue pas une association de leurs caractéristiques, mais fait apparaître de nouvelles caractéristiques spécifiques à l'alliage. Une nouvelle famille de matériaux, nommée les alliages de Heusler sont utilisées dans tous différentes applications notamment en spintronique et la thermoélectricité. Ces alliages constituent le support optimal pour les états ferromagnétiques demi-métalliques[6-10], la spintronique[11,12], les dispositifs d'injection de spin [13-15], les filtres à spin [16,17], les jonctions de tunnels [18,19] ou les dispositifs GMR [20,21], les antiferromagnétiques entièrement compensés [22], les semi-conducteurs non magnétiques [23, 24] et également les supraconducteurs [25, 26]. Récemment, des applications inédites ont vu le jour, notamment les technologies environnementales telles que la technologie thermoélectrique [27, 28] et la technologie des cellules solaires [29] ou encore la création récente d'isolants topologiques offrant un autre état quantique de la matière. Ces remarquables applications sont une véritable opportunité pour les technologies de demain, qui offrent des perspectives

extraordinaires pour exploiter ces solides [30, 31]. Parmi les Heuslers à base de Fe, les composés  $\text{Fe}_2\text{TaAl}$ ,  $\text{Fe}_2\text{TaGa}$ ,  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ ,  $\text{Fe}_2\text{HfSn}$ ,  $\text{Fe}_2\text{ZrSi}$  ont été étudiées par Bilc et al [32] et Khandy et al. [33]. Yin et Nash [34] ont analysé expérimentalement, en utilisant la réaction directe et la calorimétrie à haute température, les alliages  $\text{Ru}_2\text{YZ}$  ( $\text{Y} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Hf}, \text{Mn}, \text{Rh}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Zr}$  ;  $\text{Z} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) et ont identifié les enthalpies de formation standard, les paramètres de réseau et les microstructures pour ces composés de Heusler ternaires à base de Ru. Pour la première fois, Mondal et al. [35] ont synthétisé expérimentalement les deux alliages  $\text{Ru}_2\text{VZ}$  ( $\text{Z} = \text{Ga}, \text{Al}$ ), révélant ainsi que ces composés comprennent une nouvelle classe d'alliages comme matériaux potentiels dans le domaine des applications thermoélectriques telles que la réfrigération à l'état solide, la thermométrie et la production d'énergie. Ces résultats encourageants obtenus grâce à ces travaux nous ont incités dans cette recherche à explorer des nouveaux alliages de Heusler à base de « Fe », « Ru » et « Os » présentant hypothétiquement des caractéristiques très intéressantes.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, thermodynamiques, dynamique, mécaniques et thermoélectriques des alliages Heusler complets  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$ ,  $\text{Fe}_2\text{CrAs}$ ,  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  et  $\text{Os}_2\text{ZrSi}$ . Ces matériaux sont examinés en détail à l'aide de la méthode FPLAPW, dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE [36] et TB-mBJ[37, 38].

Ce mémoire de thèse est subdivisé en trois chapitres: le premier chapitre présente des généralités sur les alliages de Heusler ainsi que leurs propriétés et les diverses notions liées à la thermoélectricité. Le deuxième chapitre expose les différentes méthodes utilisées au cours de ce travail, notamment les méthodes basées sur la DFT, les différentes approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation, la méthode FP-LAPW et une description du code de calcul Wien2k employé pour simuler les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques, thermodynamiques et thermoélectriques des alliages Heusler complets. Le troisième chapitre présente les résultats obtenus de l'étude des différentes propriétés des deux séries de matériaux  $\text{Fe}_2\text{CrZ}$  et  $\text{X}_2\text{ZrSi}$ . Enfin, ce travail s'achève par une conclusion générale, résumant les principaux résultats obtenus avec les interprétations physiques associées, tout en proposant les perspectives envisagées.

**RÉFÉRENCES**

- [1] Z. ABOUB, "Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des systèmes (Sr, La)(Ti, Ni)O<sub>3</sub>", Université KasdiMerbah, Ouargla, Mémoire de Magister, (2012).
- [2] H. Rozale, M. Khetir, A. Amar, A. Lakdja, A. Sayede, O. Benhelal, "Ab-initio study of half-metallic ferromagnetism in the XC<sub>2</sub>Sr (X = C, Si, Ge, and Sn) half-Heusler compounds", *J. Superlattice Microst.*, 74 146-155 (2014).
- [3] E. Schreiber, O. L. Anderson and N. Soga, "Elastic constants and their measurement", McGraw-Hill, New York, 40 (1974).
- [4] M. Gilleßen, "Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation", Thesis, Aachen, 2009.
- [5] Wang, S. Yip, S. R. Phillpot, and D. Wolf, "Crystal instabilities at finite strain", *Phys. Rev. Lett.*, 71 4182 (1993).
- [6] E. G. Özdemir and Z. Merdan, "First principle predictions on half-metallic results of MnZrX (X = In, Tl, C, Si, Ge, Sn, Pb, N, P, As, Sb, O, S, Se, Te) half-Heusler compounds", *J. Magn. Magn. Mater.*, 491 165567 (2019).
- [7] A. Amudhavalli, R. Rajeswarapalanichamy and K. Iyakutti, "Half metallic ferromagnetism in Ni based half Heusler alloys", *Comput. Mater. Sci.*, 148 87-103 (2018).
- [8] M. A. Monir, H. Ullah, H. Baltach and Y. Mouchaal, "Half-metallic Ferromagnetism in Novel Rh<sub>2</sub>-based Full-Heusler Alloys Rh<sub>2</sub>FeZ (Z = Ga and In)", *J. Supercond. Nov. Magn.*, 31 2233-2239 (2018).
- [9] J. Han, Z. Wang, W. Xu, C. Wang and X. Liu, "Investigation of half-metallic ferromagnetism in Heusler compounds Co<sub>2</sub>VZ (Z = Ga, Ge, As, Se)", *J. Magn. Magn. Mater.*, 442 80-86 (2017).
- [10] L. Xiong, L. Yi and G. Y. Gao, "Search for half-metallic magnets with large half-metallic gaps in the quaternary Heusler alloys CoFeTiZ and CoFeVZ (Z = Al, Ga, Si, Ge, As, Sb)", *J. Magn. Magn. Mater.*, 360 98-103 (2014).
- [11] S. A. Khandy, and Jeng-Da Chai, "Novel half-metallic L21 structured full-Heusler compound for promising spintronic applications: A DFT-based computer simulation", *J. Magn. Magn. Mater.*, 487 165289 (2019).
- [12] K. Elphick, W. Frost, M. Samiepour, T. Kubota, K. Takanashi, H. Sukegawa, S. Mitani and A. Hirohata, "Heusler alloys for spintronic devices: review on recent development and future perspectives", *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 235-271 (2021).
- [13] Y. Y. Wang and M. W. Wu, *Phys. Rev. B*, "Schottky-barrier-induced spin relaxation in spin injection", 72\_153301 (2005).
- [14] X. Wang, C. Zhenxiang, and L. Guodong, "Largest Magnetic Moments in the Half-Heusler Alloys

- XCrZ (X = Li, K, Rb, Cs; Z = S, Se, Te): A First-Principles Study", *Materials* 10(9), 1078 (2017).
- [15] R.Dahal, and G. C. Kaphle, "Structural, Electronic and Magnetic Properties of XYZ Type Half-Heusler Alloys", *J. N. Phys. Soc.*, 5(1) 97-102 (2019).
- [16] T.C.Chibueze, C. E. Ekuma, A. T Raji, F. I Ezema and C. M. I. Okoye, "Tetragonal and uniaxial strains in pristine and doped half-Heusler AuMnSn alloy", *J. Alloys Compd.*, 848 156186 (2020).
- [17] K.Gruszka and K. Bednarska, "The Magnetic, Structural and Electronic Properties of Novel Y<sub>2</sub>FeSi Full-Heusler Alloy", *Acta Phys. Pol. A.*, 135 (2019).
- [18] H.Yujie, J. Huang, J. N. Wang and Q. X. Li "Huge tunneling magnetoresistance in magnetic tunnel junction with Heusler alloy Co<sub>2</sub>MnSi electrodes", *Chinese J. Chem. Phys.* 34 273(2021).
- [19] A.Boehnke, U. Martens, C. Sterwerf, A. Niesen, T. Huebner, M. V. D. Ehe, M. Meinert, T. Kuschel, A.Thomas, C.Heiliger, M.Munzenberg and G.Reiss, "Large magneto-Seebeck effect in magnetic tunnel junctions with half-metallic Heusler electrodes", *Nat. commun.*, 8 1626 (2017).
- [20] T. Kubota, W. Zhenchao and T. Koki, "Current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance effects using Heusler alloys", *J. Magn.Magn.Mater.*, 492, 165667(2019).
- [21] Q.Guanxiong, P-H Cheng, Y. Du, Y. Sakuraba, S. Kasai and K Hono, "Investigation of spin-dependent transports and microstructure in NiMnSb-based magnetoresistive devices", *Appl. Phys. Lett.*, 111 222402 (2017).
- [22] L.Scheffler, K. Gas, S. Banik, M. Kamp, J. Knobel, H. Lin, C. Schumacher, C. Gould, M. Sawiki, J. Kleinlein and L. W. Molenkamp, "Molecular beam epitaxy of the half-Heusler antiferromagnet CuMnSb", *Phys.Rev.Mater.*, 4 11440-2-(2020).
- [23] O.E.Osafire, and J.O. Azi, "First principles prediction of structural, mechanical and thermodynamic stability in new 18-valence electron XVZ (X = Fe, Ni, Z = Ga, As) half-Heusler semiconductors", *Semicond.Sci.Technol.*, 35\_105005\_(2020).
- [24] S. A.Khandy, I. Islam, D. C. Gupta, R. Khenata and A. Laref, "Lattice dynamics, mechanical stability and electronic structure of Fe-based Heusler semiconductors", *Sci. rep.*, 9 1475 (2019).
- [25] C. Timm, A. P. Schnyder, D. F. Agterberg and P. M. R. Brydon "Inflated nodes and surface states in superconducting half-Heusler compounds" *Phys.Rev.B*, 96\_094526\_(2017).
- [26] D. Shrivastava and S. P. Sanyal, "Electronic, phonon and superconducting properties of LaPtBi half-Heusler compound", *Solid.State.Commun.*, 273\_1-4\_(2018).
- [27] Y.Xing, R. Liu, J. Liao, Q. Zhang, X. Xia, C. Wang, H. Huang, J. Chu, M. Gu, T. Zhu, C. Zhu, F. Xu D. Yao, Y. Zeng, S. Bai, C. Uher and L. Chen "High-efficiency half-Heusler thermoelectric modules enabled by self-propagating synthesis and topologic structure optimization", *Energy. Environ. Sci.*, 12 3390-3399\_(2019).
- [28] J.Yu, K. Xia, X. Zhao and T. Zhu, "High performance p-type half-Heusler thermoelectric

- materials", *J.Phys.D.Appl.Phys*, 51\_113001(2018).
- [29] D. Kieven, R. Klenk, S. Naghavi, C. Felser and T. Gruhn, "I-II-V half-Heusler compounds for optoelectronics: *Ab initio* calculations", *Phys.RevB*, 81\_075208\_(2010).
- [30] H. Zhao, B. Cao, S. Li, N. Liu, J. Shen, S. Li, J. Jian, L. Gu, Y. Pei, G. J. Snyder, Z. Ren and X. Chen, "Engineering the Thermoelectric Transport in Half-Heusler Materials through a Bottom-Up Nanostructure\_Synthesis", *Adv.Energy.Mater*, 7\_1700446\_(2017).
- [31] M. Zeeshan, H. K. Singh, J. V. D. Brink and H. C. Kandpal "Ab initio design of new cobalt-based half-Heusler materials for thermoelectric applications", *Phys. Rev. Mater*, 1\_075407 (2017).
- [32] D. I. Bilc, G. Hautier, D. Waroquiers, G. M. Rignanese and P. Ghoses, "Low-Dimensional Transport and Large Thermoelectric Power Factors in Bulk Semiconductors by Band Engineering of Highly\_Directional\_Electronic\_States", *Phys.Rev.Lett.* 114\_136601\_(2015).
- [33] S. A. Khandy, I. Islam, D. C. Gupta, M. A. Bhat, S. Ahmad, T. A. Dar, S. Rubab, S. Dhiman and A. Laref, "A case study of  $Fe_2TaZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) Heusler alloys: hunt for half-metallic behavior and thermoelectricity", *R. S. C. Adv.* 8\_40996-41002 (2018).
- [34] M. Yin, P. Nash, "Standard enthalpies of formation of selected  $Ru_2YZ$  Heusler compounds", *J. Alloys.Comp.* 634\_70-74\_(2015).
- [35] S. Mondal, C. Mazumdar and R. Ranganathan, " $Ru_2VAI$  and  $Ru_2VGa$ : two new heusler-type compounds", *AIP Conf. Proc, American Institute of Physics*, 1536\_825 (2013).
- [36] W. Voigt, (Leipzig: Teubner), 739-(1928).
- [37] A. Reuss and *Angew\_Z\_Math\_Mech*, 9\_49\_(1929).
- [38] K. Schwarz and P. Blaha, "Solid state calculations using WIEN2k", *Comput.Mater. Sci.* 28\_259-273 (2003).

## I.1 INTRODUCTION

La recherche de nouveaux composés dans les différents secteurs de l'industrie (par exemple la spintronique) aboutit à la création des nouvelles familles de matériaux. On peut citer à titre d'exemple les composés de Heusler. La naissance de ces matériaux date de 1903, quand l'ingénieur des mines allemand Friedrich Heusler a signalé pour la première fois que le bronze Mn-Cu pouvait être allié à Sn, Al, As, Sb, Bi ou B pour produire des alliages ferromagnétiques, même si aucun des éléments constitutifs n'est lui-même ferromagnétique [1]. La compréhension de la structure et de la composition cristalline de ces alliages est restée longtemps inconnue. Une analyse aux rayons X effectuée en 1934 par Bradley et Rodger a prouvé que la phase ferromagnétique de ce genre de matériaux cristallise sous forme d'une structure ordonnée à température ambiante [2]. De Groot et al en 1983 ont été les premiers à découvrir, en se fondant sur des calculs de structure électronique, que NiMnSb est un demi-métal [3]. Dans la structure de la bande, cette propriété est décrite par le caractère semi-conducteur ou isolant de l'un des deux canaux de spin et par la nature de la métallicité de l'autre spin qui fait de ces composés un excellent candidat pour les applications en spintronique car elle pourrait maximiser leurs efficacités. La famille des composés de Heusler présente beaucoup de caractéristiques différentes. Cette grande famille est encore actuellement intensivement étudiée. Depuis lors, ces matériaux ont suscité beaucoup d'intérêt du fait de leurs propriétés très attrayantes, notamment leur semi-métallicité. Beaucoup d'alliages de Heusler sont utilisés dans de nombreux domaines, y compris la spintronique, l'optoélectronique et la magnéto-optique. Ils restent des matériaux prometteurs pour des applications spintroniques, parce qu'ils ont fait preuve d'un grand succès technologique dans les dernières années en tant que dispositifs injecteur de spin à partir d'électrodes ferromagnétiques jusqu'aux semi-conducteurs [4], filtres de spin [5], jonctions tunnel magnétiques [6-9], et dispositifs de magnétorésistance géante [10] en raison de leur température de curie élevée par rapport aux matériaux précédemment cités [11]. Récemment, des secteurs d'application inédits, parmi lesquels les technologies environnementales, telles que la thermoélectricité, sont apparus [12,13] et la technologie des cellules solaires [14], ainsi que découverte récente des isolants topologiques offrant un récent quantum d'état de la matière ; tous ces caractéristiques importantes permet un accès aux technologies de l'avenir et offre des opportunités incroyables concernant l'usage de ces matériaux [15,16]. Parmi lesquels, on peut citer quelques-uns : les ferromagnétiques ( $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  [17]), les ferrimagnétiques ( $\text{Mn}_2\text{VAl}$  [18]), les semi-conducteurs ( $\text{Fe}_2\text{VAl}$  [19]), les systèmes de fermions lourds ( $\text{Cu}_2\text{CeIn}$  [20]), et les supraconducteurs ( $\text{Ni}_2\text{ZrGa}$  [21]). Dans ce premier chapitre, nous donnons un aperçu sur les alliages de Heusler aussi nous décrivons les différentes structures possibles, les principales propriétés et les domaines d'utilisation.

## I.2 COMPORTEMENT MAGNETIQUE

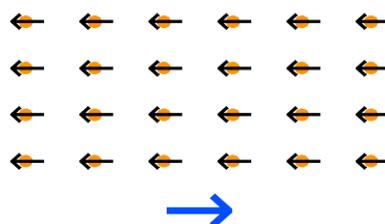
Le magnétisme concerne l'ensemble des phénomènes que les matériaux présentent lorsqu'ils sont attirés par un champ magnétique extérieur  $H$ . Cette notion est une propriété générale de la matière, mais il ne se manifeste plus fortement que dans quelques matériaux appelés matériaux magnétiques. Les facteurs responsables de ce comportement sont les spins des électrons et, dans une moindre mesure, leurs moments magnétiques orbitaux. Pour un atome magnétique, la contribution principale au moment total est due au spin et au moment orbital des électrons. Le spin du noyau peut être exploité, notamment par la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), qui est à la source des techniques d'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM). Généralement, les électrons d'un atome ont tendance à se ranger selon le principe d'exclusion de Pauli et les lois de Hund. Il apparaît que certains atomes ont un moment magnétique total non nul comme le Fe, le Ni ou le Co même sous forme de masse ou d'alliage. L'aimantation  $M$  est la grandeur macroscopique qui décrit le comportement magnétique d'un matériau. Elle se définit comme le moment magnétique total par unité de volume. Une propriété principale des substances métallique magnétiques est leur réaction à un champ magnétique appliqué. La susceptibilité magnétique  $\chi$  est la grandeur qui permet la description de cette réponse. Cette dernière est définie par :

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\delta M}{\delta H} \quad (\text{I.1})$$

D'une façon générale,  $\chi$  est un tenseur mais si le matériau est isotrope, la susceptibilité  $\chi$  devient un scalaire.

### I.2.1 Comportement diamagnétique

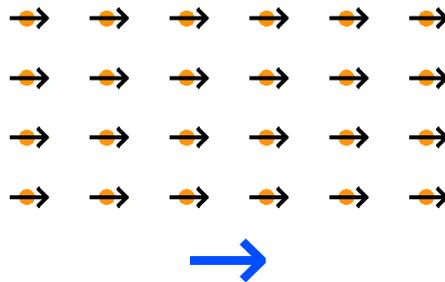
Le comportement diamagnétique est caractérisé par une susceptibilité très faible et négative aux champs magnétiques. Un matériau diamagnétique est légèrement repoussé par un champ magnétique et il ne conserve pas ses propriétés magnétiques lorsque le champ magnétique extérieur est supprimé. Les matériaux magnétiques sont des solides ayant des électrons appariés et, par suite, pas de moment magnétique permanent par atome. Les propriétés magnétiques résultent du réalignement des orbites électroniques sous l'influence d'un champ magnétique extérieur. La majorité des éléments du tableau périodique, y compris : le cuivre, l'argent et l'or sont diamagnétiques.



**Fig.I.1** Diamagnétisme : Les moments magnétiques de chaque atome s'oppose au champ magnétique extérieur

### I.2.2 Comportement paramagnétique

Le paramagnétisme désigne le comportement d'un matériau qui ne possède pas d'aimantation spontanée mais qui, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, il obtient une aimantation orientée dans le même sens que le champ magnétique appliqué. L'aimantation du milieu disparaît lorsque le champ d'excitation est coupé.



**Fig.I.2** Paramagnétisme: Les moments magnétiques de chaque atome s'alignent avec le champ magnétique extérieur (en bleu).

Les matériaux paramagnétiques, contrairement aux matériaux diamagnétiques, ont une susceptibilité positive faible aux champs magnétiques. Les atomes de ces matériaux possèdent un moment magnétique permanent comme résultante des spins électroniques et des moments magnétiques orbitaux. L'agitation thermique détruit l'ordre magnétique des moments magnétiques le long du champ magnétique. Donc le paramagnétisme est habituellement sensible à la température. La susceptibilité varie comme inverse de la température. Le paramagnétisme domine le diamagnétisme dans les substances contenant des moments magnétiques permanents. La plupart des gaz, certains métaux (Al, Mn, W) et les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques lorsque leur température dépasse le point Curie propre sont paramagnétiques.

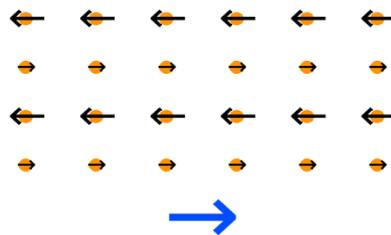
### I.2.3 Comportement ferromagnétique

Le ferromagnétisme est le mécanisme fondamental par lequel certains matériaux (fer, cobalt, nickel, ...) sont attirés par des aimants ou forment des aimants permanents. Le ferromagnétisme désigne la capacité de certains corps à s'aimer sous l'effet d'un champ magnétique extérieur et à garder une partie de cette aimantation. Ces corps sont soit de type ferromagnétique soit de type ferrimagnétique. Les matériaux ferromagnétiques possèdent une susceptibilité grande et positive au champ magnétique extérieure. Ils présentent une forte attraction aux champs magnétiques et conservent leurs aimantation a champ magnétique nul. Les matériaux ferromagnétiques possèdent quelques électrons non appariés, aussi leurs atomes ont un moment magnétique net. Leurs fortes propriétés magnétiques sont dues à la présence de domaines magnétiques. Dans ces domaines, de grands nombres de moment d'atomes sont alignés parallèlement de sorte que la force magnétique dans

ces domaines est élevée. Lorsqu'un matériau ferromagnétique n'est pas aimanté, les domaines sont presque aléatoirement organisés et le champ magnétique net de la pièce est globalement égal à zéro. Lorsqu'une force d'aimantation est appliquée, les domaines deviennent alignés pour produire un puissant champ magnétique dans la pièce. Le fer, le nickel et le cobalt sont des exemples de métaux ferromagnétiques. Des pièces réalisées avec de tels métaux, sont habituellement contrôlées par magnétoscopie.

**I.2.4 Comportement ferrimagnétique**

C'est une propriété magnétique de certains matériaux. Ces derniers possèdent une aimantation spontanée dans lesquels les moments magnétiques sont anti-parallèles, mais d'amplitudes différentes, ce qui résulte en une aimantation non-nulle qui diminue par l'accroissement de la température.

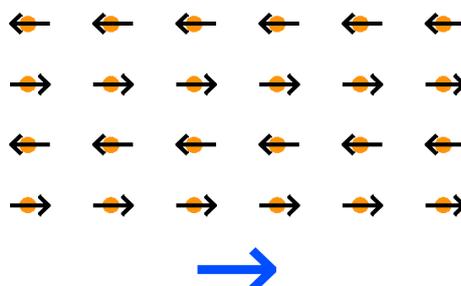


**Fig.I.3 Ferrimagnétisme:** Les moments magnétiques dans un sens n'ont pas la même intensité que ceux dans l'autre sens.

Au-dessus de la température Curie ces matériaux deviennent paramagnétiques. Ces matériaux ont la conductivité très faible, ayant une grande importance pratique à haute fréquence. Mais la perméabilité est plus faible, le champ coercitif est plus élevé et le champ à saturation est plus faible.

**I.2.5 Comportement antiferromagnétique**

L'antiferromagnétisme est une propriété de certains milieux magnétiques. Contrairement aux matériaux ferromagnétiques, dans les matériaux antiferromagnétiques, l'interaction d'échange entre les atomes voisins conduit à un alignement antiparallèle des moments magnétiques atomiques. L'aimantation totale du matériau est alors nulle.



**Fig.I.4 Antiferromagnétisme:** Les moments magnétiques d'un atome s'inversent avec celui de l'atome voisin.

Lorsque la température augmente, l'ordre des moments est perturbé par l'agitation thermique et la

susceptibilité magnétique  $\chi_m$  croît jusqu'à une température  $\Theta_N$  appelé température de Néel (versus température de Curie pour les matériaux ferromagnétiques ou ferrimagnétiques). Au-dessus de la température Néel, ces matériaux deviennent paramagnétiques. Les matériaux avec la température Néel basse (70...293) K sont utilisés pour la réalisation des circuits magnétiques avec réluctance élevée.

## I.3 ALLIAGES DE HEUSLER COMPLET ET DEMI-HEUSLER

### I.3.1 Découverte

Les alliages de Heusler portent le nom de l'ingénieur des mines et chimiste allemand Friedrich Heusler, qui a découvert en 1903 que le composé Cu-Mn-Al était ferromagnétique alors que ses constituants ne l'étaient pas [22, 23]. Ce composé comprend le cuivre, le manganèse et l'étain selon la combinaison  $\text{Cu}_2\text{MnSn}$ . Ses caractéristiques magnétiques dépendent de la température ou de la composition [24] ; Il dispose d'une induction à saturation de quelque 8000 gauss, ce qui est plus que le nickel (6100 gauss), mais plus faible que le fer (21500 gauss). Il convient de rappeler qu'en 1934, Bradley et Rogers avaient prouvé que la phase ferromagnétique à une température de 25 C correspond à une configuration complètement ordonnée de nature  $L2_1$  [25]. Il correspond à une structure cubique primitive constituée d'atomes de cuivre, avec un paramètre de maille de 5.95 Angströms, dont le centre est occupé alternativement par des atomes de manganèse et d'aluminium. L'alliage fusionné a une température atteint le solidus (de près de 910 C). Lorsqu'il est mis à refroidir en dessous de cette température, il devient un solide désordonné avec une structure cubique à faces centrées. À moins de 750 C, une configuration cubique est constituée des atomes de cuivre, et le noyau de celle-ci est occupé par les atomes de manganèse et d'aluminium de façon désordonnée [26]. Un refroidissement sous 610 C conduit à la conversion en une configuration  $L2_1$  où les atomes d'aluminium et de manganèse sont disposés en ordre sur leurs sous-réseaux [27]. En cas de composés non stœchiométrique, cette dernière (la température de mise en ordre) diminue et la température de recuit pour laquelle le composé ne constitue pas de micro-précipités est plus basse [28]. Oxley a déterminé la température de Curie de ce matériau, soit celle en dessous de laquelle il présente un caractère ferromagnétique, à 357 C [29]. La diffraction des neutrons et diverses études ont prouvé la présence d'un moment magnétique de 3,7 magnétons de Bohr, porté pratiquement uniquement par les atomes de manganèse [30]. Ces derniers sont à une distance de 4.2 Å, l'interaction d'échange permettant l'alignement des spins est probablement indirecte et portée soit par les électrons conducteurs, soit par les atomes de cuivre et d'aluminium [31]. Il existe une autre gamme remarquable et attrayante d'alliages de Heusler, les alliages ferromagnétiques à mémoire de forme. Ces matériaux sont souvent constitués de nickel, de manganèse et de gallium et leur longueur peut être modifiée de plusieurs pour cent lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique [32].

**X<sub>2</sub>YZ Heusler Compounds**  
**Cu<sub>2</sub>MnAl Prototype Alloy**

Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	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
5	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
6	55 Cs	56 Ba		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
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo
Lanthanides	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
Actinides	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

Fig.I.5: Tableau périodique des éléments. Les couleurs illustrent les éléments typiques formant les alliages de Heusler et demi-Heusler.

Les composés de Heusler étant classés en fonction de leur composition chimique, on distingue deux classes : les alliages demi-Heusler et les alliages de Heusler complet. Les alliages de Heusler complet (à base de Fe-Cr) font l'objet du présent manuscrit. Ceux-ci sont en fait les plus probables pour être intégrés dans des dispositifs, grâce à leur température de Curie élevée (pouvant aller jusqu'à 1295 K pour Fe<sub>2</sub>CuAl, leur forte aimantation (en général ≥ 4μB/f.u.), leur largeur de bande interdite des électrons de spin minoritaire élevée (≥ 0.6eV), leur faible désaccord paramétrique avec les substrats usuels et leur faculté à rester chimiquement mieux ordonnés que les alliages demi-Heusler. Ces derniers n'étant pas au centre de cette thèse, ils seront décrits que succinctement dans ce chapitre.

### I.3.2 Alliages de Heusler complet

Historiquement, les composés de Heusler complet sont les premiers alliages de Heusler à avoir été synthétisés [33]. Ils sont caractérisés par la formule générale X<sub>2</sub>YZ, où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des colonnes III, IV ou V dans le tableau périodique de Mendeleïev (Figure I.5). Y peut également être un élément de terre rare, ou bien un métal alcalino-terreux ; L'exemple de Co<sub>2</sub>MnSi et Fe<sub>2</sub>VAl [34, 35] montre que l'élément (X) est l'élément le plus électropositif, il existe deux fois et est positionné au début de la formule alors que le métal le plus électronégatif est placé à la fin. Seuls font figure d'exception les matériaux dans lesquels un atome est susceptible d'être définitivement défini pour devenir plus électropositif, tels que les alliages suivants : LiCu<sub>2</sub>Sb et YPd<sub>2</sub>Sb [36], où l'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature IUPAC (l'Union internationale de chimie pure et appliquée). Dans le cas où le nombre de valence électronique de X est supérieur à celui de Y, les alliages de Heusler complet sont cristallisés en



On distingue deux grandes classes des composés de Heusler: en fonction de la structure cristalline et en fonction de la structure atomique désordonnée. Cette nouvelle classification est établie sur la base de l'ordre des atomes dans le réseau cristallin.

### I.3.2.1 Structure cristalline

Les alliages de Heusler complet se distinguent par la plus fameuse structure  $L2_1$  découverte par l'ingénieur allemand Heusler dans laquelle tous les atomes sont bien disposés, mais il existe également d'autres structures qui sont le résultat d'une modification de la distribution des atomes sur les sites du réseau. Ce désordre dans la structure peut entraîner un changement de la structure électronique de manière spécifique ; il a aussi une influence sur les propriétés magnétiques et thermoélectriques [39, 40]. Il convient de noter que de nombreuses formes de structures désordonnées sont identifiées dans ces matériaux de Heusler, à savoir les structures  $L2_1$ , Y, X,  $DO_3$ , B2,  $B3a_2$  et A2 [41]. Les diverses structures réalisables sont en accord avec la base de données Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), Strukturberichte (SB) et la base de données Pearson [42] pour ces composés sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau I.1** : Les diverses structures des alliages de Heusler complet.

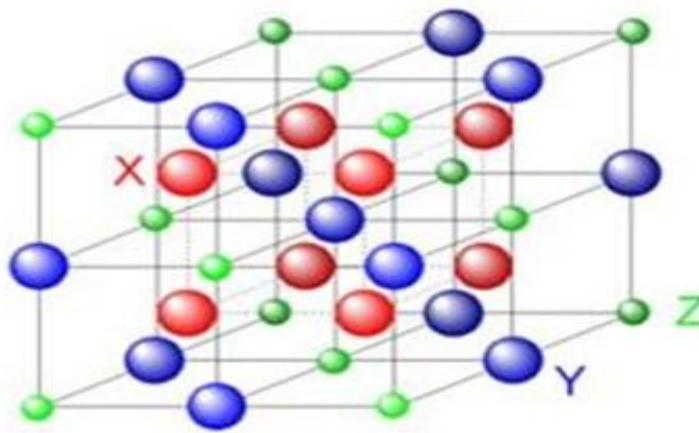
Occupation des Sites	Formule générale	Type de structure			Groupe d'espace
		ICSD	SB	Pearson	
X, X', Y, Z	$XX'YZ$	LiMgPdSn	Y	cF16	F-43m (N°. 216)
$X=X'$ , Y, Z	$X_2YZ$	Cu <sub>2</sub> MnAl	$L2_1$	cF16	Fm-3m (N°. 225)
X, $X'=Y$ , Z	$XX'_2Z$	CuHg <sub>2</sub> Ti	X	cF16	F-43m (N°. 216)
$X=X'=Y$ , Z	$X_3Z$	BiF <sub>3</sub>	$DO_3$	cF16	Fm-3m (N°. 225)
$X=X'$ , $Y=Z$	$X_2Y_2$	CsCl	B2	cP2	Pm-3m (N°. 221)
$X=Y$ , $X'=Z$	$X_2X'_2$	NaTl	$B32a$	cF16	Fd-3m (N°. 227)
$X=X'=Y=Z$	$X_4$	W	A2	cI2	Im-3m (N°. 229)

### I.3.2.2 Structure atomique

Les caractéristiques des alliages de Heusler varient fortement en fonction de la répartition atomique. De faibles désordres dans la distribution des atomes sur les sites du réseau modifient sensiblement leur structure électronique, leurs propriétés magnétiques et thermoélectriques [39, 40]. Pour le cas des alliages de Heuslers complet les atomes sont ordonnés en parfaite arrangement suivant la structure Y-type.

### I.3.3 Alliages demi-Heusler

Les alliages demi-Heuslers ont une composition chimique de la forme XYZ. On peut définir les alliages de cette famille comme des composés comprenant deux parties de nature différentes: une partie covalente et une partie ionique. Les éléments X et Y ont une nature cationique distincte, alors que l'atome Z est un équivalent anionique [41]. La nomenclature dans la littérature ne dépend pas de l'ordre alphabétique des éléments ou d'une manière aléatoire mais elle varie selon leur degré d'électronégativité. L'atome le plus électropositif est positionné au début de la formule, il pourra correspondre à un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares. L'atome le plus électronégatif est situé à l'extrémité et est considéré comme un élément d'un groupe principal de la deuxième moitié du tableau de Mendeleïev, par exemple le cas des LiAlSi, ZrNiSn, et LuAuSn [42, 43]. Les matériaux demi-Heusler sont des composés intermétalliques ternaires comportant 2 atomes distincts de métaux de transition X et Y, alors que Z est un élément de valence sp. Ils se cristallisent selon la structure cubique  $C1_b$ . Il est à noter qu'il a été constaté qu'il est possible de quitter l'un des quatre sous-réseaux vacants où l'un des réseaux de l'atome X est substitué par le vide, ces sites inoccupés se situant sur les sites c2 de la structure  $L2_1$ . Les expériences ont prouvé l'existence de cette propriété grâce à l'absorption infrarouge [44] et à l'annihilation de positrons à résolution de spin [45, 46].



**Fig.I.7** : Structure cristalline des alliages demi-Heuslers.

Les divers modes de perturbation atomique susceptibles d'être rencontrés pour la structure  $C1_b$  de demi-Heusler [47], les diverses désignations selon la base de données des structures cristallines inorganiques (ICSD) : les rapports de structure "Strukturberichte" (SB), la base de données Pearson et le groupe d'espace sont indiqués pour l'ensemble des structures pour ces alliages Heuslers dans le tableau I.2.

**Tableau I.2** Occupation des sites, formule générale, type de structure (d'après les diverses bases de données) pour différents ordres atomiques et l'espace groupe des composés demi-Heuslers.

Occupation des Sites		Type de structure			Groupe d'espace
		ICSD	SB	Pearson	
4a, 4b, 4c	XYZ	LiAlSi	C1b	cF16	F-43m (N°. 216)
4a= 4b, 4c	XZ <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	C1	cF12	Fm-3m(N°. 225)
4a, 4b, 4c=4d	X <sub>2</sub> YZ	Cu <sub>2</sub> Mn Al	L21	cF16	Fm-3m(N°. 225)
4a= 4b, 4c=4d	XZ	CsCl	B2	cP2	Pm-3m(N°. 221)
4a= 4c, 4b=4d	YZ	NaTl	B32a	cF16	Fd-3m (N°. 227)
4a= 4b= 4c=4d	X	W	A2	cI2	Im-3m (N°. 229)

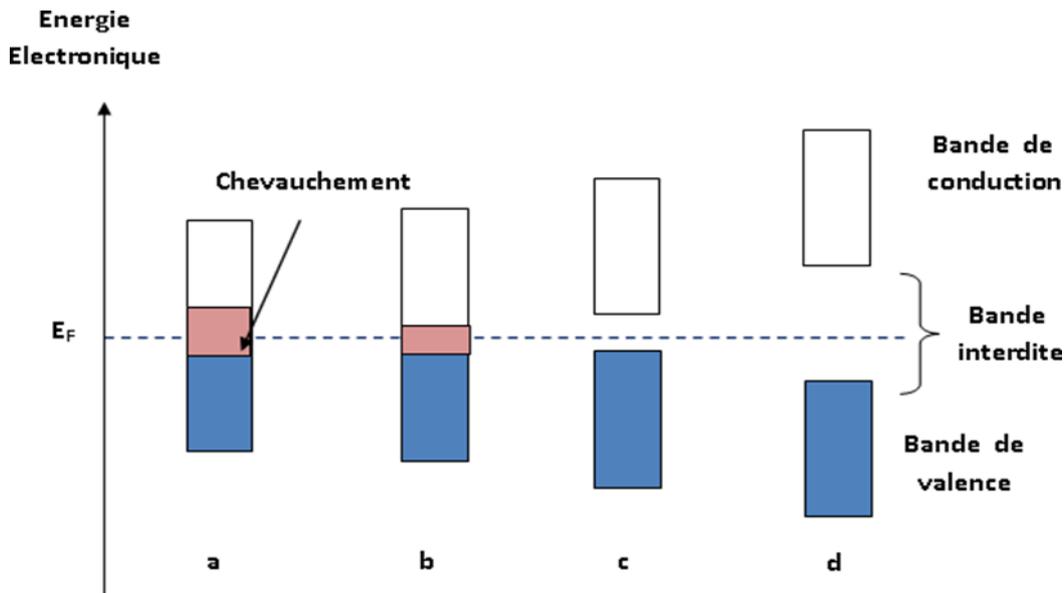
## I.4 COMPOSES DE HEUSLER DEMI-METALLIQUES

Depuis la l'apparition de la demi-métallicité des alliages de Heusler, ces derniers font l'objet de nombreuses études dans différents domaine notamment la spintronique.

### I.4.1 Demi-métallicité

La notion de "demi-métallicité" est apparue au début des années quatre-vingt [3]. Un demi-métal est un composé qui présente un caractère métallique dans un canal de spin (majoritaire ou bien minoritaire) et se comporte en tant que isolant électrique ou un semi-conducteur dans l'autre canal, on appelle cette propriété le ferromagnétisme demi-métallique [48].

D'après de Groot, dans un demi-métal, seulement les électrons d'une orientation de spin déterminée (majoritaire « up » ou minoritaire « down ») présentent un caractère métalliques, alors que les électrons de la seconde orientation ont un caractère isolant. C'est-à-dire, les demi-métaux possèdent une polarisation de spin de 100 % étant donné que seuls les électrons de spin majoritaires ou minoritaire contribuent à la conduction (figure I.8). Malgré le fait que les demi-métaux ont un caractère ferromagnétique, la majorité des matériaux ferromagnétiques ne possède pas de demi-métallicité.



**Fig.I.8** Représentation schématique des densités d'états d'un matériau (a) métal, (b) demi-métal, (c) semi-conducteur et (d) isolant.

### I.4.2 Règle de Slater-Pauling

Slater et Pauling avaient montré que le moment magnétique  $\mu$  des éléments 3d et de leurs alliages binaires est calculable sur la base du nombre d'électrons de valence moyen (VE) par atome [49, 50]. Ils ont tracé une courbe comportant deux zones qui dépendent de  $\mu(VE)$ . Les matériaux sont classés en 2 zones selon  $\mu(VE)$  : La première zone de la courbe de Slater Pauling correspond au domaine de la faible concentration en électrons de valence ( $VE \leq 8$ ) et du magnétisme localisé. On y rencontre des structures relatives essentiellement aux bcc. La deuxième zone est celle des fortes teneurs en électrons de valence ( $VE \geq 8$ ) et du magnétisme itinérant. Dans cette zone, on rencontre des systèmes à structures chargées fermées (cfc et hcp). Le fer se positionne à la limite entre le magnétisme localisé et le magnétisme itinérant. La figure présente l'allure de Slater-Pauling correspondant aux métaux de transition et quelques alliages. Les composés de Heusler se trouvent dans la région localisée de cette courbe. Par conséquent, on se concentre sur cette région de la courbe. Le moment magnétique en multiples de magnétons de Bohr  $\mu_B$  est exprimé par  $m = VE - 2n_{\downarrow}$  Où  $2n_{\downarrow}$  correspond au nombre d'électrons dans les états minoritaires. Le minimum de la densité de l'état minoritaire oblige le nombre d'électrons dans la bande minoritaire d à être environ trois. Si l'on ignore les électrons s et p, le moment magnétique dans la partie localisée de la courbe de Slater-Pauling se détermine par la relation suivante :

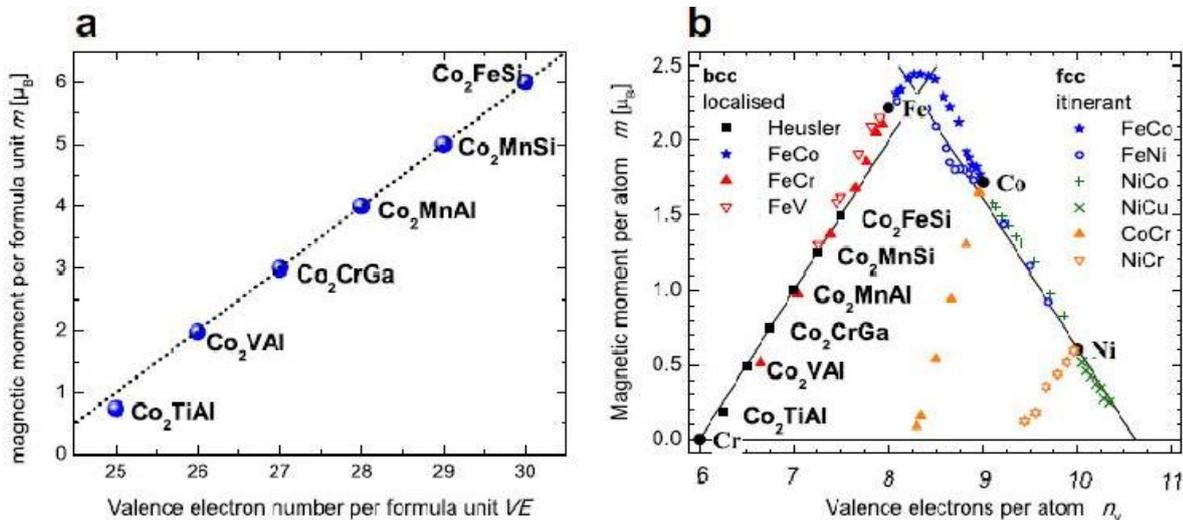
$$\mu = V_E - 6 \tag{I.1}$$

Tel que  $V_E$  correspond au nombre d'électron de valence par atome (la moyenne de valence entre les

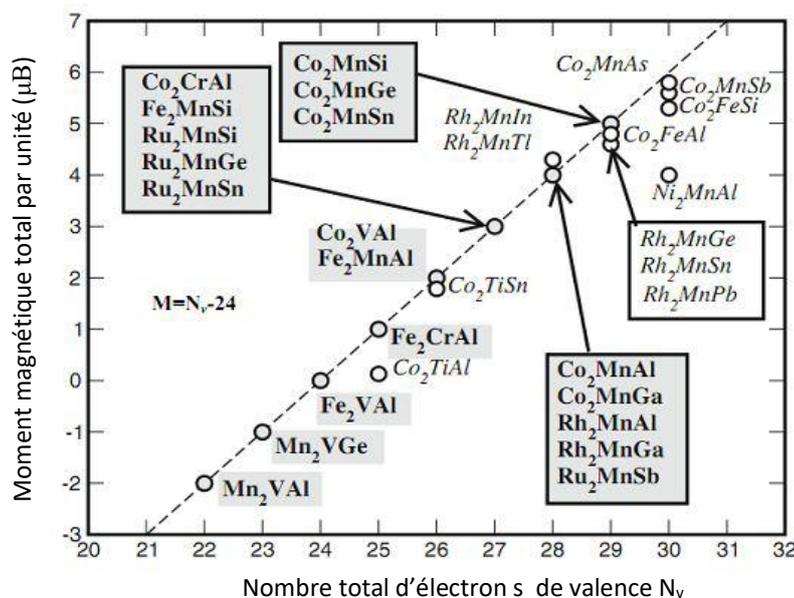
atomes constituant le matériau), et 6 désigne le double de la moyenne des états minoritaires occupés. Pour un alliage de Heusler complet ( $X_2YZ$ ), il existe 4 atomes par maille, ce qui mène à la relation :

$$\mu_{X_2YZ} = V_E - 24 \text{ (6 multiplier par le nombre d'atome)}$$

Le moment magnétique en fonction du nombre d'électrons de valence par unité de formule est illustré dans la figure I.8



**Fig. I.9:** (a) Moment magnétique par unité de formule des composés de Heusler à base de  $Co_2$  est proportionnel au nombre d'électrons de valence et suivant la courbe Slater Pauling qui est illustrée en (b). Les valeurs de métaux de transition 3d et leurs alliages sont donnés à titre de comparaison. (Note: Les alliages  $A_1-xB_x$  sont donnés comme  $AB$ ).



**Fig. I.10 :** Moments de spin total calculés pour tous les alliages de Heusler complet étudiés.

### I.4.3 Application des alliages de Heusler demi-métallique

Au fil des ans, les composés de Heusler ont présenté des résultats significatifs dans plusieurs disciplines. Ils ont attiré un intérêt notable grâce à leurs nombreuses caractéristiques dans différents secteurs technologiques. Parmi ces caractéristiques qui ont conduit à la multiplication des études sur ces solides, on peut citer le comportement demi-métallique. Ils montrent un ferromagnétisme demi-métallique et une bande d'énergie interdite dans une direction de spin au niveau de Fermi tandis que la seconde direction présente un caractère métallique. Cela entraîne une polarisation de spin des électrons de conduction. Par conséquent, les HMF possèdent un courant polarisé en spin à 100% et sont exploitables en tant qu'injecteurs de spin pour les MRAM (Magnetic Random Access Memories) et pour des mécanismes ayant un fonctionnement lié au spin, tels que les jonctions tunnel magnétiques [51]. Il a été constaté que les matériaux  $Ru_2VZ$  ( $Z = Si, Ge, Sn$ ) présentent un caractère ferromagnétique semi-métallique et peuvent donc être des candidats prometteurs pour les matériaux et dispositifs spintroniques. Outre la spintronique, les alliages de Heusler sont utilisés pour la supraconductivité [52], la mémoire de forme magnétique [53], les domaines liés à l'énergie verte, tels que les cellules solaires ou les thermoélectriques à base de semi-conducteurs [54-56] et les thermoélectriques à base de demi-Heusler qui possèdent une conductivité thermique élevée. Des calculs de simulation à l'échelle atomique ont été effectués pour des alliages intermétalliques à base de fer ayant la formule chimique  $Fe_2YZ$  (tels que  $Fe_2TiSi$  ou  $Fe_2TiSn$ ). Ces matériaux semblent promis à un brillant avenir. Premièrement, en raison de leur thermoélectricité nettement supérieure à celle connue jusqu'à présent ; deuxièmement, ils se caractérisent par le fait qu'ils sont formés d'éléments abondants, peu coûteux et non toxiques. Sans parler de la nécessité, pour l'industrie, de disposer des systèmes thermoélectriques capables de récupérer l'énergie thermique perdue durant plusieurs activités industrielles dans des plages de température où il n'existe actuellement aucune autre solution. Une portion de notre avenir réside cachée dans les équations complexes de la physique quantique.

### I.4.4 TEMPERATURE DE CURIE

La température de Curie est une température critique  $T_C$  à laquelle certains matériaux magnétiques subissent un changement brutal de leurs propriétés magnétiques et leurs comportements ferromagnétiques. Cette température porte le nom du physicien français Pierre Curie qui, à la fin du 19e siècle, a découvert les lois qui relient certaines propriétés magnétiques au changement de température. Les matériaux ferromagnétique ou ferrimagnétique perdent leurs caractéristiques permanentes, ils deviennent donc paramagnétique. En dessous du point de Curie, par exemple à 770 C (1418 F) pour le fer, les atomes qui se comportent comme de minuscules aimants s'alignent

spontanément dans certains matériaux magnétiques. Dans les matériaux ferromagnétiques, comme le fer pur, les aimants atomiques sont orientés dans la même direction dans chaque région microscopique (domaine), de sorte que leurs champs magnétiques se renforcent mutuellement. Dans les matériaux antiferromagnétiques, les aimants atomiques alternent dans des directions opposées, de sorte que leurs champs magnétiques s'annulent mutuellement. Dans les matériaux ferrimagnétiques, l'arrangement spontané est une combinaison des deux modèles, impliquant généralement deux atomes magnétiques différents, de sorte que seul un renforcement partiel des champs magnétiques se produit. L'élévation de la température jusqu'au point de Curie pour l'un des matériaux de ces trois classes perturbe entièrement les divers arrangements spontanés, et seul un faible type de comportement magnétique plus général, appelé paramagnétisme, subsiste. L'un des points de Curie les plus élevés est de 1121 C (2050 F) pour le cobalt. Les augmentations de température au-dessus du point de Curie produisent des schémas à peu près similaires de diminution du paramagnétisme dans les trois classes de matériaux. Lorsque ces matériaux sont refroidis en dessous de leur point de Curie, les atomes magnétiques se réalignent spontanément de sorte que le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme ou le ferrimagnétisme renaissent [57]. On donne la température de curie de quelques composés de Heusler.

**Tableau I.3** Point de Curie de quelques alliages de Heuslers complet à base de Fe ou  $T_C^{th}$  et  $T_C^{exp}$  représentent les valeurs théoriques et expérimentales respectivement.

L'alliage de Heusler	$T_C^{th}$ (K)	$T_C^{exp}$ (K)	Références
Fe <sub>2</sub> PdSb	1268	-	[58]
Fe <sub>2</sub> NiSb	1210	-	[58]
Fe <sub>2</sub> CrSi	-	520	[59]
Fe <sub>2</sub> MnSn	1012	586	[58, 60]
Fe <sub>2</sub> NiSn	1077	-	[58]
Fe <sub>2</sub> NiSi	1083	1000	[58, 60]
Fe <sub>2</sub> NiGe	1081	835	[58, 60]
Fe <sub>2</sub> CuGa	1238	-	[58]
Fe <sub>2</sub> CuAl	1295	-	[58]
Fe <sub>2</sub> CuSn	849	-	[58]
Fe <sub>2</sub> CuSi	675	-	[58]
Fe <sub>2</sub> NiAl	825	965	[61, 62]
Fe <sub>2</sub> NiGa	758	785	[61, 62]

## I.5 COMPOSES DE HEUSLER SEMI-CONDUCTEUR

Un semi-conducteur est un solide qui peut conduire l'électricité sous certaines conditions mais pas sous d'autres, ce qui constitue un excellent outil pour contrôler le courant électrique. Les semi-conducteurs sont les matériaux les plus couramment utilisés dans l'industrie du matériel informatique, la spintronique et la thermoélectricité.

### I.5.1 Semi-conductivité

Un semi-conducteur est un solide cristallin qui possède des propriétés de conductivité électrique comprises entre les propriétés des métaux et celles des isolants. Autrement dit, ses caractéristiques électriques le rendent à la fois conducteur (comme les métaux) et isolant. Il présente les caractéristiques électriques d'un isolant, mais pour lequel la possibilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique, bien que faible, est suffisamment grande. Ce composé est capable de conduire l'électricité dans des conditions déterminées et non dans d'autres, ce qui constitue un excellent moyen de contrôler un courant électrique. Les alliages de Heusler semi-conducteurs affichent une catégorie importante avec plus de 250 composées et sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les énergies solaires. La largeur de gap pour ces semi-conducteurs change de 0-4 eV en changeant leur composition chimique. Les propriétés de ces matériaux exceptionnels sont quasiment inexplorées.

### I.5.2 Application des alliages de Heusler semi-conducteur

Les semi-conducteurs constituent la plupart des dispositifs électroniques, en partant de l'ordinateur afin d'éviter la surchauffe, la tablette ou le smartphone. On les rencontre également dans les radios à transistors, les téléviseurs, les consoles de jeux vidéo et les appareils médicaux. Ces matériaux sont fortement exploités pour la fabrication de produits telles que les diodes, les transistors, les thyristors, les circuits intégrés ou encore les lasers à semi-conducteurs. Cependant, les grands domaines d'application des semi-conducteurs concernent l'industrie 4.0, l'aérospatiale et l'automobile. Des caractéristiques thermoélectriques significatives ont notamment été découvertes pour des matériaux à base de fer et Ruthénium. Parmi les composés de Heuslers à base de Fe, les propriétés semi-conductrices de  $\text{Fe}_2\text{TaAl}$ ,  $\text{Fe}_2\text{TaGa}$ ,  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ ,  $\text{Fe}_2\text{HfSn}$ ,  $\text{Fe}_2\text{ZrSi}$  ainsi que leur stabilité mécanique et dynamique ont été étudiées pour obtenir de bonnes performances thermoélectriques [33, 63]. Yabuuchi et al [64] ont découvert aussi que l'alliage  $\text{Fe}_2\text{TiSi}$  et  $\text{Fe}_2\text{TiSn}$  possèdent des caractéristiques thermoélectriques très intéressantes. Pour la première fois, Mondal et al. [65] ont synthétisé expérimentalement deux alliages Heusler complets à base de Ru, à savoir :  $\text{Ru}_2\text{VZ}$  ( $\text{Z} = \text{Ga}$ ,

Al), révélant ainsi que ces solides incluent une nouvelle classe d'alliages comme matériaux potentiels dans le domaine des applications thermoélectriques telles que la réfrigération à l'état solide, thermométrie et production d'énergie.

## I.6 COMPOSES DE HEUSLER METALLIQUES

Le caractère métallique représente la possibilité et la rapidité pour un atome ou une molécule de libérer ou de perdre ses électrons externes afin de former des cations (ions chargés positivement). Ces électrons sont peu liés et sont capables de se déplacer de molécule en molécule, ce qui assure la conduction électrique. La plupart du temps, l'atome ou la molécule considérée est organisée à l'état solide dans un cristal assez compact, de telle façon que les électrons puissent circuler facilement. Les caractéristiques physiques liées à ce caractère sont notamment le lustre métallique, la brillance, la densité supérieure, la conductivité thermique importante et la haute conductivité électrique. Généralement, le caractère métallique d'un élément augmente quand on va vers la gauche ou qu'on descend dans le tableau périodique : L'aluminium est un métal, le silicium ne l'est pas. Le germanium est un métal, l'arsenic non, mais l'antimoine oui. Dans le cadre des alliages Heuslers à base de fer, une étude expérimentale est réalisée par Suleman Khan et al [66] sur le  $\text{Fe}_2\text{CoSn}$  et une autre théorique effectuée par L.Siakeng et al [67] pour le  $\text{Fe}_2\text{CoAl}$ . Plusieurs alliages à base de Ru ayant un caractère métalliques ont été examinés. Par exemple, A. Candan a montré que le  $\text{Ru}_2\text{CrGa}$  peut être très bon matériau ductile tandis que le  $\text{Ru}_2\text{CoGe}$  peut être un excellent matériau fragile [68].

## I.7 THERMODYNAMIQUE

La connaissance des caractéristiques thermodynamiques des matériaux constitue un élément majeur dans le domaine de la physique de l'état solide et des diverses activités professionnelles. De même, l'étude de ces propriétés présente un réel intérêt pour accroître nos informations sur leur réaction particulière quand ces matériaux subissent l'effet de la pression et de la température.

### I.7.1 Modèle de Debye

De même en physique statistique et en physique du solide, le principe du modèle de Debye est une illustration du comportement de la capacité thermique des solides en fonction de la température. Il réside dans l'étude des vibrations du réseau d'atomes constituant le solide, autrement dit, les phonons. Ce principe associé aussi à la loi de Dulong et Petit à haute température indique que la capacité thermique molaire d'un solide se rapproche d'une valeur constante et indépendante de la nature du solide, équivalente à  $3R$  (en J-K<sup>-1</sup>-mol<sup>-1</sup>) dans laquelle  $R$  est la constante des gaz parfaits.

### I.7.2 Formalisme du Modèle Quasi-harmonique de Debye

Afin de pouvoir déterminer les caractéristiques thermodynamiques des alliages Fe<sub>2</sub>CrSb et Fe<sub>2</sub>CrAs, on utilise le modèle quasi-harmonique de Debye intégré dans le programme de Gibbs [69-71] où la fonction de Gibbs non-équilibrée  $G^*(V, P, T)$  est donnée par :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{vib}(\theta_D(V), T) \quad (I.2)$$

Tel que  $E(V)$  représente l'énergie totale par maille,  $P$  correspond à la pression,  $V$  est le volume respectivement,  $\theta_D(V)$  représente la température de Debye, et  $A_{vib}$  le terme de vibration, qui est donné par le modèle de Debye [72, 73].

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

Avec  $n$  représente le nombre d'atomes par maille,  $D(\theta_D/T)$  représente l'intégrale de Debye. Pour un solide isotrope,  $\theta_D$  est donnée par [72]

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K_B} \left( 6\pi^2 n V^{1/2} \right)^{1/3} f(v) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (I.4)$$

Tel que  $M$  correspond à la masse moléculaire par maille;  $B_S$  représente le module de compressibilité adiabatique, qui est approximé et exprimée par la compressibilité statique [69, 71]

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

$f(v)$  est donnée par la Référence [73,74]; le coefficient de Poisson  $\nu = 0.25$  [74].

La fonction hors équilibre de Gibbs  $G^*(V; P, T)$  peut être minimisée par rapport au volume  $V$

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

La résolution de cette dernière permet de trouver l'équation thermique  $V(P, T)$  grâce à l'équation d'état (EOS). L'entropie  $S$ , la capacité thermique à volume constant  $C_V$  et le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  sont déterminés à travers la suivante [75] :

$$C_V = 3nK_B \left[ 4D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (I.7)$$

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

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (I.9)$$

Tel que  $B_T$  représente le module de compressibilité thermique et  $\gamma$  correspond au facteur de

Grüneisen exprimé par :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta_D(V)}{d \ln V} \quad (I.10)$$

## I.8 THERMOELECTRICITE

La thermoélectricité concerne toute la physique reliant l'énergie thermique par l'électricité. Elle fournit un moyen par lequel l'énergie thermique peut être convertie en électricité (génération d'électricité) et par lequel l'électricité peut être utilisée pour le pompage de la chaleur ou la réfrigération et la climatisation. Les transformateurs d'énergie fondés sur la technologie thermoélectrique offrent plusieurs intérêts comme l'absence de pièces mobiles et de fluide, la facilité de mise en œuvre, une grande fiabilité et le fait d'être "propre" pour l'environnement. Les réfrigérateurs et les générateurs thermoélectriques sont destinés à des usages pour lesquels leurs intérêts compensent leur coût élevé et leur rendement plus ou moins modeste. Le rendement insuffisant de ces transformateurs thermoélectriques a réduit leurs utilisations à quelques domaines, comme la réfrigération, la récupération de chaleur, la génération d'énergie et les énergies renouvelables. Néanmoins, pour des usages particuliers tels que les sondes spatiales, les équipements de laboratoire et les applications médicales, où le coût et l'efficacité ne sont pas aussi importants que la disponibilité, la fiabilité et la prévisibilité, la thermoélectricité offre un potentiel important. En vertu de ces qualités, ces composants thermoélectriques connaissent un vaste champ d'utilisations [76]. Ce sont avant tout des dispositifs simples et ils peuvent être fabriqués dans des dimensions très réduites pour convertir la chaleur en électricité. Ils sont capables de fonctionner sur une large gamme de températures. En outre, ils sont peu coûteux et sont facilement interchangeables ou remplaçables [77].

### I.8.1 Effets thermoélectriques

L'effet thermoélectrique désigne la transformation directe des différences de température en tension électrique et inversement, grâce à un thermocouple. Les effets thermoélectriques ont été découverts au début du 18<sup>e</sup> siècle, mais ce n'est que dans la seconde moitié du 20<sup>e</sup> siècle que la génération thermoélectrique est devenue raisonnablement efficace et que la réfrigération thermoélectrique est devenue même praticable [78]. Un dispositif thermoélectrique génère une tension quand il y a une différence de température de part et d'autre. Inversement, quand une tension lui est imposée, la chaleur est échangée d'un côté à l'autre, créant ainsi une différence de température. À l'échelle atomique, un gradient de température appliqué provoque la diffusion des porteurs de charge dans le matériau, du côté chaud au côté froid. Cet aspect peut être exploité pour

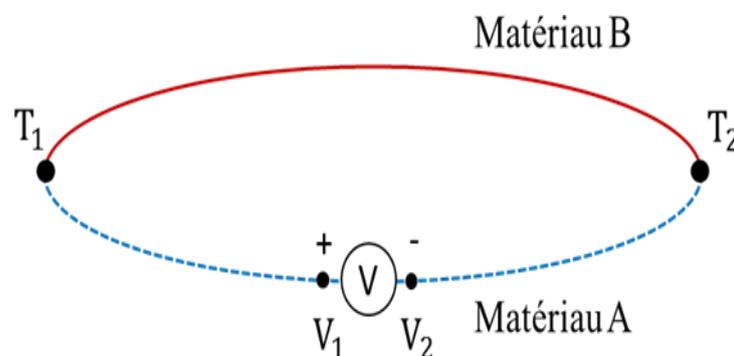
générer de l'électricité, mesurer la température ou modifier la température d'objets. Étant donné que la direction du chauffage et du refroidissement est influencée par la tension appliquée, les appareils thermoélectriques peuvent être exploités en tant que régulateurs de température [79].

## I.8.2 Différents effets thermoélectriques

Le terme "effet thermoélectrique" englobe cinq effets, en l'absence d'un champ magnétique, identifiés séparément : la conduction thermique, l'effet Seebeck, l'effet Peltier, l'effet Thomson et l'effet Joule [80]. Ce sont les trois derniers effets qui vont être décrits dans les paragraphes suivants. Les effets Seebeck et Peltier sont des manifestations différentes du même processus physique ; les manuels scolaires peuvent désigner ce processus sous le nom d'effet Peltier-Seebeck (la séparation provient des découvertes indépendantes du physicien français Jean Charles Athanase Peltier (1785-1845) et du physicien allemand Thomas Johann Seebeck. L'effet Thomson est une extension du modèle Peltier-Seebeck et est attribué à William Thomson, mieux connu sous le nom de Lord Kelvin (1824-1907). Le chauffage par effet Joule, c'est-à-dire la chaleur générée lorsqu'un courant passe dans un matériau conducteur, n'est généralement pas appelé effet thermoélectrique. Cet effet porte le nom du physicien anglais James Prescott Joule (1818-1889) qui l'a découvert en 1840. Les effets Peltier-Seebeck et Thomson sont thermodynamiquement réversibles, alors que le chauffage par effet Joule ne l'est pas [81].

### I.8.2.1 Effet de Seebeck

En 1821, Seebeck a découvert que si deux fils métalliques de natures différentes, (Seebeck a utilisé du cuivre et du bismuth) sont reliés aux deux extrémités pour former une boucle, une tension se développe dans le circuit si les deux jonctions sont maintenues à des températures différentes. La paire de métaux formant le circuit est appelée un thermocouple. L'effet est dû à la conversion de l'énergie thermique en énergie électrique [82].

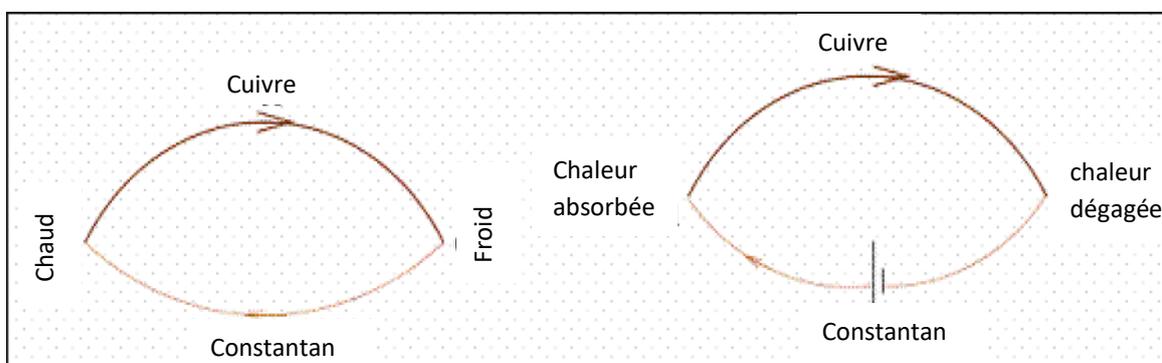


**Fig. I.11** Schéma illustrant l'effet Seebeck.

L'effet Seebeck est un phénomène dans lequel une différence de température entre deux conducteurs électriques ou semi-conducteurs dissemblables produit une différence de tension entre les deux substances. Lorsque de la chaleur est appliquée à l'un des deux conducteurs ou semi-conducteurs, les électrons chauffés se dirigent vers celui qui est plus froid. Si la paire est reliée par un circuit électrique, un courant continu circule dans ce circuit. Les tensions générées par l'effet Seebeck sont faibles, généralement seulement quelques microvolts (millionièmes de volt) par kelvin de différence de température à la jonction. Si la différence de température est suffisamment importante, certains dispositifs à effet Seebeck sont capables de générer quelques millivolts. (Millièmes de volt). Plusieurs de ces dispositifs pourront être reliés en série pour augmenter la tension de sortie ou en parallèle afin d'augmenter le courant de sortie. De grands réseaux de dispositifs à effet Seebeck peuvent fournir une énergie électrique utile à petite échelle si une grande différence de température est maintenue entre les jonctions.

### I.8.2.2 Effet de Peltier

En 1834 Jean Peltier, un horloger français, a découvert un deuxième effet thermoélectrique. Si un courant  $I$  circule dans un circuit contenant la jonction de deux matériaux conducteurs de natures différentes, il entraîne une absorption ou une libération de la chaleur aux jonctions X et W. La chaleur est libérée ou absorbée en fonction des paires de métaux et du sens du courant. Le phénomène de dégagement de chaleur est différent de celui de la chaleur Joule car l'effet Peltier est un processus réversible alors que la perte Joule est irréversible. Pour un thermocouple cuivre-constantan (Le constantan étant un alliage métallique constitué essentiellement en cuivre et en nickel, environ 60 % à 50 % de cuivre et 40 % à 50 % de nickel en masse...); donc similaire au cupronickel mais avec plus de nickel), si le courant circulant à la jonction va du cuivre (+) au constantan (-), la chaleur est absorbée. En changeant le sens du courant, la chaleur sera libérée à la même jonction, ce qui montre que le phénomène est réversible.



**Fig.I.12** Schéma représentatif de l'effet peltier.

La quantité de chaleur  $Q$  libérée (ou absorbée) dans l'environnement pour que la jonction puisse être maintenue à la même température est proportionnelle au courant  $I$  qui traverse la jonction.

$$Q = \pi_{AB}I \tag{I.11}$$

Où la constante  $\pi_{AB}$  s'appelle le coefficient Peltier. Le coefficient Peltier dépend de la paire de matériaux A et B de la jonction et aussi de la température de la jonction.

### I.8.2.3 Effet de Thomson

William Thomson (plus tard connu sous le nom de Lord Kelvin) a découvert un troisième effet thermoélectrique qui établit un lien entre l'effet Seebeck et l'effet Peltier. Thomson a découvert que lorsqu'un courant  $I$  passe dans un fil, constitué d'un seul matériau homogène le long duquel existe un gradient de température, de la chaleur doit être échangé avec l'environnement afin que le gradient de température initial puisse être maintenu le long du fil. (L'échange de chaleur est nécessaire à tous les endroits du circuit où un gradient de température existe).

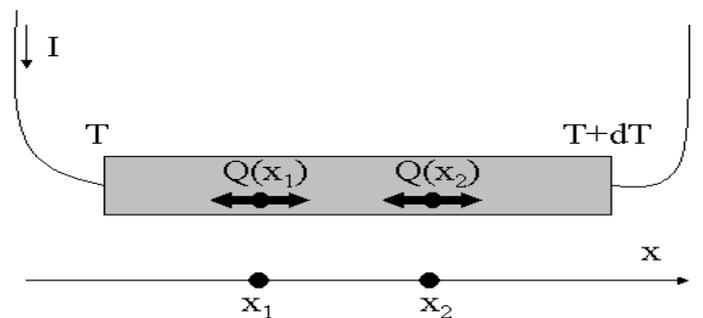


Fig. I.13 Schéma du principe de Thomson.

La différence majeure qui distingue les effets Seebeck et Peltier de l'effet Thomson réside dans le fait que ce second existe uniquement pour un seul matériau et ne demande pas la présence d'une jonction. Le gradient de flux thermique lié à l'effet Thomson à l'intérieur des matériaux est représenté par la relation suivante :

$$\frac{\partial Q}{\partial t}(t, x) = -I\tau \frac{\partial T}{\partial x}(t, x) \tag{I.12}$$

Avec :

- $\partial Q$  est la puissance thermique échangée avec le milieu extérieur à l'instant  $t$  en  $x$ ,
- $\frac{\partial T}{\partial x}(t, x)$  est le gradient de température en à l'instant  $t$  en  $x$ ,

- $\tau$  est le coefficient Thomson,
- $t$  est la coordonnée temporelle et
- $x$  est la coordonnée spatiale.

Cet effet est aussi bien réversible que l'effet Peltier : une inversion du sens du courant relativement à la direction du gradient de température entraîne une inversion du sens des effets thermiques.

### I.8.3 Grandeurs Thermoélectriques

Dans cette sous-partie, les propriétés des matériaux thermoélectriques impliquées dans la figure de mérite sont traitées. Des échantillons de matériaux thermoélectriques sont présentés dans la section finale.

#### I.8.3.1 Conductivité électrique

La conductivité électrique, notée  $\sigma$  ( $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ ), désigne la tendance d'une partie de matériau de 1 m de longueur et de 1 m<sup>2</sup> de section à transmettre un courant électrique sous les effets d'un champ électrique. Elle est fonction de la densité des porteurs de charge  $n$  (en m<sup>-3</sup>) et de leur mobilité  $\mu$  (en m<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>) dans le matériau concerné [83].

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = e \cdot n \cdot \mu \quad (I.13)$$

Où  $e$  est la charge d'un électron. Les excellents conducteurs sont notamment les métaux (comme le cuivre ou l'aluminium) dont les porteurs de charge sont les "électrons libres". Quelques matériaux, tels que les semi-conducteurs, possèdent une conductivité qui est fonction d'autres conditions physiques, telles que la température ou l'exposition à la lumière. La conductivité électrique figure au numérateur du facteur de mérite, c'est pourquoi elle devrait être maximisée dans un matériau thermoélectrique.

#### I.8.3.2 Conductivité thermique

La conductivité thermique  $K_e$ , exprimée en W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, d'un matériau est la quantité de chaleur que ce dernier peut transporter par unité de surface et par une unité de temps lorsqu'il est soumis à un gradient de température de 1 degré par mètre [83]. Dans un matériau thermoélectrique parfait, il est désirable que cette conductivité soit aussi basse que possible pour maintenir le gradient de température. Il est possible d'établir une comparaison entre la conductivité thermique d'un matériau thermoélectrique et la quantité de carburant consommée dans un moteur à combustion. Plus la conductivité thermique est importante, plus le gradient thermique est rapidement neutralisé et moins l'effet Seebeck perdurera. Étant donné que les effets thermoélectriques sont en fait un moyen de

transfert de chaleur via les porteurs de charge d'un conducteur électrique, la conductivité thermique ne peut pas être complètement nulle. Une première est liée au transfert thermique effectué grâce aux phonons qui constituent des quanta de vibration et notés  $K_l$ . Ce type de transport constitue la participation conductive au transfert de chaleur dans le matériau. La deuxième participation est due aux porteurs de charge du matériau et notée  $K_e$  [84]. Il s'agit de la contribution convective au transfert thermique, qui participe au processus thermoélectrique [85]. Ainsi, la conductivité thermique globale s'exprime :

$$K = K_e + K_l \quad (\text{I.14})$$

Dans les matériaux présentant une importante densité de porteurs de charge,  $n$ , tels que les métaux,  $K_e$  est proportionnel à la conductivité électrique par le biais de la loi de Wiedemann-Franz :

$$K_e = L_0 T \sigma(T) \quad (\text{I.15})$$

Où  $L_0$  est le facteur de Lorentz et vaut  $\alpha = \frac{\pi^2 K_B^2}{3e^2} = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$  dans le cas d'un métal idéal (gaz d'électrons libres). La contribution électronique est ce qui explique la forte conductivité thermique dans ces derniers et celle-ci baisse avec la densité de porteurs en parallèle de la conductivité électrique.

### I.8.3.3 Coefficient de Seebeck

Un écart de température  $dT$  au niveau des jonctions de deux matériaux A et B entraîne une tension électrique  $dV$  suivant la formule ci-après :

$$S_{AB} = \frac{dV}{dT} \quad (\text{I.16})$$

- $dT$ : est la différence de la température exprimée en (K)
- $dV$ : est la différence de tension en (V).

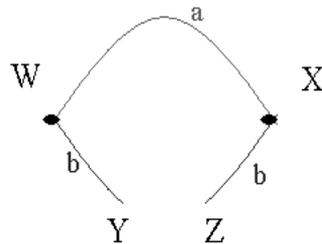
Le coefficient Seebeck, appelé aussi «Puissance thermoélectrique » est donné  $\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  (ou plus généralement en  $\mu \cdot \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  compte tenu des valeurs de ce coefficient dans les matériaux usuels). Les coefficients Seebeck des deux matériaux sont en rapport avec le coefficient Seebeck du couple selon la formule suivante :

$$S_{AB} = S_A - S_B \quad (\text{I.17})$$

- $S_A$ : est le coefficient Seebeck du matériau (A) en (V/K).
- $S_B$ : est coefficient Seebeck du matériau (B) en (V/K).

**I.8.3.4 Coefficient Peltier**

On connecte deux matériaux conducteurs de nature distincte A et B via deux jonctions en X et W. Pour l'effet Peltier, on applique un courant électrique I à ce circuit, en mettant par exemple une source de courant électrique entre Y et Z. Ceci provoque un dégagement de chaleur Q à une jonction et une absorption de chaleur à la seconde.



**Fig.I.14** Circuit thermoélectrique de base.

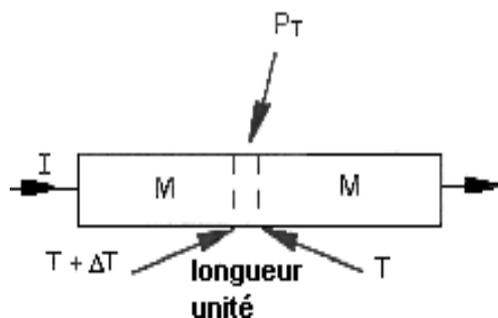
Le coefficient de Peltier lié à un couple de matériaux A et B correspond pouvoir thermique P dégagé ou absorbé par unité de courant I. Il est donné en volts.  $\pi_{AB}$  est défini par :

$$\pi_{AB} = P / I \tag{I.18}$$

Lorsqu'une intensité de courant est appliquée dans le sens Y→W→X→Z il en résulte un dégagement de chaleur en W puis une absorption en X, cela signifie que  $\pi_{AB}$  est positif [86].

**I.8.3.5 Coefficient de Thomson**

A l'opposé des coefficients Seebeck et Peltier, le coefficient de Thomson est défini directement pour un seul matériau. Un conducteur unique, sous l'effet d'un gradient de température et traversé par un courant électrique, échange de la chaleur (absorption ou libération) avec le environnement externe.



**Fig.I.15** Schéma représentant la puissance échangée.

Lorsque  $\Delta T$  représente l'écart de température entre deux points situés à une unité de distance, alors la puissance échangée  $P_T$  par unité de distance, quand une intensité de courant  $I$  traverse le conducteur, se présente par la formule suivante :

$$P_T = \tau \cdot \Delta T \cdot I \quad (\text{I.19})$$

Le signe du coefficient de Thomson  $\tau$  est dit positif si le conducteur absorbe de la chaleur dans le cas où les gradients de température et de tension sont dans la même direction (le courant passe du côté chaud au côté froid). L'unité pratique est le  $\mu\text{V K}^{-1}$  ; par exemple pour le Cuivre on a  $\tau = 2.2 \mu\text{V K}^{-1}$  et pour le Fer  $\tau = 8.4 \mu\text{V K}^{-1}$ . Thomson a également mis en évidence que les trois coefficients des effets Seebeck, Peltier et Thomson sont couplés par un seul paramètre qui est le coefficient Seebeck. Ils sont reliés ainsi [87] :

$$\pi_{BA} = S_{BA} T \quad (\text{I.20})$$

$$\tau = T \frac{dS}{dT} \quad (\text{I.21})$$

Où  $S_{BA}$ ,  $\pi_{BA}$  et  $\tau$  sont les coefficients Seebeck, Peltier et Thomson des matériaux A et B considérés. Il convient de souligner que le coefficient de Thomson traduit la sensibilité du coefficient Seebeck du matériau à la température.

D'un point de vue pratique, il suffit de déterminer l'un des trois coefficients pour connaître les deux autres. Usuellement, c'est le coefficient Seebeck qui est mesuré car sa mesure est la plus aisée parmi les trois effets thermoélectriques présentés.

### I.8.3.6 Facteur de mérite ZT

Les dispositifs thermoélectriques peuvent convertir la chaleur en électricité ou transporter la chaleur produisant le refroidissement en utilisant les effets Seebeck et Peltier. L'efficacité de ce processus détermine généralement l'utilité et le coût de ces dispositifs et même la densité de puissance. De nombreux efforts sont donc déployés pour améliorer l'efficacité des matériaux thermoélectriques ou découvrir des matériaux entièrement nouveaux. Mais ce n'est qu'en 1909 que le physicien allemand Edmund Altenkirch (1880-1953) a exprimé mathématiquement la relation entre les propriétés physiques des matériaux thermoélectriques et l'efficacité d'une thermopile ou d'un générateur thermoélectrique. L'équation d'Altenkirch inclut, entre autres paramètres et variables, la force électromotrice, la résistance/conductivité thermique et électrique d'une thermopile. Plus tard, en 1949-1956, le célèbre scientifique soviétique Abram Fiodorovitch Ioffe (1880-1960) a fait des recherches approfondies sur les semi-conducteurs en tant que matériaux TE et il a lancé avec cela une renaissance

de la thermoélectricité. Il a intégré ces paramètres dans un nouveau paramètre pour calculer l'efficacité des dispositifs thermoélectriques. Il a introduit la notion de «paramètre de qualité thermoélectrique» connu aujourd'hui comme le «facteur de mérite thermoélectrique »  $ZT$ , une grandeur sans dimension donnée par la formule suivante :

$$ZT = \frac{S^2}{\rho\kappa} T \quad (\text{I.22})$$

Où  $S$  est le coefficient Seebeck,  $\rho$  est la résistivité électrique,  $\kappa$  est la conductivité thermique et  $T$  est la température absolue du matériau. Plus la valeur de  $ZT$  est importante, plus les caractéristiques thermoélectriques sont excellentes et plus le matériau est performant pour convertir la chaleur thermique en énergie électrique [89].

## I.9 Conclusion

Au cours de cette partie de ce premier chapitre, nous avons définis les notions élémentaires décrivant l'origine du magnétisme et la terminologie permettant de décrire les effets et les caractéristiques magnétiques. Nous avons également cités les divers comportements magnétiques. Nous avons examiné la famille des alliages Heusler, des composés qui ont fait l'objet d'une attention considérable grâce à leurs caractéristiques remarquables et qui ont donné naissance à de nouvelles voies pour la découverte accélérée de matériaux et leur exploitation pour diverses utilisations concrètes. Dernièrement, ces composés ont connus un grand intérêt scientifique et technologique et ont constitués le sujet de beaucoup travaux allant de la plus simple (conducteurs) jusqu'à la plus compliquée (supraconducteur) présentant des caractéristiques extrêmement importantes. Mais malheureusement, malgré les nombreuses études réalisées à propos de ces matériaux, plusieurs détails sont toujours mal compris, ce qui est illustré par les différences entre les prévisions théoriques (simulations) et les réalisations expérimentales. Ce qui confirme le fait que le volume de recherches sur cette famille croit après plus de 100 ans de sa découverte et nous offre la chance d'examiner encore plus de matériaux capables de présenter deux caractères distincts avec une température de curie très importante et une polarisation illimitée au niveau de Fermi pour des utilisations en spintronique. Vu de leur propriété intéressante discuté dans ce chapitre, nous allons étudier dans le chapitre suivant les différentes techniques de modélisation numérique qui est basé sur la simulation quantique de premiers principes « *ab-initio* » et en utilisant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées.

## RÉFÉRENCES

- [1] H. P. J. Wijn, *Magnetic Properties of Metals, d-Elements, Alloys and Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1991).
- [2] L. Néel, "Le traînage magnétique", *J. Phys. Radium* 12, 339-351 (1951).
- [3] R. A. de Groot and F. M. Mueller, 'New class of materials : Half-Metallic Ferromagnets, *Phys. Rev. Lett.*, 50 2024-2027(1983).
- [4] S. Datta and B. Das, "Electronic of analog of the electro-optic modulator", *Appl. Phys. Lett.* 56, 665 (1990).
- [5] K. A. Kilian and R. H. Victora, "Electronic structure of Ni<sub>2</sub>MnIn for use in spin injection", *J. Appl. Phys.* 87, 7064 (2000).
- [6] C. T. Tanaka, J. Nowak, and J. S. Moodera, "Spin-polarized tunneling in a half metallic ferromagnet", *J. Appl. Phys.* 86, 6239 (1999).
- [7] S.Tsunegi, Y.Sakuraba, M.Oogane, ND.Telling, LR.Shelford, E.Arenholz, G.van der Laan, R.J.Hicken, K.Takanashi et Y.Ando, " Tunnel magnetoresistance in epitaxially grown magnetic tunnel junctions using Heusler alloy electrode and MgO barrier",*J.Phys.D Appl.Phys Lett* 42 :195004 (2009).
- [8] T. Taira, T. Ishikawa, N. Itabashi, K. Matsuda, T. Uemura, M. Yamamoto, "Spin-dependent tunnelling characteristics of fully epitaxial magnetic tunnel junctions with a Heusler alloy Co<sub>2</sub>MnGe thin film and a MgO barrier",*J Phys. D: Appl.Phys.* 42 084015 (2009).
- [9] C. Herbot, EA. Jorge, M. Jordan, " Morphology induced mangetoresistance enhancement of tunneling junctions with the Heusler electrode Co<sub>2</sub>Cr<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>Al ", *Appl. Phys. Lett.* 94 142504 (2009).
- [10] J. A. Caballero, Y. D. Park, J. R. Childress, J. Bass, W.-C. Chiang, A. C. Reilly, W. P. Pratt, Pr., and F. Petroff, "Magnetoresistance of NiMnSb-based multilayers and spin valves ", *J. Vac. Sci. Technol. A* 16, 1801 (1998).
- [11] I. Galanakis and P. H. Dederichs, "Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys", *Phys. Rev. B* 66, 134428 (2002).
- [12] S.Sakurada and N.Shutoh , "Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of (Zr,Hf)NiSn half-Heusler compounds", *Appl.Phys.Lett* ,86 082105 (2005).
- [13] C.Uher, J.Yang, S.Hu, D.T.Morelli and G.P.Meisner, "Transport properties of pure and doped MNiSn (M=Zr, Hf)", *Phys Rev*, B59, pp. 8615–8621(1999).
- [14] D.Kieven, R.Klenk, S.Naghavi, C.Felser and T.Gruhn, I-II-V halfHeusler compounds for optoelectronics: Ab initio calculations, *Phys. Rev*, B81, 075208 (2010).
- [15] S.Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser and C. Zhang, "Tunable multifunctional

- topological insulators in ternary Heusler compounds", *Nat. Mat.*, 9 541–545 (2010).
- [16] H.Lin, A.Wray, Y.Xia, S.Xu, S.Jia, R.J.Cava, A. Bansil and M.Z.Hasan, "Half-Heusler ternary compounds as new multifunctional experimental platforms for topological quantum phenomena", *Nat.Mater.*, 9 546–549 (2010).
- [17] F.Heusler, W.Starck, E.Haupt, *Verh DPG* 5: 220 (1903)
- [18] H.Itoh, T.Nakamichi, Y.Yamaguchi and N.Kazama, "Neutron diffraction study of Heusler type alloy  $Mn_{0.47}V_{0.28}Al_{0.25}$ " *Trans.Japan.Inst.Met.*, 24 265–271(1983).
- [19] Y.Nishino, M. Kato, S. Asano, K.Soda, M. Hayasaki, and U. Mizutani, Semiconductorlike Behavior of Electrical Resistivity in Heusler-type  $Fe_2VAI$  Compound, *Phys. Rev. Lett.*, 79 1909–1912 (1997).
- [20] H. Nakamura, Y. Kitaoka, K. Asayama, Y.Onuki, and T.Komatsubara, "Observation of two phase transitions in the Heusler heavy fermion system  $CeInCu_2$ ", *J.Magn. Magn. Mater.*, 76 466–467 (1988).
- [21] J.Winterlik, G.H.Fecher, C.Felser, M.Jourdan, K.Grube, F.Hardy, H.von Lohneysen, K.L.Holman and R.J. Cava, "Ni-based superconductor: Heusler compound  $ZrNi_2Ga$ ", *Phys. Rev.*, B78 184506 (2008).
- [22] A. Knowlton and O. Clifford, "The Heusler alloy", *Trans. Faraday Soc.*, 8, 195–206 (1912).
- [23] M. Richard and Bozorth, *Ferromagnetism*, Wiley-VCH, 201 (1993).
- [24] M. Bouchard, "Investigation théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages heusler  $Ti_2VZ$  ( $Z=Ge, Sn, Pb$ )", thèse de doctorat, Université de Sidi Belabas Algérie, (2016).
- [25] A.J. Bradley and J.W. Rogers, "The crystal structure of the Heusler alloys" *Proc. R. Soc. Lond.*, A144 340–359 (1934).
- [26] Y.H.G. Nesterenko, I.A. Osipenko and S.A. Firstov, *Fiz. Metal. Metalloved.*, 27 135 (1969).
- [27] T. Ohoyama, P.J. Webster and R.S. Tebble, "The ordering temperature of  $Cu_2MnAl$ ", *J. Phys. D.*, 7 951 (1968).
- [28] G.B. Johnston and E.O. Hall, "Studies on the Heusler alloys—I.  $Cu_2MnAl$  and associated structures", *J. Phys. Chem. Solids*, 29 193-201 (1968).
- [29] D.P. Oxley, R.S. Tebble and K.C. Williams, "Heusler alloys", *J. Appl. Phys.*, 34 1362 1963.
- [30] K. End and T. Ohoyama, and R. Kimura, "On the magnetic moment of Mn in aluminum Heusler alloy", *J. Phys. Soc. Japan*, 19 1494–1495 (1964).
- [31] D.J.W. Geldart and P. Ganguly, "Hyperfine Fields and Curie Temperatures of the Heusler Alloys  $Cu_2MnAl$ ,  $Cu_2MnIN$  and  $Cu_2MnSn$ ", *Phy. Review. B* 1 3101 (1970).
- [32] K. Ramesh Kumar, K. Kamala Bharathi, J. Arout Chelvane, S. Venkatesh, G. Markandeyulu and N. Harishkumar, "First-Principles Calculation and Experimental Investigations on Full-Heusler Alloy  $CoFeGe$ ", *IEEE. Tran. Magn.* 45 3997 (2009).

- [33] A. MORSLI, "Contribution à l'étude théorique des alliages Heusler à base des matériaux lourds", Thèse de doctorat, Université de Sidi Belabas Algérie, Juillet (2013).
- [34] P.Gronberg, R.Schreiber, Y.Pang, M.D.Brodsky and H.Sowers, Layered magnetic structures: evidence for anti-ferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayers, *Phys. Rev. Lett*, 57 2442–2445 (1986).
- [35] S.S.P.Parkin, N.More and K.P.Roche, "Oscillations in exchange coupling and magnetoresistance in metallic superlattice structures: Co/Ru, Co/Cr, and Fe/Cr", *Phys. Rev. Lett*, 64 2304–2308 (1990).
- [36] N.F.Mott, "A discussion of the transition metals on the basis of quantum mechanics", *Proc. Phys. Soc*, 47 571–588 (1935).
- [37] O. Heusler, "Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen", *Ann Phys*, 19 155 (1934).
- [38] T. Graf, C. Felser, and S. S. P. Parkin, "Simple rules for the understanding of Heusler compounds", *Prog. Solid State Ch*, 39 1-50 (2011).
- [39] Y.Miura, K.Nagao and M.Shirai, "Atomic disorder effects on half-metallicity of the full-Heusler alloys  $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ : A first-principles study", *Phys.Rev*, 69 144413 1–7 (2004).
- [40] S.Picozzi, A.Continenza and A.J. Freeman, "Role of structural defects on the half-metallic character of  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  and  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  Heusler alloys", *Phys.Rev*, 69 094423(1–7) (2004).
- [41] H. ZENASNI, "Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler", Thèse de doctorat, Université de Tlemcen Algérie, (2013).
- [42] H. Schuster, H. W. Hinterkeuser, W. Schäfer and G. Will, Neutronenbeugungsuntersuchungen an den Phasen  $\text{LiAlSi}$  und  $\text{LiAlGe}$ ./Investigations on Neutron Diffraction of the Phases  $\text{LiAlSi}$  and  $\text{LiAlGe}$ , *Z.Naturforsch*, 31 1540–1541 (1976).
- [43] C. P. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R. D. Hoffmann and R. Pöttgen, "Crystal chemistry and spectroscopic properties of  $\text{ScAuSn}$ ,  $\text{YAuSn}$ , and  $\text{LuAuSn}$ ", *Solid.State .Sci* 8 560–566 (2006).
- [44] M.M.Kirillova, A.A.Makhnev, E.I.Shreder, V.P.Dyakina, and N.B.Gorina, "Interband Optical Absorption and Plasma Effects in Half-Metallic  $\text{XMnY}$  Ferromagnets", *Phys. Status.Solidi B*, 187 231–240 (1995).
- [45] K.E.H.M.Hanssen and P.E.Mijnarends, "Positron-annihilation study of the half-metallic ferromagnet  $\text{NiMnSb}$ : Theory", *Phys.Rev*, 34 5009–5016 (1986).
- [46] K. Hanssen, P.E.Mijnarends, L.P.L.M.Rabou and K.H.J.Bushow, "Positron-annihilation study of the half-metallic ferromagnet  $\text{NiMnSb}$ : Experiment", *Phys. Rev B*, 42 1533–1540 (1990).
- [47] G.E.Bacon, J.S.Plant, "Chemical ordering in Heusler alloys with the general formula  $\text{A}_2\text{BC}$  or  $\text{ABC}$ ", *J.Phys. F: Met Phys*, 1 524–532 (1971).

- [48] C.M. Fang, G.A. Wjjs and R.A. Groot, "Spin-polarization in half-metals (invited) ", *J.Appl. Phys*, 91, pp. 8340–8344 (2002).
- [49] J. C. Slater, "The Ferromagnetism of Nickel", *Phys Rev* 49, 537 (1936).
- [50] L. Pauling, "The nature of the interatomic forces in metals", *Phys Rev* 54, 899 (1938).
- [51] S. Goedecker, S. Goedecker and K. Maschke, "Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials", *Phys. Rev. B* 42, 8858 (1990).
- [52] D. Singh and H. Krakauer, "H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations", *Physical Review B*, 43 1441(1991).
- [53] P. Blaha, D. J. Singh, P. I. Sorantin, and K. Schwarz., "Electric-field-gradient calculations for systems with large extended-core-state contributions", *Physical Review B*, 46 1321(1992).
- [54] S. Ögüt and K.M. Rabe, "Band gap and stability in the ternary intermetallic compounds NiSnM (M= Ti, Zr, Hf): A first-principles study", *Physical Review B*, 51 10443(1995).
- [55] D. Kieven, R. Klenk, S. Naghavi, C. Felser, and T. Gruhn., "I-II-V half-Heusler compounds for optoelectronics: Ab initio calculations", *Physical Review B*, 81 075208 (2010).
- [56] T. Gruhn, "Comparative ab initio study of half-Heusler compounds for optoelectronic applications", *Physical Review B*, 82 125210 (2010).
- [57] P. Georges « Introduction à l'étude du magnétisme », Université de Paris. École Supérieur d'Électricité, (1966).
- [58] S.V. Faleev, Y. Ferrante, J.-W. Jeong, M.G. Samant, B. Jones and S.P. Parkin, "Heusler compounds with perpendicular magnetic anisotropy and large tunneling magnetoresistance", *Phys. Rev. Mat*, 1 024402 (2017).
- [59] L. Hongzhi, Z. Zhiyong, M. Li, X. Shifeng, L. Heyan, Q. Jingping, L. Yangxian and W. Guangheng, "Electronic structure and magnetic properties of Fe<sub>2</sub>YSi (Y = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) Heusler alloys: a theoretical and experimental study", *J. Phys. D: Appl. Phys.*40, 7121 (2007).Sb
- [60] M.Kratochvílová, M.Klicpera, F.Malýa, J.Valentab, M.Veisa, R.H.Colmana and O.Heczko, "Systematic experimental search for Fe<sub>2</sub>YZ Heusler compounds predicted by ab-initio calculation", *J. Intermetallics*,131 (2021).
- [61] Xiao-Ping Wei, Ya-Ling Zhang, Xiao-Wei Sun, Ting Song, PengGuo Ying Gao, Jia-Liang Zhang, Xing-Feng Zhu and Jian-Bo Deng, "Exchange interactions and Curie temperatures in Fe<sub>2</sub>NiZ compounds", *J. Alloys Compd*, 694 (2017).
- [62] Y.J. Zhang, W.H. Wang, H.G. Zhang, E.K. Liu, R.S. Ma and G.H. Wu, "Structure and magnetic properties of Fe<sub>2</sub>NiZ (Z= Al, Ga, Si and Ge) Heusler alloys", *Physica B*, 420 86-89 (2013).

- [63] D.I. Bilc, G. Hautier, D. Waroquiers, G.M. Rignanese, and P. Ghosez, "Low-Dimensional Transport and Large Thermoelectric Power Factors in Bulk Semiconductors by Band Engineering of Highly Directional Electronic States", *Phys. Rev. Lett.* 114 13660 (2015).
- [64] S. Yabuuchi, M. Okamoto, A. Nishide, Y. Kurosaki and J. Hayakawa, "Large Seebeck Coefficients of  $\text{Fe}_2\text{TiSn}$  and  $\text{Fe}_2\text{TiSi}$ : First-Principles Study", *J. Appl. Phys. Express*, 6 025504 (2013).
- [65] S. Mondal, C. Mazumdar, R. Ranganathan, " $\text{Ru}_2\text{VAl}$  and  $\text{Ru}_2\text{VGa}$ : two new heusler-type compounds", *J. Sci. Conf. Proc*, 1536 825 (2013).
- [66] S. Khan, N. Ahmad, N. Ahmed, A. Safeer, J. Iqbal, X.F. Han, "Structural, Magnetic and Transport Properties of Fe-based Full Heusler alloy  $\text{Fe}_2\text{CoSn}$  Nanowires Prepared by Template-based Electrodeposition", *J. Magn. Mater.* 465 462 (2018).
- [67] L. Siakeng, G. M. Mikhailov and D. P. Rai, "Electronic, elastic and X-ray spectroscopic properties of direct and inverse full Heusler compounds  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  and  $\text{Fe}_2\text{CoAl}$ , promising materials for spintronic applications: a DFT+U approach", *J. Mater. Chem. C*, (2018).
- [68] A.Candan, G.Uğur, Z.Charifi, H.Baaziz and M.R.Ellialtıoğlu, "Electronic structure and vibrational properties in cobalt-based full-Heusler compounds: A first principle study of  $\text{Co}_3\text{MnX}$  ( $\text{X} = \text{Si, Ge, Al, Ga}$ )", *J. Alloys Compd*, 56 215 (2013).
- [69] M.A.Blanco, E.Francisco, and V.Luaña, "GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model", *Comput. Phys. Commun*, 158 57–72 (2004)
- [70] A.Otero-de-la-Roza, D.Abbasi-Pérez, V.Luana, "Gibbs2: A new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation", *Comput. Phys. Commun.* 182 2232-2248 (2011).
- [71] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio and R. Franco, "Thermodynamical properties of solids from microscopic theory: applications to  $\text{MgF}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ", *J. Mol. Struct-Theochem*, 368 245-255 (1996).
- [72] M. Florez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco and A. Martin Pendas, "First-principles study of the rocksalt–cesium chloride relative phase stability in alkali halides", *Phys. Rev. B*, 66 144112 (2002).
- [73] E. Francisco, M.A. Blanco and G. Sanjurjo, "Atomistic simulation of  $\text{SrF}_2$  polymorphs", *Phys. Rev. B*, 63 094107(2001) .
- [74] J.P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, Vol. 39, Cambridge. University Press, Oxford, 39 (2000).
- [75] R. Hill, "The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate", *Proc. Phys. Soc. A*, 65 349 (1952).

- [76] I. Dorra, Synthèse et caractérisation de matériaux à base de SnTe pour la conversion d'énergie par effets thermoélectriques, Thèse de doctorat, Université de Lorraine France, Septembre (2018).
- [77] K. R. Adhikari, "Thermocouple: Facts and Theories", The Himalayan Physics, 6 10-14 (2017).
- [78] M.A. Zoui, S. Bentouba, J.G. Stocholm, M. Bourouis, A review on thermoelectric generators: progress and applications, MDPA (2020).
- [79] Riffat S. B., Ma X., "Thermoelectrics: a review of present and potential applications," Applied Thermal Engineering, 23, 913-935 (2003).
- [80] <http://fr.wikipedia.org>
- [81] M. Feidt. Production de froid et revalorisation de la chaleur : machines particulières. Techniques de l'ingénieur, BE8096, Octobre 2003.
- [82] Chitra, Thermal Properties of solids, Applied Physics\_Thermoelectric effect, 2020
- [83] M. Beekman and G. S. Nolas, "Synthesis and thermal conductivity of type II silicon clathrates", Phys. B: Condens. Matter, 383 111-114 (2006).
- [84] G. J. Snyder and E. S. Toberer, "Complex thermoelectric materials", Nat. Mater, 7 105-114 (2008).
- [85] C. Goupil, H. Ouerdane, and Y. Apertet, "Thermoélectricité -Thermodynamique et applications," Techniques de l'ingénieur, vol. be 8080, (2013).
- [86] T. Kajikawa, « Thermoelectric Power Generation System Recovering Industrial Waste Heat », in Thermoelectrics handbook: macro to nano, CRC/Taylor & Francis., D. M. Rowe, 2006, p. 50.1- 50.28.
- [87] E. Yvenou, "Développement de modules thermoélectriques imprimés et flexibles pour des applications à température ambiante", thèse de doctorat, Université de Grenoble Alpes France, Mai (2016).
- [88] A. Polozinea, S; Sirotinskayab, L. Schaeffera, "History of Development of Thermoelectric Materials for Electric Power Generation and Criteria of their Quality", Mater. Res, 17 1260-1267 (2014).

## II.1 Introduction

L'évolution de la technologie des ordinateurs a favorisé la progression et le développement des ordinateurs a permis l'essor et le développement des techniques de chimie quantique avancées pour le calcul et la modélisation des propriétés physico-chimiques des matériaux. Selon l'approche adoptée, nous parlerons de procédés empiriques, semi-empiriques ou ab-initio (non empiriques). Ces procédés de computation ont connu des améliorations et des développements, ils ont permis et contribué à évoluer l'étude et la modélisation de diverses propriétés physico-chimiques (propriétés structurales, thermoélectriques, élastiques, électroniques, magnétiques, optiques...etc) des matériaux formés d'alliages binaires, ternaires, quaternaires et aussi pour les familles des matériaux tels que les alliages de Heusler, les pérovskites, les spinelles, les clusters . . .etc, uniquement à travers leurs composants microscopiques et les interactions entre les différentes substances qui les composent. Ces techniques de calcul et d'investigation sont basées sur des approches relevant des principes fondamentaux de la mécanique quantique, de l'électromagnétisme et de la physique statistique, en vue de réaliser un rapport explicite entre la structure à l'échelle atomique et les caractéristiques macroscopiques. Toutes ces méthodes subissent de nombreuses modifications et approximations, par exemple la méthode de Hartree Fock [1]. Ces approches ont toutes pour but général de résoudre l'équation de Schrödinger d'un système comportant  $N$  atomes et  $N$  électrons. Une autre approche inédite, proposée dès les années 1960 grâce aux travaux théoriques de Hohenberg et Kohn et ensuite de Kohn et Sham [2], présente une démarche originale de description des caractéristiques d'un système multi-électronique au moyen de fonctionnelle de densité (DFT acronyme pour Density Functional Theory) qui a abouti à des réalisations qualitatives et quantitatives performantes, dans le contexte de l'approximation de la densité locale (LDA). Actuellement, grâce au perfectionnement de calculateurs de plus en plus puissants, la DFT devient une des techniques les plus répandues pour déterminer l'énergie électronique, la structures optimales (gradients d'énergie), les fréquences des modes de vibration (Hessien et constantes de force) et les caractéristiques physiques et chimiques des éléments de dimensions relativement importants, comme les complexes de métaux de transition ou les matériaux chimiques de coordination au sens large [3-7]. Ainsi, la DFT représente une véritable technique de référence.

Dans ce deuxième chapitre nous montrons les limites des approches basées directement sur la fonction d'onde à  $N$  corps. Nous présentons également la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [8-11] qui repose sur le théorème de Hohenberg-Kohn et constituera le canevas de théorie globale de ce manuscrit. Les concepts énoncés étant très globaux, nous ne traiterons que des évolutions intervenues dans le contexte de la matière condensée. Par la suite, nous expliquerons le formalisme employé, notamment la dérivation des équations de Kohn-Sham [2] et l'intérêt du principe de la

fonctionnelle d'échange-corrélation, et par ailleurs une petite description sur la base principale du programme de calcul numérique Wien2k.

## II.2 Equation de Schrödinger et Hamiltonian exact du cristal

La mécanique classique ne suffit pas à décrire le comportement et les caractéristiques électroniques des substances constituant les divers matériaux. Il est donc nécessaire de se tourner vers la mécanique quantique qui constitue le support optimal pour ces travaux de recherche. La détermination et la description des diverses caractéristiques d'un matériau découlent directement des fonctions d'onde, états quantiques et niveaux d'énergie que peuvent atteindre les électrons d'un tel matériau. Les approches ab-initio sont des procédés de modélisation permettant de déterminer la structure électronique d'une composition de substances élémentaires et de prévoir les caractéristiques des matériaux seulement à travers la structure des atomes qui les composent [12]. Autrement dit, nous ne prenons en compte que les paramètres comme paramètre d'entrée à fin de résoudre l'équation de Schrödinger permettant l'identification de l'état fondamental du matériau. Plus précisément, sur le plan microscopique, un corps solide est considéré comme un ensemble de substances infinies, à savoir des noyaux  $N_n$  lourds positivement chargés et des électrons  $N_e$  plus légers négativement chargés. L'étude quantique de ce système à  $N_e$  électrons et à  $N_n$  noyaux, soumis à un potentiel indépendant du temps, exige la détermination de la fonction d'onde " $\psi$ " associée. Cette étude est fondée sur la résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire apparue en 1926 qui porte le nom de son père, Erwin Schrödinger. L'équation de Schrödinger [13] indépendante du temps ou l'équation de Schrödinger des états stationnaires décrivant cette mobilité des électrons et des noyaux est représentée par la formule suivante (II. 1) :

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

Où

$\hat{H}$  : correspond à l'hamiltonien, un opérateur différentiel exprimant l'énergie totale du système.

$\psi$  : désigne la fonction d'onde du système, une fonction des coordonnées des noyaux et des électrons, contenant toute l'information du système.

$E$  : représente la valeur numérique (valeur propre) de l'énergie du système pour l'état examiné.

Ce problème multi-corps nécessite un certain nombre d'approximations pour être solutionné. L'hamiltonien précis du cristal non relativiste provenant de la contribution de forces électrostatiques d'interaction par répulsion ou attraction selon la charge des substances (noyaux, électrons) est exprimé par :

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

Avec :

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

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

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

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

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

Tel que :

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

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

$M_i$  : Masse de noyau.

$r_i, r_j$  : définissent les positions des électrons.

$R_i, R_j$  : Définissent les positions des noyaux Z.

$Z_i, Z_j$  : Nombres atomiques des noyaux.

$\nabla$  : L'opérateur gradient de la particule.

Donc, L'hamiltonien exact du cristal s'écrit :

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

En résolvant l'équation de Schrödinger (I.1) avec l'Hamiltonien (I.8), on obtient les valeurs propres de l'énergie et les états propres associés. Exception faite que cela est seulement réalisable pour les systèmes hydrogénoïdes ou les molécules  $H_2^+$  [14]. Alors que, dans le cas de systèmes multi-corps, le problème à résoudre est extrêmement complexe, par exemple, « un solide possède généralement de l'ordre de à peu près  $10^{25}$  électrons de valence qui interagissent mutuellement et se déplacent dans le champ électromagnétique de  $\sim 10^{24}$  cœurs d'ions qui interagissent aussi entre eux. Cela exigerait la résolution d'une équation de Schrödinger avec une fonction d'onde de plus de  $\sim 10^{23}$  variables simultanées » [15].

Compte tenu de cette complexité de l'hamiltonien, résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps est une tâche extrêmement difficile, si pas impossible. De ce fait, il est indispensable de reformuler le problème en utilisant des théorèmes et des approximations appropriés. La résolution de

cette équation, encore dite équation des valeurs propres, donne la possibilité de déterminer l'énergie d'un système ainsi que de nombreuses autres caractéristiques. Théoriquement, la résolution de cette équation permet de tout savoir à propos du système. Déclaration de Schrödinger: “*if we can solve this equation we know everything about the system*”. Néanmoins, il est seulement possible de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps (à l'exception des systèmes mono-électroniques, dits hydrogénoïdes) de manière approximative. Il est indispensable d'introduire des approches essentiellement à deux niveaux : la fonction d'onde et l'hamiltonien. Heureusement, la masse des noyaux et des électrons nous permet de justifier une approximation très utile, l'approximation de Born-Oppenheimer.

### II.3 Approximation de Born-Oppenheimer (1927)

L'approche de Born-Oppenheimer constitue la 1<sup>ère</sup> simplification de l'histoire (1927), elle représente le début de toutes les approximations en chimie quantique et elle est qualifiée adiabatique, du fait qu'elle repose sur la séparation du problème électronique de celui des vibrations du réseau. Selon ce procédé et en considérant la large différence de masse existante entre les noyaux et les électrons (ratio de plus de ou égal à 1836), la mobilité des électrons est découplée de celle des noyaux, selon Born et Oppenheimer. Comme les noyaux étant bien évidemment plus lourds que les électrons et étant supposés être fixes, leur énergie cinétique est annulée ( $T_n=0$ ) tandis que l'énergie potentielle noyau-nucléaire reste constante ( $U_{(n-n)}=Cste$ ). L'hamiltonien de l'équation (I.1) dans l'approximation de Born-Oppenheimer [16] se réduit à un hamiltonien électronique:

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

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

Donc, l'équation de Schrödinger se résumera à :

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

La présente simplification double de Born-Oppenheimer diminue considérablement le degré de complexité inhérent à la résolution de l'équation de Schrödinger (I.1) où le problème de résolution se limite à celui du problème du comportement de l'électron, afin que  $\psi$  soit uniquement et explicitement fonction des coordonnées spatiales de l'électron (mono-électronique pour  $T_e$ ,  $U_{e-n}$ , et bi-électronique pour  $U_{e-e}$ ). Cette approche ne pourra pas nous faire retrouver une solution correcte de l'équation de Schrödinger dans le cas de systèmes comportant un nombre d'électrons supérieur à un. Malgré le fait que l'énergie cinétique et les interactions électron-noyau ne couplent pas les coordonnées des divers

électrons, résoudre cette équation analytiquement reste encore impossible, même en utilisant les simulations numériques, en raison de la présence du paramètre d'interaction électron-électron (troisième paramètre qui définit l'ensemble des électrons en interaction mutuelle. Cette complexité nous force à faire appel à d'autres méthodes d'approximation pour régler ce problème, comme l'approximation de Hartree-Fock. Dans le but de contourner ce problème, Hartree [17] puis Fock [18, 19] ont supposé que tout électron subit un champ moyen engendré par l'ensemble des autres électrons. Le problème se ramène d'un système avec plusieurs électrons en interaction à celui d'une substance immergée dans un champ moyen : approximation des électrons indépendants.

## II.4 Approximation du champ auto-cohérent

### II.4.1 Approximation de Hartree

La démarche adoptée par Hartree [20] exprime la fonction d'onde totale en tant que produit de fonctions à électron unique (spin-orbitales). Cette estimation repose sur la supposition d'électrons libres, ce qui signifie que les interactions entre les électrons et les états de spin ne sont pas retenues. La fonction d'onde électronique est représentée par :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi(r_1)\psi(r_2) \dots \psi(r_N) \quad (\text{II.12})$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques correspondantes à l'approximation de Hartree

s'expriment par :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 \psi_i(r) + V_{eff}(r) = \varepsilon_i \psi_i \quad (\text{II.13})$$

Dans la formule (I.8) le terme à gauche représente l'énergie cinétique et  $V_{eff}(r)$  représente le champ de potentiel subi par l'électron, appelé potentiel effectif. La sélection de celui-ci est faite de telle sorte que l'équation (II.13) ait une solution. Cette dernière repose sur le concept de principe variationnel. De plus, ce potentiel doit prendre en considération l'interaction électron-noyau :

$$V_N = \sum -\frac{ze^2}{|r-R|} \quad (\text{II.14})$$

Ainsi que l'action des autres électrons. La prise en compte de ce dernier effet étant un peu plus compliquée et pour l'approche de Hartree, on suppose que les autres électrons constituent une répartition de charge négative  $\rho(\mathbf{r}')$ . En outre, l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen  $V_H(r)$  provenant de l'ensemble des électrons voisins exprimé par:

$$V_H = \int -e \frac{\rho(r') dr'}{|r-r'|} \quad (\text{II.15})$$

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions:

$$V_{eff}(r) = V_H(r) + V_N(r) \quad (\text{II.16})$$

Les fonctions propres issues de la solution de l'équation (II.13) donnent la possibilité de déterminer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(r) = \sum_i \psi_i(r) \psi_i^*(r) \quad (\text{II.17})$$

La relation densité-potentiel est obtenue par l'équation de Poisson :

$$\Delta V_H = -\frac{\rho}{\varepsilon_0}$$

$V_H(\mathbf{r})$  est le potentiel de Hartree en  $\mathbf{r}$  ;

$\rho(\mathbf{r})$  est la densité électronique ;

$\varepsilon_0$  est la constante diélectrique du vide.

Ceci explique le cycle auto-cohérent, car la fonction d'onde et la densité électronique (et par conséquent le potentiel) sont interdépendants. Un immense avantage de ce procédé est ainsi de pouvoir offrir une solution auto-cohérente au problème du système électronique. La fonction d'onde illustrée dans l'expression (II.12) est néanmoins incomplète, parce qu'elle ne tient pas compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli. Ce dernier a prouvé que pour les fermions (substances de spin  $\frac{1}{2}$ ), un spin-orbite est forcément antisymétrique vis-à-vis de la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin.

#### II.4.2 Approximation de Hartree-Fock

La fonction d'onde d'un système multiélectronique doit être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées d'espace et de spin de deux électrons:

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_j, \dots, r_N) = -\psi(x_1, x_2, \dots, x_j, x_i, \dots, r_N) \quad (\text{II.18})$$

Cette propriété découle du principe d'indiscernabilité des électrons. La probabilité de trouver le système électronique dans une configuration donnée reste inchangée si on intervertit les coordonnées spatiales et de spin de deux électrons:

$$|\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_j, \dots, r_N)|^2 = |\psi(x_1, x_2, \dots, x_j, x_i, \dots, r_N)|^2 \quad (\text{II.19})$$

Le concept d'antisymétrie de la fonction d'onde polyélectronique est conforme au principe d'exclusion de Wolfgang Ernest Pauli (prix Nobel de physique en 1945). Cela empêche deux électrons de prendre le même espace lorsqu'ils possèdent le même spin :

$\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_i, \dots, r_N) = -\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_i, \dots, r_N)$ , l'égalité est seulement valable si  $\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_i, \dots, r_N) = 0$ .

L'écriture la plus facile et la plus répandue de la fonction d'onde qui prend en considération cette caractéristique est le modèle de Hartree-Fock, développé dans les années 1930 [18, 19], et qui a été conçu pour corriger et généraliser le principe de l'approche de Hartree en prouvant que le principe d'exclusion de Pauli est satisfait si l'on écrit la fonction d'onde en tant que déterminant de John Clark Slater élaboré à partir d'orbitales à  $n$  spins fournies par :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(r_1)\psi_2(r_1) & \cdots & \psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N)\psi_2(r_N) & \cdots & \psi_N(r_N) \end{bmatrix} \quad (\text{II.20})$$

La manière d'écrire la fonction d'onde  $\psi$  (l'expression (II.12)) en tant que déterminant est particulièrement pertinente. On prend en considération de manière implicite et plus fine les différentes interactions. Cette estimation fournit de meilleurs résultats en physique moléculaire seulement dans le cas des solides, elle n'est pas suffisamment efficace. Pour les métaux, la méthode HF est en désaccord avec l'expérience étant donné qu'elle présente une densité d'état nulle au niveau du fermi. Cela souligne le fait que les effets de corrélation entre électrons sont inexistant dans cette approche. Ces contraintes sont partiellement dépassées grâce à une approximation nommée fonctionnelle de la densité (DFT), qui permet de résoudre l'équation de Schrödinger au moyen de la densité électronique et non des fonctions d'onde. La DFT examine les effets d'échange et de corrélation de façon approchée grâce à la définition d'une fonctionnelle d'échange-corrélation et donne également la possibilité d'intégrer à son formalisme l'analyse de l'énergie de corrélation électronique.

## II.5 Théorie de la fonctionnelle de densité

Nous commençons par identifier la pièce maîtresse de cette théorie : la densité électronique.

### II.5.1 Densité électronique

La densité électronique symbolisée par  $\rho(r)$ , désigne une fonction positive dépendant seulement de 3 variables à savoir les coordonnées spatiales. Cette grandeur, intégrée sur tout l'espace est équivalente au nombre total d'électrons et s'annule à l'infini :

$$\begin{cases} \lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{cases} \quad (\text{II.21})$$

$\rho(r)$  indique la possibilité d'existence d'un électron au sein d'un élément de volume  $dr$  et constitue par conséquent une observable mesurable expérimentalement via la diffraction des rayons X. Elle décrit un système chimique et détermine complètement ses caractéristiques à l'inverse de la fonction d'onde,

c'est pourquoi de nombreuses études ont été effectuées pour l'établissement d'un formalisme reposant sur cette quantité et qui ont conduit à la théorie de la fonctionnelle de densité.

### II.5.2 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

Ces dernières années, la théorie de la fonction de densité (DFT) est devenue l'une des approches les plus répandues pour la détermination quantique de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) [20-22]. A l'inverse des approximations Hartree-Fock, les techniques DFT peuvent étudier des systèmes de grande dimension (quelques dizaines d'atomes). La DFT constitue une réécriture du problème quantique multicorps en un problème mono-corps dans un champ effectif tenant compte les différentes interactions. Elle consiste à décrire le système en termes de densité électronique et non en termes de fonctions d'onde [3-7]. Elle trouve son origine dans la physique du solide, où l'objectif était de découvrir les caractéristiques de l'état fondamental d'un système comprenant un nombre constant d'électrons, qui interagissent de manière coulombienne avec des noyaux ponctuels, en utilisant uniquement la connaissance de la densité électronique. Elle stipule que l'énergie de l'état fondamental non dégénéré d'un système à plusieurs électrons est susceptible d'être formulée en utilisant la densité électronique en remplacement à la formulation basée sur la fonction d'onde. Les racines de cette théorie remontent au système élaboré par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi [23, 24]. Au cours de laquelle, Thomas et Fermi ont supposés ceci autant un gaz homogène et son énergie cinétique qu'une fonctionnelle de densité. Ils éliminaient donc les interactions et ignoraient les effets d'échange-corrélation existant entre les électrons. Dans les années 1930, Dirac [25] a rectifié cette erreur en adoptant l'approche d'échange local afin d'obtenir le système de Thomas-Fermi-Dirac. Cependant, celui-ci a été rejeté en raison de ses mauvais résultats. Une autre proposition a été faite par Slater en 1951 [26], intitulée Hartree-Fock-Slater, visant à modifier le concept de Thomas-Fermi-Dirac. Celle-ci se fonde sur l'étude d'un gaz uniforme enrichi d'un potentiel local et est notamment exploitée en physique du solide. Il a fallu attendre l'année 1964 pour que la DFT soit réellement améliorée à partir des théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn [8].

La théorie de la DFT est basée sur :

- les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn.
- le principe de résolution de Kohn-Sham.

Elle fut tout d'abord élaborée et consacrée aux systèmes de l'état solide, ensuite étendue aux problèmes de la chimie à cause de diverses contraintes [5]. Ultérieurement, par l'approche de Kohn-Sham, les théorèmes de Hohenberg et Kohn ont retrouvé un champ de validité.

### II.5.3 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

À partir de la théorie de Thomas-Fermi, Hohenberg et Kohn ont réussi à prouver que l'énergie fondamentale d'un système polyélectronique de même que toutes les différentes caractéristiques sont totalement calculées selon la connaissance de la densité électronique à tout point de l'espace. Exposons avant tout les 2 théorèmes créateurs de ce procédé de résolution de l'équation de Schrödinger :

#### Théorème 1

L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  pour un potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  donné.

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.22})$$

Le présent théorème constitue la fondation de la théorie de la fonctionnelle de densité et justifie le nom accordé à cette théorie. On se souvient qu'une fonctionnelle désigne une application mathématique permettant de faire correspondre un nombre à une fonction. En ce qui concerne un système comprenant  $N$  électrons en interaction immergés dans le potentiel  $V_{ext}(\vec{r})$ , l'énergie de l'état fondamental s'exprime par :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] + V_{n-e}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.23})$$

Les expressions indépendantes du système se groupent alors dans une fonctionnelle appelée Hohenberg et Kohn ( $F_{HK}$ ). Celle-ci comporte la fonctionnelle de l'énergie cinétique électronique et la fonctionnelle de l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons, et se présente sous la forme suivante :

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.24})$$

D'autre part, l'énergie potentielle d'interaction se traduit sous forme de densité électronique de l'état fondamental :

$$V_{n-e}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d^3r \quad (\text{II.25})$$

Donc, la fonctionnelle de l'énergie présentée par (II. 23), est réécrite :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d^3r \quad (\text{II.26})$$

Nous connaissons le fait qu'à travers la densité de l'état fondamental, nous pourrions déterminer les différentes caractéristiques de ce même état. Reste désormais à savoir comment connaître si une densité donnée est la densité de l'état fondamental. La réponse est donnée dans le second théorème.

**Théorème 2**

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn ( $F_{HK}$ ) reste identique pour tout système à plusieurs électrons ( $F_{HK}$  est universelle) et cependant, pour un potentiel  $V_{ext}(\vec{r})$  spécifique, l'énergie de l'état fondamental du système correspond à la valeur minimisant cette fonctionnelle ; la densité  $\rho$  correspondante représente la densité exacte  $\rho_0(\vec{r})$  de l'état fondamental [26].

$$E_0 = E[\rho_0] = \min E\rho(r) \quad (\text{II.27})$$

Selon ces deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, résoudre l'équation de Schrödinger revient à rendre minimale la fonctionnelle  $E\rho(r)$  minimale, autrement dit :  $\frac{\partial E[E\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = 0$

Ces deux théorèmes fournissent donc un canevas théorique pour la perception de la solution de l'équation de Schrödinger faisant appel à la densité électronique  $\rho(r)$  en tant que grandeur maîtresse [26]. La quantité  $F_{HK}[\rho(r)]$  exprimée en (II.24) rassemble l'énergie cinétique et l'énergie potentielle provenant de l'interaction entre les électrons ( $T_e\rho(r)$  et  $U_{e-e}\rho(r)$ ) demeure encore inconnue, dans ce sens, Kohn et Sham [27, 28] suggèrent l'équation  $F[\rho(r)]$  ci-après :

$$F[\rho(r)] = T_{gaz}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.28})$$

Où,  $T_{gaz}$  représente l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons de densité  $\rho$  ne présentant aucune interaction,  $E_H$  correspondant à l'interaction coulombienne de Hartree et  $E_{xc}$  à l'énergie d'échange-corrélation, sachant que cette dernière n'est pas retenue dans l'approche de Hartree, elle désigne l'ensemble des contributions quantiques à N corps et qui constitue également une fonctionnelle de densité électronique [29-33]. Par égalité entre les équations (II.24) et (II.28)

$$T_e[\rho(r)] + U_{e-e}[\rho(r)] = T_{gaz}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.29})$$

$$\text{On obtient: } E_{xc}[\rho(r)] = \{T_e[\rho(r)] - T_{gaz}[\rho(r)]\} + \{U_{e-e}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]\} \quad (\text{II.30})$$

Cette simplification a permis de transformer le problème à deux inconnues en un problème à une seule inconnue  $E_{xc}$ . Ceci fournit un support théorique pour appréhender la solution de l'équation de Schrödinger à partir de la densité électronique  $\rho(r)$ .

**II.5.4 Equations de Kohn-Sham**

Nous disposons désormais d'une approximation formelle permettant la détermination de l'énergie de l'état de base du système initial. Cependant, il faut en réalité résoudre un système réel de N corps en interaction. En 1965 W. Kohn et L. Sham ont apporté la notion d'un système auxiliaire fictif

de N électrons non interagissants circulant dans une potentialité effective  $V_{eff}$  à la place d'un système de N électrons interagissants dans une potentialité externe  $V_{ext}$ , ce qui permet d'écrire le problème en tant que 3 équations interdépendantes, les équations de Kohn-Sham :

La première équation identifie la potentialité effective dans laquelle plongent les électrons :

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{ext} + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.31})$$

Avec :  $V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$ , représente la potentialité de Hartree des électrons.

$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}$ , représente la potentialité d'échange-corrélation.

La deuxième équation exploite la potentialité effective dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques afin de déterminer les fonctions d'onde à une seule particule ( $\varphi_i$ ) :

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.32})$$

Où  $\varepsilon_i$  et  $\varphi_i(r)$  correspond à l'énergie d'une orbitale Kohn-Sham et la fonction d'onde propre à une particule, respectivement. La dernière montre le moyen pour atteindre la densité provenant des N fonctions mono électroniques  $\varphi_i$  :

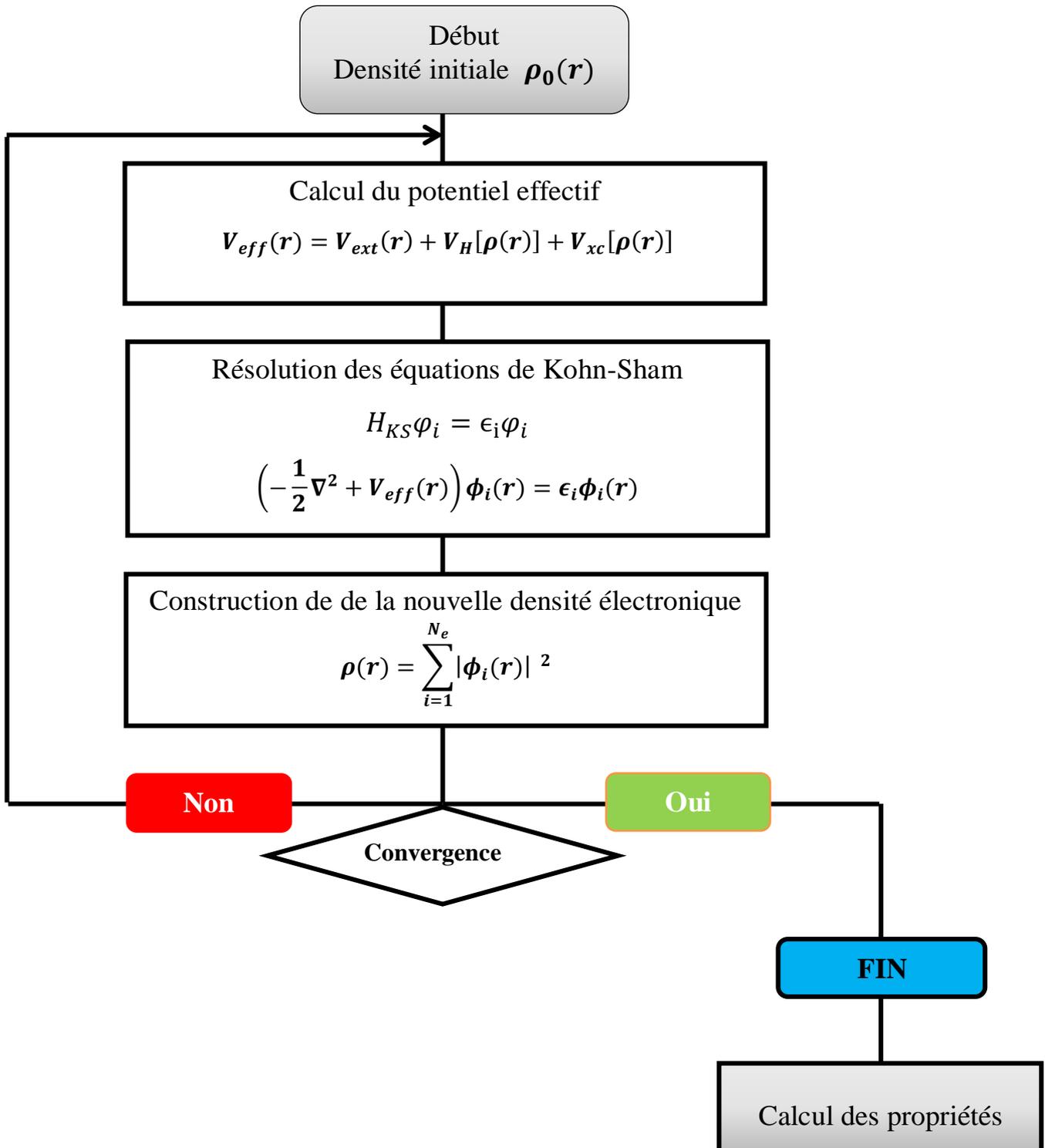
$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II.33})$$

Ce concept de Kohn et Sham constitue un excellent moyen de résoudre une équation impliquant des fonctions d'onde à un seul électron, puisque la formule (II.32) apparaît sous forme d'une équation de Schrödinger à une unique substance dans laquelle la potentialité extérieure est substituée par la potentialité effective clairement établie dans l'expression (II.31) et  $\varphi_i(r)$  sert à calculer la densité d'électrons.

### II.5.5 Résolution des équations de Kohn-Sham

Trouver l'état fondamental du système signifie donc la résolution, de manière auto-consistante, l'ensemble de ces équations à valeurs propres (les équations de Kohn-Sham). Dans laquelle nous initions une densité dans le cycle autoconsistant en vue de déterminer les fonctions de densité initiales, en seconde étape, nous déterminons  $V_{eff}(r)$  à l'aide de l'expression (II.31) celle-ci intervient pour la résolution de l'équation différentielle (II.32) pour  $\varphi_i$ , Enfin, comme dernière démarche, les solutions  $\varphi_i$  sont réintégrées dans la formule (II.33) afin de déterminer une nouvelle densité permettant la détermination d'une nouvelle potentialité  $V_{eff}(r)$  ...et ainsi de suite. La boucle se poursuit par

itération successives et se termine par une convergence. Les différentes étapes sont rassemblées dans le graphique ci-après.



**Fig.II.1:** Processus d'itération auto-cohérente servant à la résolution des équations de Kohn Sham.

## II.6 Différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation

Le procédé de Kohn-Sham présenté dans la figure précédente (II.1) était juste, mais nous avons ignoré jusqu'à maintenant le fait que nous ne savions pas quelle était la fonction d'échange-corrélation. Nous devons par conséquent estimer cette potentialité d'échange-corrélation si nous voulons utiliser la DFT. Nous exposons dans cette partie les méthodes usuelles d'approximation, couramment appliquées, à savoir l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

### II.6.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) fut présentée en 1965 par Kohn et Sham et est basée sur 2 arguments majeurs :

- (i) les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point  $r$ .
- (ii) le gaz d'électrons inhomogène comme localement homogène.

Ainsi, ce rapprochement substitue la potentialité de corrélation d'échange de tout point de l'espace par celle d'un gaz d'électrons homogène de densité  $\rho(r)$ , et suppose que la fonction de corrélation d'échange prend la formule qui suit [34]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.34})$$

$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons homogène avec une densité constante  $\rho(r)$ , et le potentielle de l'échange et corrélation  $V_{xc}^{LDA}$  se calcule de la manière suivante :

$$V_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \frac{\partial \{\rho(r) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]\}}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.35})$$

Par ailleurs, la quantité  $\epsilon_{xc}^{LDA}$  s'apparente à deux expressions : la première est liée à l'échange  $\epsilon_x$  et la seconde est associée à la corrélation  $\epsilon_c$  suivant l'égalité :

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \epsilon_x^{LDA}[\rho(r)] + \epsilon_c^{LDA}[\rho(r)] \quad (\text{II.36})$$

Selon la fonctionnelle d'échange de Dirac [26], on donne la formule relative à l'échange :

$$\epsilon_x^{LDA}[\rho(r)] = -\frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.37})$$

Où l'on peut donner de façon analytique celle-ci, mais pas le terme de corrélation  $\epsilon_c$ . Cette dernière a été dérivée pour des gaz d'électrons homogènes par le biais de simulations de type Monte-Carlo réalisées par Ceperley et Alder [35].

## II.6.2 Extension de la LDA pour les systèmes magnétiques, la LSDA

En ce qui concerne les systèmes magnétiques, les densités électroniques sont liées à la polarisation du spin (spin « up »  $\rho_{\uparrow}$  et spin « down »  $\rho_{\downarrow}$ ), si bien que la LDA a besoin d'être développée en une approximation L(S)DA (Local Spin Density Approximation), là où l'énergie d'échange et de corrélation s'exprime par [36, 37] :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int [\rho(r), ] \epsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] d^3r \quad (\text{II.38})$$

## II.6.3 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA) (*Generalized Gradient Approximation*) [38], désigne un perfectionnement de la LDA et de la L(S)DA en ce qui concerne le point où le gaz d'électrons prend sa véritable nature, autrement dit, non uniforme et non local, qui tient en compte la non homogénéité de la densité électronique. Ainsi, l'énergie d'échange-corrélation est fonction de la densité électronique  $\rho(r)$  et du gradient  $\nabla\rho(r)$  de la manière suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r) |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (\text{II.39})$$

Avec  $\epsilon_{xc}^{GGA}$  exprime l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non homogène. Si la polarisation du spin est considérée, l'énergie d'échange et de corrélation se définit par :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}(r), \nabla\rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (\text{II.40})$$

**TABLEAU II :** Défauts correspondant à chaque approche.

L'approche de la densité locale L(S)DA	L'approximation du gradient généralisé GGA
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ L'énergie cohésive des solides est de façon régulière sur-évaluée, ce défaut croît progressivement avec la réduction de la dimension du système.</li> <li>➤ En équilibre, les longueurs de liaison sont fréquemment sous-estimées et le taux d'erreur est parfois proche de 10 % pour les systèmes de petite taille.</li> <li>➤ Sous-évalue les gaps des semi-conducteurs et des matériaux isolants.</li> <li>➤ Sur-évalue les fréquences de vibration pour les systèmes de petites tailles.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Conduit Entraîne une importante élévation des paramètres de maillage pour quelques composés comprenant des substances lourds.</li> <li>➤ Sous-évalue les gaps des semi-conducteurs et des matériaux isolants.</li> </ul>

Sauf que, même si les réussites de L(S)DA et GGA sont si importantes, il est difficile d'affirmer que ces méthodes sont idéales pour l'approximation du potentiel d'échange-corrélation. Le tableau II englobe certains défauts propres à ces 2 approches.

### II.6.4 Approximation DFT + U

Dans le cas des systèmes ayant une haute corrélation et comprenant un métal de transition ou des terres rares présentant des orbitales d ou f partiellement remplies, la description et la prédiction exactes des propriétés de leurs états excités par les approches L(S)DA et GGA s'avèrent complexes [39]. Par conséquent, afin de parvenir à de meilleurs résultats, une initiative a fait l'objet d'une suggestion de Dudarev et ses collaborateurs [40] portant sur la rectification DFT appelée DFT+U (LSDA+U, GGA+U), sachant que U représente la répulsion coulombienne effectif intrasite entre électrons localisés (terme d'Hubbard). Le concept de base de la présente approche consiste à introduire un terme supplémentaire U dans le potentiel LSDA ou GGA pour chaque orbitale d et f, dans le but de parvenir à un bon gap et des bonnes caractéristiques magnétiques pour les matériaux magnétiques. La DFT+U est fondée sur un hamiltonien, dit hamiltonien d'Hubbard ( $\hat{H}_{Hubbard}$ ) s'écrivant comme suit :

$$\hat{H}_{Hubbard} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \quad (\text{II.41})$$

$\hat{n}_{m,\sigma}$  désigne l'opérateur fournissant le nombre d'électrons occupant une orbitale de nombre quantique magnétique  $m$  et de spin  $\sigma$  à une position précise.  $J$  représente le critère associé à l'énergie d'échange.  $U$  présente le paramètre d'Hubbard moyenné sphériquement où :

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n),$$

ce paramètre identifie le prix énergétique pour mettre un électron supplémentaire dans une position spécifique et cela est lié à l'extension spatiale des fonctions d'onde et à l'écrantage. Ainsi, la DFT+U comprend les contributions énergétiques prises en compte précédemment par la fonctionnelle DFT Conformément à la formule :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + E_{HUB} - E_{dc} \quad (\text{II.42})$$

$E^{DFT}$  est la contribution de l'énergie par la DFT standard (LSDA ou GGA),  $E_{HUB}$  est la correction de l'énergie d'interaction électron-électron et  $E_{dc}$  est le terme de double comptage qui corrige les contributions à l'énergie totale incluse à la fois dans  $E^{DFT}$  et  $E_{HUB}$ . La formule donnée par Dudarev et ses collègues pour déterminer l'énergie  $E^{DFT+U}$  est la suivante :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m',\sigma}^2) \quad (\text{II.43})$$

$m, \sigma$  : correspondent aux nombres d'occupation des orbitales de Kohn-Sham de sorte que le nombre total d'électrons pour un moment angulaire et un spin donnés qui sont localisés sur I soit déterminé comme suit :

$$N_{I l \sigma} = \sum_m n_{I l m \sigma} \quad (\text{II.44})$$

$U_{I l}$  indique le supplément d'énergie nécessaire au positionnement d'un électron supplémentaire en position I, alors que le paramètre  $J_{I l}$  représente l'énergie d'échange.

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n) \quad (\text{II.45})$$

En fin, La valeur de U peut-être calculée à travers 3 méthodes distincts, à savoir :

- Soit au moyen des calculs annexes nommés « calculs LSDA contraints » [41]
- Soit à travers des résultats expérimentaux.
- Ou bien en exploitant la variation régulière de 2 eV à 8 eV.

## II.6.5 Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)

Les approches les plus fréquemment appliquées (LDA, LSDA, GGA et DFT+U) ne parviennent pas à prévoir exactement la valeur de l'énergie de gap des semi-conducteurs et des isolants, dont elles sous-estiment la valeur. À cet effet, Becke et Johnson [42] avaient exposé en 2006 une forme de potentiel d'échange (BJ). Cette dernière fut améliorée et publiée par Tran et Blaha en 2009 [43], on parle alors du potentiel de Becke Johnson modifié mBJ (*modified Becke Johnson Potentiel*), permettant de déterminer valeurs des énergies de gap des solides de façon plus exacte. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha s'exprime par :

$$V_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II.46})$$

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

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

Le paramètre c s'exprime par la formule ci-après :

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.47})$$

Sachant que  $V_{cell}$  correspond au volume de la maille élémentaire,  $\alpha$  et  $\beta$  sont deux paramètres indépendants dont les valeurs sont :  $\alpha = -0.012$  et  $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$ . Ces 2 derniers coefficients proviennent d'un ajustement aux résultats expérimentaux et  $V_{x,\sigma}^{BR}(r)$  dans la formule (II.46) constitue le potentiel de Becke-Roussel (BR) [44] qui a été proposé pour la modéliser le potentiel coulombien

produit par le trou d'échange, celui-ci est représenté par :

$$V_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left( 1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right) \quad (\text{II.48})$$

Où : Le terme  $x_\sigma$  est calculé à partir une équation non linéaire contient  $\rho_\sigma(r)$ ,  $\nabla\rho_\sigma(r)$ ,  $\nabla^2\rho_\sigma(r)$  et  $t_\sigma(r)$  et le terme  $b_\sigma(r)$  est obtenu à travers :

$$b_\sigma(r) = \left[ \frac{x_\sigma^3(r) e^{-x_\sigma(r)}}{8\pi\rho_\sigma(r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.49})$$

## II.7 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total

Effectivement, de nombreuses méthodes de calcul ont été réalisées à partir du DFT. Les choix retenus pour faciliter la résolution des équations de Kohn Sham, reposent essentiellement sur deux éléments :

1- Choix de la base des fonctions d'ondes servant à la projection les états mono-électroniques de Kohn-Sham, celles-ci peuvent-etre rangées selon 3 types selon ce qui suit :

- Combinaison linéaire d'orbitales atomiques « *linear combination of atomic orbitals LCAO* »
- Ondes planes « *plane waves PW* ».
- Ondes planes augmentées linéarisées « *linearized augmented plane wave LAPW* »

2- Choix de la forme du potentiel effectif engendré au moyen d'un nombre illimité de noyaux ou d'ions, autrement dit le potentiel externe, pour lequel nous pouvons citer 3 formes :

- Le modèle de jellium.
- La méthode des pseudopotentiels.
- La méthode tous électrons.

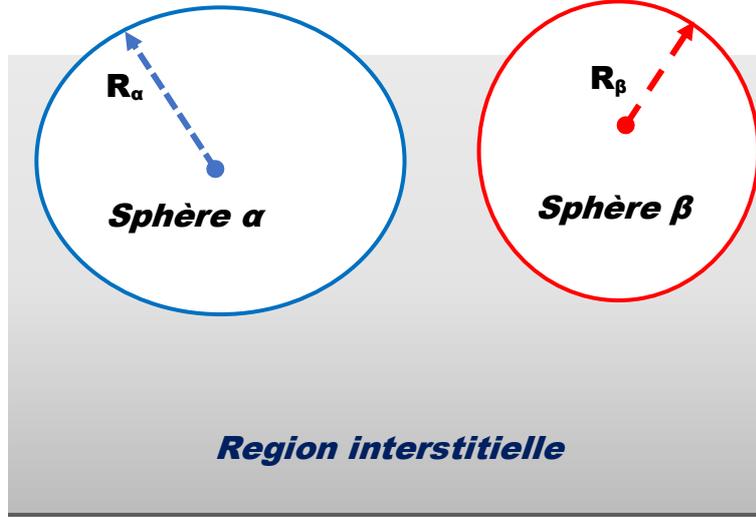
Le présent ouvrage est consacré uniquement à présenter une approche mise en œuvre dans le programme de simulation employé « WIEN2K » : ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).

### II.7.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

Dans les années 1937, Slater [45] a affirmé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant correspond à une onde plane, dans la perspective de l'utilisation du principe différentes que celle des ondes planes, alors que pour un potentiel sphérique il s'agit d'une fonction radiale [46, 47]. Néanmoins, afin de faire une représentation du potentiel cristallin, il est nécessaire de procéder à l'approche de Muffin tin. D'après ceci, la cellule élémentaire se décompose en 2 formes de zones décrites par la figure II.2, telles que :

- La zone interne de la sphère atomique « *muffin tin* » identifiée par des sphères de rayon  $R_\alpha$   $R_\beta$ , respectivement, ne se croisant pas les unes avec les autres. Celle-ci est traitée en tant que première zone, où le potentiel est à symétrie sphérique et les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont appliquées.

- La deuxième zone, représente le secteur restant de la zone interstitielle avec une extension de base d'ondes planes et le potentiel est supposé constant.



**Fig.II.2** Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques.

On identifie ces 2 zones à travers les fonctions d'ondes  $\varphi_s(r)$  et  $\varphi_I(r)$  destinées respectivement aux parties sphériques et interstitielles de la manière suivante :

$$\varphi_s(r) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) \quad \text{où } r < R_\alpha \quad (\text{II.50})$$

$$\varphi_I(r) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} \quad \text{où } r > R_\alpha \quad (\text{II.51})$$

Avec  $\Omega$  représente le volume de la cellule,  $A_{lm}$  et  $C_G$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques et  $Y_{lm}(r)$  indique la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère.  $K$  signifie le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ) et  $G$  vecteur de l'espace réciproque. La fonction  $U_l(r)$  désigne la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger avec l'énergie  $E_l$  est donnée par :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.52})$$

Tel que :  $V(r)$  et  $E_l$  figurent respectivement le potentiel Muffin-tin et l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales fournies au moyen de l'équation (II.52) étant orthogonales par rapport à tout état propre du centre, cette orthogonalité ne se manifeste plus à la bordure de la sphère [48, 49]. Le chevauchement de celles-ci est réalisé par :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II.53})$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  décrivent les solutions radiales associés respectivement aux énergies  $E_1$  et  $E_2$ .

Slater a lancé une estimation, dite approximation muffin-tin (MT), par laquelle il a expliqué la sélection particulière de ces fonctions [49-52], consistant à considérer les ondes planes en tant que solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant.

Les données décrites par les formules (II.50) et (II.52) se poursuivent aux bords des sphères MT, il est donc indispensable de déterminer les coefficients  $A_{lm}$  en fonction du coefficient  $C_G$  des ondes planes présentes dans les zones interstitielles. Celui-ci se traduit par la relation :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}(K + G) \quad (\text{II.54})$$

Tel que  $j_l$  la fonction de Bessel et l'origine est prise au centre de la sphère.  $R$  représente le rayon de la sphère MT. Pour la présente technique (APW), les ondes planes  $C_G$  et les facteurs énergétiques  $E_l$  sont nommés les coefficients variationnels, sachant que les coefficients  $A_{lm}$  sont obtenus grâce à ces 2 coefficients  $C_G$  et  $E_l$ . En revanche, les fonctions individuelles désignées par  $G$  deviennent également conformes aux fonctions radiales dans les sphères, où il est possible donc d'avoir des ondes planes augmentées (APW). L'approximation APW convient parfaitement aux systèmes simples ne comportant que quelques valeurs propres, cependant elle pose des problèmes tels que la continuité aux limites de la sphère et la dépendance énergétique de l'ensemble des fonctions de base. Afin remédier à ces problèmes, de nombreuses adaptations de la méthode APW ont été réalisées, notamment les rectifications suggérées par Andersen et Koelling [45, 53].

### II.7.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

En 1979, Anderson [54] a publié l'approche LAPW (linearized augmented plane wave) [55, 56]. A partir de cette dernière, il a élaboré une linéarisation de la technique APW, Elle visait la résolution des équations de Kohn et Sham pour pouvoir déterminer la densité de l'état fondamental. Dans ce dernier, l'énergie de toute fonction d'onde radiale dans les sphères atomiques MT est linéarisée en combinant linéairement les fonctions radiales  $U_l(r)$ ,  $Y_{lm}(r)$  ainsi que leur dérivées  $\dot{U}_l(r)$ ,  $Y_{lm}(r)$  relatives à l'énergie.

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.55})$$

Sans oublier que les fonctions  $U_l(r)$  garde la même investigation que celle donnée par l'approximation APW (la relation (II. 53)),  $B_{lm}$  étant des paramètres ayant la même caractérisation que celle des paramètres  $A_{lm}$  et ils sont correspondants à la fonction  $\dot{U}_l(r)$ , ou la fonction  $\dot{U}_l(r)$ ,  $Y_{lm}(r)$  devra remplir la condition ci-après:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.56})$$

Avec l'approximation des ondes planes linéarisées augmentées (LAPW), les fonctions constituent des ondes planes uniquement au niveau de la zone interstitielle telle que décrite dans la méthode APW. Cependant, dans les sphères, l'ajout de la dérivée de la fonction radiale donne lieu à une meilleure flexibilité de cette base, qui autorise l'obtention de toutes les bandes de valence dans une large zone d'énergie [57, 58]. Les ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) possèdent plus de liberté vibratoire en comparaison avec l'approximation APW [59].

### II.7.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)

L'approximation des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW: *Full Potential Linearized Augmented Plane Waves*) [54] constitue une nouvelle approche additionnelle à la procédure LAPW donnant la possibilité de la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT, et ce potentiel est exprimé par :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \\ \sum_K V_K e^{iKr} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.57})$$

Et la densité de charge est développée et exprimée par :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.58})$$

Avec la présente technique, on ignore la forme du potentiel ou de la densité de charge. Ceux-ci sont de préférence améliorés en harmoniques de réseau dans toute sphère atomique, et en série de Fourier dans les zones interstitielles. Selon cette méthode, les calculs sont moins précis que ceux de la méthode APW qui reproduit. Néanmoins, un important souci de la FP-LAPW se pose. C'est l'étude des états intermédiaires entre les états de valence et les états de cœur, nommés états de semi-cœur. Il y a deux façons pour solutionner cette anomalie :

- a. L'exploitation des fenêtres d'énergie multiple.
- b. L'application d'un développement en orbitales locale.

#### a. Les fenêtres d'énergie multiple :

La solution la plus couramment rencontrée pour résoudre le problème du semi-cœur repose sur la décomposition du spectre d'énergie en fenêtres, chacune d'entre elles étant associée à une énergie  $E_l$  [60]. Au cours de ce mode opératoire, nous distinguons l'état de valence et l'état semi-core, sachant

qu'un ensemble  $E_l$  est sélectionné pour chaque fenêtre afin d'étudier les états concernés. Cela permet de réaliser 2 calculs LAPW séparés pour un même potentiel. La figure II.3 montre cette manière de traiter les états

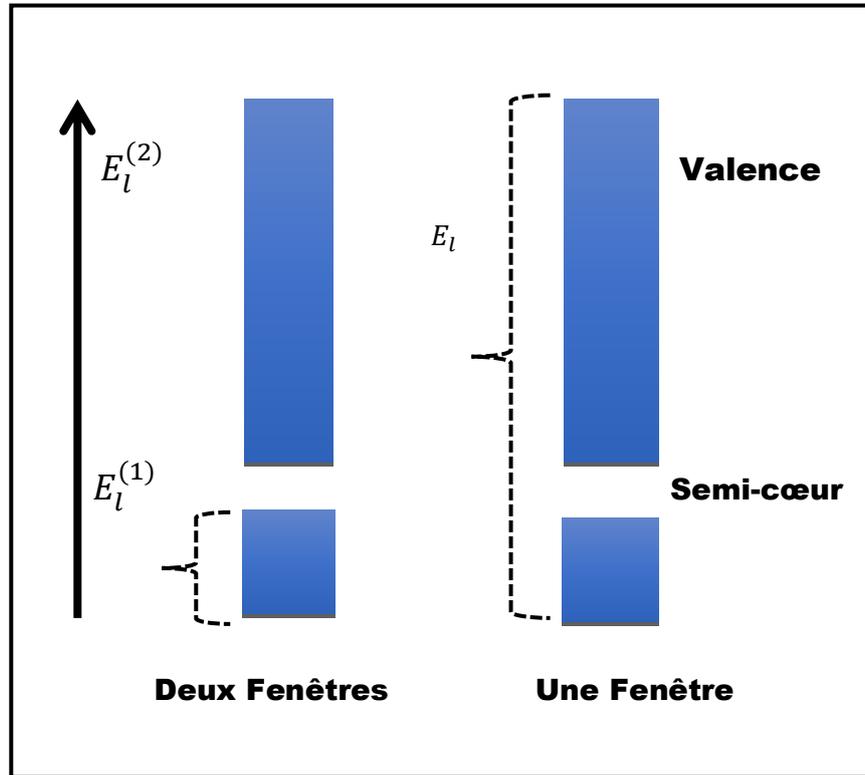


Fig.II.3: Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.

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

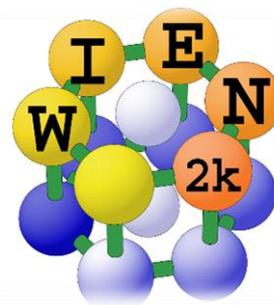
Il s'agit d'une technique plus performante, que Singh a suggéré dans son ouvrage paru dans les années 1991 [61]. Ce chercheur a présenté des orbitales, dites « LO », comme une combinaison linéaire de 2 fonctions radiales associées à 2 énergies distinctes et de la dérivée relative à l'énergie de chacune de ces fonctions, ce qui implique l'usage d'une 3ème classe de fonctions de base, sachant que ces fonctions sont des orbitales locales « LO » :

$$\varphi = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm}(r, E_{LO})]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.59})$$

Tel que les paramètres  $C_{lm}$  possèdent la même nature que celle des paramètres  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$ . Le présent changement réduit l'erreur dans la détermination des bandes de conduction et de valence.

## II.8 Description et utilisations du code WIEN2k

Le WIEN2k est un logiciel informatique rédigé en langage Fortran et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX, il est destiné à réaliser des analyses quantiques sur les solides périodiques. Ce programme de simulation emploie la méthode FP-LAPW (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves and local orbitals*) permettant la résolution des équations Kohn-Sham de la théorie de la fonctionnelle de densité. Il a été



de

initialement conçu de la part de Peter Blaha et Karlheinz Schwarz de l'Institut de chimie des matériaux de l'Université technique de Vienne (Autriche). Il a été distribué pour la première fois en 1990 [62], il a été régulièrement réorganisé par la suite et a fait l'objet de plusieurs mises à jour. Les versions ultérieures étaient WIEN93, WIEN97 et WIEN2k [38]. Elles sont intitulées à partir de l'année de leur publication. Le WIEN2k se compose de nombreux programmes distincts associés au moyen d'un script C-SHEL assurant la réalisation des calculs auto-consistants. Nous décrivons pour chaque calcul les étapes principales ci-dessous :

### II.8.1 Insérer les paramètres importants

Au cours de cette première opération, un fichier d'entrée appelé *case.struct* (ce qui veut dire : *nom de matériau. Struct*) est rempli par les paramètres atomiques indiqués ci-dessous :

- ☞ 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 ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ).
- ☞ Les sites des atomes à l'intérieur de la cellule (x, y et z).
- ☞ Les rayons de muffin-tin (Rmt), exprimés en unités atomiques (rayon de Bohr).

### II.8.2 Initialisation

Une fois ce fichier « *case.struct* » créé, on procède à son initialisation en utilisant la commande *init\_lapw* pour lancer quelques programmes qui démarrent les uns après les autres ; ceux-ci se présentent comme suit [63] :

- **NN** : Ce programme délivre à chaque atome, la série de ses premiers voisins ainsi que les distances entre les plus proches voisins. Il sert également à déterminer le rayon atomique de la sphère et de contrôler le chevauchement des sphères muffin tin ; le fichier de sortie de ce programme est intitulé *cas.output nn*.

- **SGROUP** : C'est un programme destiné à identifier le groupe d'espace de la structure déterminée dans le fichier *cas.struct*, ainsi que tous les groupes ponctuels des positions non-équivalents. Il en résulte un nouveau fichier structurel ayant le type de réseau adéquat, appelé *cas.struct-sgroup*.
- **SYMMETRY** : Il s'agit d'un programme qui procède à un dénombrement des opérations de symétrie du groupe spatial et les inscrit dans le fichier intitulé « *case.struct\_st* », celui-ci établit le groupe ponctuel des divers sites atomiques et fait apparaître les nombres quantiques ( $l, m$ ) correspondant aux harmoniques sphériques concrétisés dans le fichier « *case.in2\_st* ».
- **LSTART** : Ce-ci accomplit le calcul relativiste des orbitales atomiques des divers composants existants et engendre les densités atomiques employées après par DSTART, il définit donc la manière dont les différentes orbitales seront étudiées lors des calculs de la structure de bande ainsi que le choix du potentiel d'échange-corrélation (LSDA ou GGA). Il demande également la quantité d'énergie de coupure (*cut-off*) séparant les états de noyau des états de valence, généralement exprimée en Rydberg (Ry).
- **KGEN** : Ce dernier produit un maillage k-mesh sur la zone irréductible de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin (Z.B). Nous précisons le nombre de points K sur toute la 1<sup>ère</sup> Z.B et l'endroit cette mesh sera enregistré dans le fichier « *case.klist* ».
- **DSTART** : C'est un programme qui produit une densité de charge initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou « self-consistent ») en superposant les densités atomiques engendrées dans LSTART, l'information est inscrite dans le fichier «*case.clmsum*», cependant pour les systèmes à spin polarisé, "DSTART" doit être précisée par la commande -up (-dn) et ce, afin de produire les fichiers « *case.clmup (dn)* ».

### II.8.3 Calcul auto-cohérent

Une fois les démarches d'initialisation sont achevées, le procès du cycle SCF "Self Consistent Field" est ensuite démarré et répété par itération en attendant que la solution converge. On peut déclencher ce cycle grâce à la commande de ligne « *run\_lapw* », tandis que pour les systèmes à spin polarisé, on applique la commande « *runsp\_lapw* ». Ce cycle comprend les opérations ci-après :

- **LAPW0** : Cette étape permet de trouver le potentiel en tant que somme du potentiel de Coulomb  $V_C$  et du potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}$ , à partir de la densité électronique totale en tant qu'entrée (" input ").
- **ORB** : Dans ce programme, qui ne doit être exécuté qu'en DFT+U (GGA+U ou LSDA+U), le potentiel est déterminé en fonction des orbitales.

- **LAPW1** : Il est destiné à déterminer les coefficients matriciels de l'hamiltonien dans la base d'ondes LAPW et obtenir grâce à la diagonalisation les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : Celui-ci définit le niveau de Fermi, les extensions des densités d'électrons de valence comprenant les densités d'électrons dans chaque sphère MT ( représentée à travers d'harmoniques sphériques ) et dans la zone interstitielle ( représentée au moyen d'une série de Fourier).
- **LCORE** : Ici, On détermine les états du noyau dans les sphères M, en conservant uniquement la partie sphérique du potentiel.
- **MIXER** : Ce programme calcule la densité électronique suivante en mélangeant les densités électroniques des états du cœur, des états de demi-cœur et des états de valence en vue de produire la densité d'entrée destinée à la prochaine itération.

La figure II.4 ci-après présente un organigramme décrivant ces opérations maitresses exploitées par le code de calcul Wien2k.

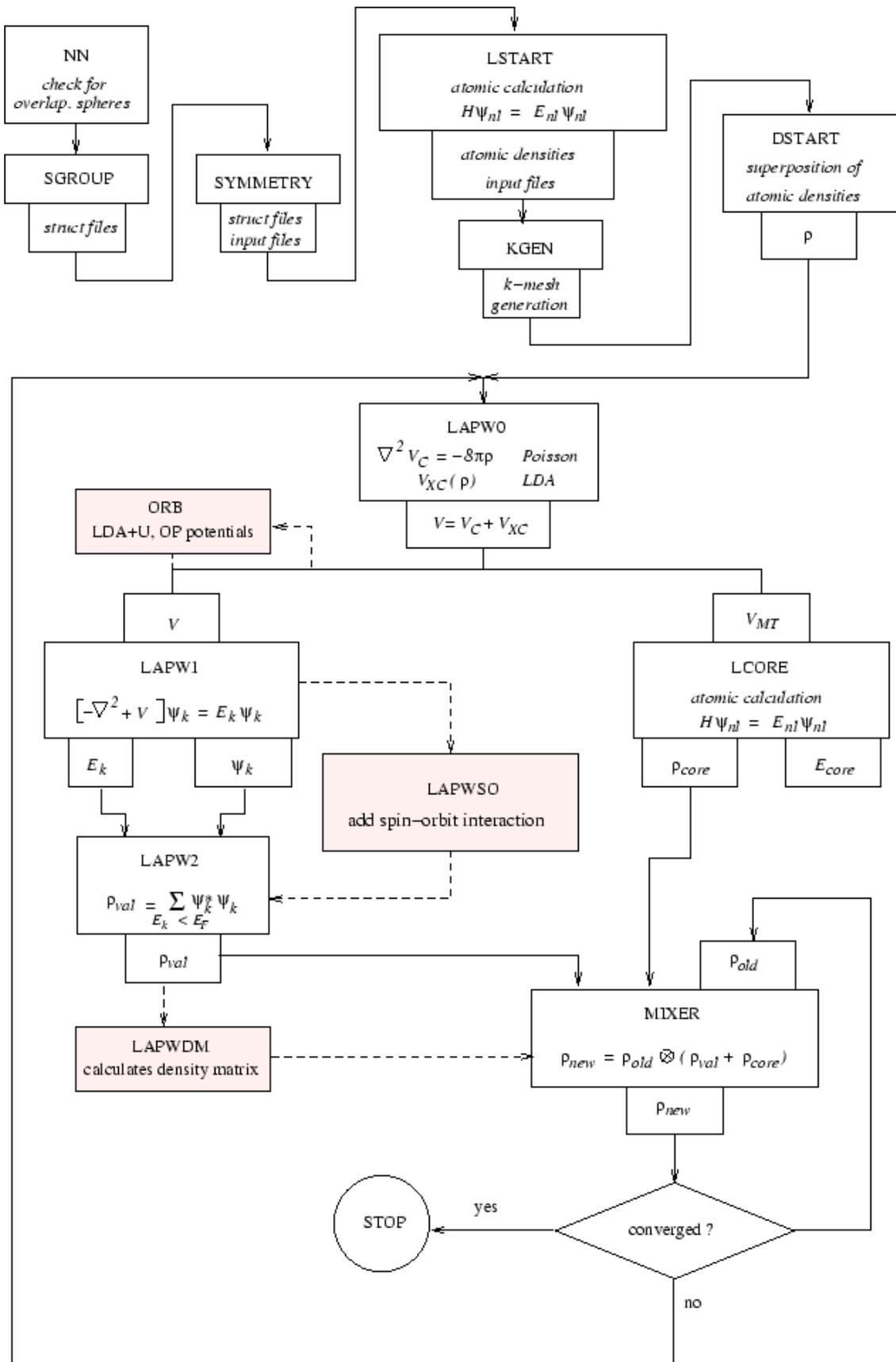


Fig.II.4 La structure des différents programmes dans le code Wien2k.

## II.8.4 Recherche et détermination des caractéristiques

Après la détermination du fichier « SCF » (Self Consistent Field), de nombreuses caractéristiques sont disponibles, notamment : la structure de bande, la densité d'états, la densité de charge, les propriétés : magnétiques, optiques, thermodynamiques, thermoélectriques, mécaniques,.....etc.

## II.9 Conclusion

Dans ce deuxième chapitre, nous avons commencé par décrire les différents constituants des solides (ions et électrons), les principes de base de la mécanique quantique et le problème théorique principal de la physique du solide. Nous avons présenté la démarche méthodologique qui sera utilisée durant toute cette étude. Il s'agit d'une procédure de calcul de la structure électronique reposant sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La résolution de l'équation de Schrödinger à travers plusieurs techniques de résolution approximative constitue la pierre angulaire de cette méthodologie. Nous avons introduit les premiers principes de la DFT et les diverses implémentations employées (LDA, LSDA, GGA, DFT+U et MBJ) pour aborder le potentiel d'échange-corrélation, ainsi que les divers notions théoriques liées aux approximations dites d'analyse topologique, telles que le développement de bases linéarisées (APW, LAPW et FP-LAPW). Les résultats présentés dans le chapitre suivant sont obtenus au moyen du code de calcul Wien2K, dont nous avons donné une brève description à la fin de ce chapitre. Aujourd'hui, les méthodes de calcul constituent un formidable outil dans l'étude d'un matériau, soit en justifiant ou en complétant les informations fournies par l'expérience, soit en anticipant sur de nouvelles propriétés jusque-là inexplorées. C'est ce que nous constaterons au cours des deux prochains chapitres. Il reste maintenant d'appliquer ces approches sur des matériaux choisis dans ce travail et qui seront présentés dans le chapitre suivant.

**RÉFÉRENCES**

- [1] D. R. Hartree, "Representation of the Exchange Terms in Fock's Equations by a Quasi-Potential", *Phys. Rev.* 109 840 (1958).
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Phys. Rev. A*, 140 1133 (1965).
- [3] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 1st edn. John Wiley and Sons, New York (1999).
- [4] H. Chermette, "Density functional theory: A powerful tool for theoretical studies in coordination chemistry", *Coord. Chem. Rev.* 178-180 699-721 (1998).
- [5] W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2000).
- [6] H. Paulsen and A. X. Trautwein, "Density Functional Theory Calculations for Spin Crossover Complexes", *Top. Curr. Chem.* 235, 197 (2004).
- [7] J. N. Harvey, "DFT Computation of Relative Spin-State Energetics of Transition Metal Compounds", *Struct Bond*, 112 151-183 (2004).
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas". *Physical Review*, 136 B864-B871 (1964).
- [9] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, "Density Functional Theory ", Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1173 245-271 (1990).
- [10] R. G. Parr and R. G. P. W. Yang, "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules", Oxford University Press, USA (1989).
- [11] W. Kohn, "Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals," *Rev. Mod. Phys.* 71 1253-1266 (1999).
- [12] Gerl M. et Issi J.-P., "Traité des Matériaux", volume 8, *Physique des Matériaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1997).
- [13] E. Schrödinger, "An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules", *Phys. Rev.* 28 1049-1070 (1926).
- [14] O. Burrau, *Klg. Danske, Videnskab . Selskab.* 7, 1 (1927).
- [15] A. Safari, "Étude ab-initio d'oxydes antiferroélectriques de structure pérovskite ", Thèse de Doctorat, Université de Liège Belgique, Novembre (2013).
- [16] M. Born, J.R. Oppenheimer, "Zur quantentheorie der Moleken" *Annalen der Physik*, 84 457-484 (1927).

- [17] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods", *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24 89-110 (1928).
- [18] V. Fock, "„Selfconsistent field “mit Austausch für Natrium," *Zeitschrift für Physik*, 62 795-805 (1930).
- [19] V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems" *Zeitschrift für Physik*, 61 126-148 (1930).
- [20] C. K. Skylaris, "The Computing Modelling of Heavy Atom Chemistry", thèse de doctorat, Université de Cambridge (1999).
- [21] C. Adamo, M. Cossi and V. Barone, "An accurate density functional method for the study of magnetic properties: the PBE0 model", *J. Mol. Struct-Theochem*, 493 145-157 (1999).
- [22] C. Corminboeuf, F. Tran, J. Weber, "The role of density functional theory in chemistry: Some historical landmarks and applications to zeolites", *J. Mol. Struct-Theochem*. 762, 1, (2006).
- [23] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields *Proc. Cambridge*", *Phil. Roy. Soc.* 23 542 (1927).
- [24] E. Fermi, "Statistical method to determine some properties of atoms", *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6 602 (1927).
- [25] P. A. M. Dirac, "Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom", *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26 376-385 (1930).
- [26] J. C. Slater, "A simplification of the Hartree-Fock method", *Phys. Rev.* 81 385 (1951).
- [27] T. Lantri, " Structures Electroniques, Optiques et Magnétiques des Composés de Type Pérovskite  $AMnO_3$  ( $A=Ca, Sr$  et  $Ba$ ) : Etude de premier principe ", Thèse de doctorat Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem (2014).
- [28] L. J. Sham and W. Kohn. "One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas", *Phys. Rev.* 145 561 (1966).
- [29] J. Harris and R. O. Jones, "The surface energy of a bounded electron gas", *J. Phys. F* 4 1170 (1974).
- [30] R. A. Harris, "Induction and dispersion forces in the electron gas theory of interacting closed shell systems", *J. Chem. Phys.*, 81 2403 (1984).
- [31] O. Gunnarson and B.I. Lundqvist, "Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism", *Phys. Rev. B*, 13 4274 (1976).
- [32] C. O. Alonbladh and A. C. Pedroza, Density-functional exchange-correlation potentials and orbital eigenvalues for light atoms, *Phys. Rev. A* 29 2322 (1984).
- [33] A. Savin, H. Stolle and H. Preuss, An application of correlation energy density functionals to atoms and molecules, *Theor. Chim. Acta.* 70 407 (1986).

- [34] S. Cottenier, "Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction", 2002-2013 (2nd edition), ISBN 978-90-807215-1-7 (freely available at [http://www.wien2k.at/reg\\_user/textbooks](http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks)).
- [35] D.M. Ceperly and B. L. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method", Phys. Rev. Lett, vol. 45, 566, (1980).
- [36] P. M. Marcus, "Variational methods in the computation of energy bands", Int. J. Quant. Chem. Symp. 1 567 (1967).
- [37] N. Elyashar and D. D. Koelling, "Effect of non-muffin-tin terms on the electronic structure of transition metals: niobium", Phys. Rev. B, 13 5362 (1976).
- [38] J. P. Perdew, "Accurate density functional for the energy: Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole", Phys. Rev. Lett, 55 1665 (1985).
- [39] V. ANISIMOV and Y. IZYUMOV, "Electronic Structure of Strongly Correlated Materials", Springer ISBN 978-3-642-04825-8 (2010).
- [40] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys and A.P. Sutton, "Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study", Phys. Rev. B 57 1505-1509 (1998).
- [41] M. Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse, "Accurate Quasiparticle Spectra from Self-Consistent GW Calculations with Vertex Corrections", Phys. Rev. Lett. 99 246403 (2007).
- [42] A. D. Becke and E. R. Johnson, "A simple effective potential for exchange", J. Chem. Phys. 124 221101 (2006).
- [43] F. Tran and P. Blaha, "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential", Phys. Rev. Lett. 102 226401 (2009).
- [44] A. D. Becke and M. R. Rouseel, "Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model", Phys. Rev. A 39, 3761 (1989).
- [45] O.K. Andersen, "Linear methods in band theory", Phys. Rev. B 12, 3060-3083 (1975).
- [46] T. UAHRANI, "Calcul des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés chalcopyrites par la méthode FP-(L) APW", thèse de doctorat université abou bakr bel-kaïd –Tlemcen Algérie, Tlemcen, Janvier (2011).
- [47] H. ZENASNI, "Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages heusler", thèse de doctorat, UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD – Tlemcen Algérie (2013).
- [48] J.C. Slater, "Energy Band Calculations by the Augmented Plane Wave Method", Advances in Quantum Chemistry 1, 35-38 (1964).

- [49] V. Heine and M. J. G. Lee. "Resolution of Ambiguity in Derivation of Pseudopotentials from Phase Shifts", *Phys. Rev. Lett* 27, 811 (1971).
- [50] W. C. Topp and J. J. Hopfield, "Chemically Motivated Pseudopotential for Sodium", *Phys. Rev. B* 7, 1295 (1973).
- [51] J. C. Phillips, "Energy-Band Interpolation Scheme Based on a Pseudopotential", *Phys. Rev.* 112 685 (1958).
- [52] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, "Local pseudopotential theory for transition metals", *Phys. Rev. B* 16, 5212 (1977).
- [53] D. D. Koelling and G.O. Arbman, "Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper", *J. Phys. F* 5 2041 (1975).
- [54] D.R. Hamann, "Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett*, 42 662-665 (1979).
- [55] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, "Optimized norm-conserving pseudopotentials", *J. Phys. Condens. Matter* 4, 7451 (1992).
- [56] T. Takeda and J. Kubler, Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations, *J. Phys. F* 9 661 (1979).
- [57] A.SOUIDI, "Etude des Propriétés Spintroniques du Double Pérovskite Type  $ABCO_6$ ", thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem Algérie (2017).
- [58] A BBAD, "Etude et Caractérisation des Composés Binaires, Ternaires et Quaternaires à base de Zinc et de Gallium", thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem Algérie (2014).
- [59] F.OUTAIBA, "Polytypisme dans les composés II-VI: Etude de premier principe", thèse de doctorat, Université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf, Oran Algérie Juin (2015).
- [60] D. Singh and L. Nordström, "Planewaves, pseudopotentials and the LAPW-method", Springer, ISBN 0-387-29684-0. 2<sup>ème</sup> Edition (2006).
- [61] D. Singh, "Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states", *Phys. B* 43 6388(1991).
- [62] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, "Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems", *Comput. Phys. Commun.* 59 399-415 (1990).
- [63] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, "WIEN2k userguide" (2022).

### III.1 INTRODUCTION

En raison du développement fulgurant de l'industrie électronique et de la recherche de composants électroniques de plus en plus miniaturisés, la communauté scientifique internationale et les industriels se sont lancés depuis plusieurs années dans l'exploration de nouveaux concepts, en particulier l'utilisation de nanomatériaux aux effets quantiques avérés et prédominants avec d'excellentes propriétés ultra-efficaces et des performances optimales, tels que les pérovskites (simples et doubles), les demi-Heusler et les Heusler complet [1]. Depuis la découverte de la demi-métallicité ferromagnétique des alliages Heusler, ces composés ont fait l'objet de recherches intensives et ont constitué une nouvelle classe de matériaux innovants pour diverses applications technologiques fascinantes comme isolants topologiques, matériaux supraconducteurs et spintroniques, thermoélectriques, etc [2]. De nombreuses études ont été consacrées à cette famille, à laquelle appartiennent les alliages de Heusler complet. Dans les deux parties de ce chapitre, nous allons étudier les propriétés structurales, les modules d'élasticité et les grandeurs mécaniques, le comportement électroniques, les caractéristiques magnétiques et de transport ainsi que la stabilité structurale et dynamique des deux séries  $\text{Fe}_2\text{CrZ}$  ( $Z=\text{Sb}, \text{As}$ ) et  $\text{X}_2\text{ZrSi}$  ( $X=\text{Ru}, \text{Os}$ ). Cette étude est réalisée en utilisant la méthode FPLAPW et les deux approximations: GGA-PBE [3] et TB-mBJ [4-6] afin de trouver leur domaines d'applications. Pour cela, nous avons opté pour le code Wien2k basé sur le potentiel complet, tandis que Chen et al [7] et Aly et al [8] ont prédit la structure électronique de la première série de ces matériaux en utilisant le code CASTEP [9] et le package FPLO [10], respectivement. Cependant, les propriétés thermoélectriques des composés de Heusler complet  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$ ,  $\text{Fe}_2\text{CrAs}$ ,  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  et  $\text{Os}_2\text{ZrSi}$  sont considérées comme une caractéristique intéressante, doivent encore être explorées. Par conséquent, nous discutons des coefficients de transport de ces matériaux, de la dynamique des phonons et des propriétés électroniques. Ces alliages cristallisent dans le groupe spatial cubique  $\text{Fm-3m}$  (groupe spatial N° 225) avec un prototype  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  généralement mentionné ( $\text{L2}_1$ ) [11-13]. Dans un tel prototype, les éléments X se trouvent sur le site 8c ( $1/4, 1/4, 1/4$ ), tandis que ceux Y et Z se positionnent respectivement sur les positions 4a ( $0, 0, 0$ ) et 4b ( $1/2, 1/2, 1/2$ ). Deux sous-mailles sont occupées par X alors que les deux dernières sont remplies par les atomes Y et Z. La structure  $\text{L2}_1$  expose une phase parfaitement ordonnée. Si le nombre d'électrons de valence de l'atome X est supérieur à celui de l'atome Y, les alliages Heusler cristallisent dans la structure cubique de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  ( $\text{L2}_1$ ) avec le groupe spatial 225 ( $\text{Fm3m}$ ); sinon, ils forment la phase  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  (le groupe d'espace cubique  $\text{F-43m}$  N° 216) [14]. Les quatre positions de Wyckoff : A ( $0, 0, 0$ ), B ( $0.25, 0.25, 0.25$ ), C ( $0.5, 0.5, 0.5$ ) et D ( $0.75, 0.75, 0.75$ ) dans la structure  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  sont remplis comme suit X occupe les positions B et D, Y à C et Z à A. Dans le type  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$ , C et D sont réservés aux atomes

X, Y occupe la position A et Z occupe la position B [15]. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées dans le cadre de la théorie fonctionnelle (DFT), mise en œuvre dans le code Wien2k [16], est exploitée dans notre travail dans le but de réaliser les optimisations structurales et les préoccupations de stabilité, le caractère mécanique et de déterminer les investigations magnéto-électroniques et le profil thermoélectrique de la série  $\text{Fe}_2\text{CrZ}$  ( $Z=\text{Sb}, \text{As}$ ) et la série  $\text{X}_2\text{ZrSi}$  ( $\text{X}=\text{Ru}, \text{Os}$ ). Nous examinons la stabilité structurale parmi les deux structures possibles, à savoir  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  et  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  (voir figure (III.1)). Les constantes de réseau sont relaxées et optimisées aux conditions ambiantes, où la détermination du potentiel d'échange-corrélation et les calculs sont effectués par les deux approximations GGA-PBE et TB-mBJ [17, 18] dans le but de se rapprocher à la valeur exacte du gap énergétique pour cette dernière. Dans cette étude, nous avons choisi les rayons Muffin-Tin (MT) de 2.20 u.a pour chacun des atomes Fe et Cr et 2.25, 2.35 u.a pour As et Sb, respectivement. Une distribution de 2000 k-points avec une grille de  $12 \times 12 \times 12$  k-mesh dans toute la zone de Brillouin (BZ) est utilisée, où l'énergie de coupure est choisie pour être -6.0 Ry. La valeur de  $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}}$  a été fixée à 8 où  $R_{\text{MT}}$  est le plus petit de tous les rayons de la sphère atomique,  $K_{\text{max}}$  le module maximum pour les vecteurs réciproques dans la première zone de Brillouin et  $G_{\text{max}}=12$  tel que ce dernier constitue la grandeur du vecteur le plus grand dans l'expansion de Fourier de densité de charge. Le procédé auto-consistant cesse lorsque l'énergie de convergence atteint  $10^{-6}$  Ry et la limite de convergence des charges se limite à  $10^{-4}$  Ry. Afin de déterminer les propriétés thermoélectriques, nous avons utilisé le code BoltzTrap [19].

### III.2 Partie I Etude des propriétés des alliages de Heusler $\text{Fe}_2\text{CrX}$ ( $\text{X}=\text{Sb}, \text{As}$ )

La connaissance des propriétés structurales constitue un atout essentiel, car elle fournit des données sur la structure microscopique des matériaux et a par conséquent un aspect assez déterminant pour la prédiction des autres propriétés: mécaniques, électroniques, magnétiques et thermoélectriques. Dans cette partie, nous allons étudier ces propriétés et calculer les valeurs du paramètre de réseau ( $a_0$ ), le module de masse B (GPa), sa dérivée sous pression  $B_0$  et l'énergie totale  $E_0$  pour la série  $\text{Fe}_2\text{CrZ}$  (Sb, As) et nous allons estimer la possibilité de synthétiser ses composés en déterminant leur stabilités structurale, thermodynamique et dynamique.

#### III.2.1 Propriétés Structurale et Stabilité des Matériaux

##### III.2.1.1 Propriétés structurales

La détermination des propriétés structurales de notre série d'alliages de Heusler à base de « Fe » constitue un véritable atout étant donné qu'elle nous renseigne sur la structure à l'échelle microscopique des matériaux en fournissant des informations (paramètre de maille) permettant de

prédire la phase du matériau la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre et pourra donc avoir un rôle déterminant dans la compréhension et la prédiction des autres caractéristiques physiques et mécaniques. Une optimisation de l'énergie a été réalisée pour trouver les constantes de réseau de l'état fondamental. On obtient ces informations structurales au voisinage de l'équilibre en faisant correspondre l'énergie totale au volume à la température  $T = 0$  K en exploitant l'équation d'état de Birch-Murnaghan [20] exprimée comme suit :

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

Où  $E_0$  : L'énergie totale de l'état fondamental d'une structure cristalline donnée,

$V_0$  : Le volume à l'équilibre,

$B'$  : La dérivée du module de rigidité par rapport à la pression à l'équilibre,

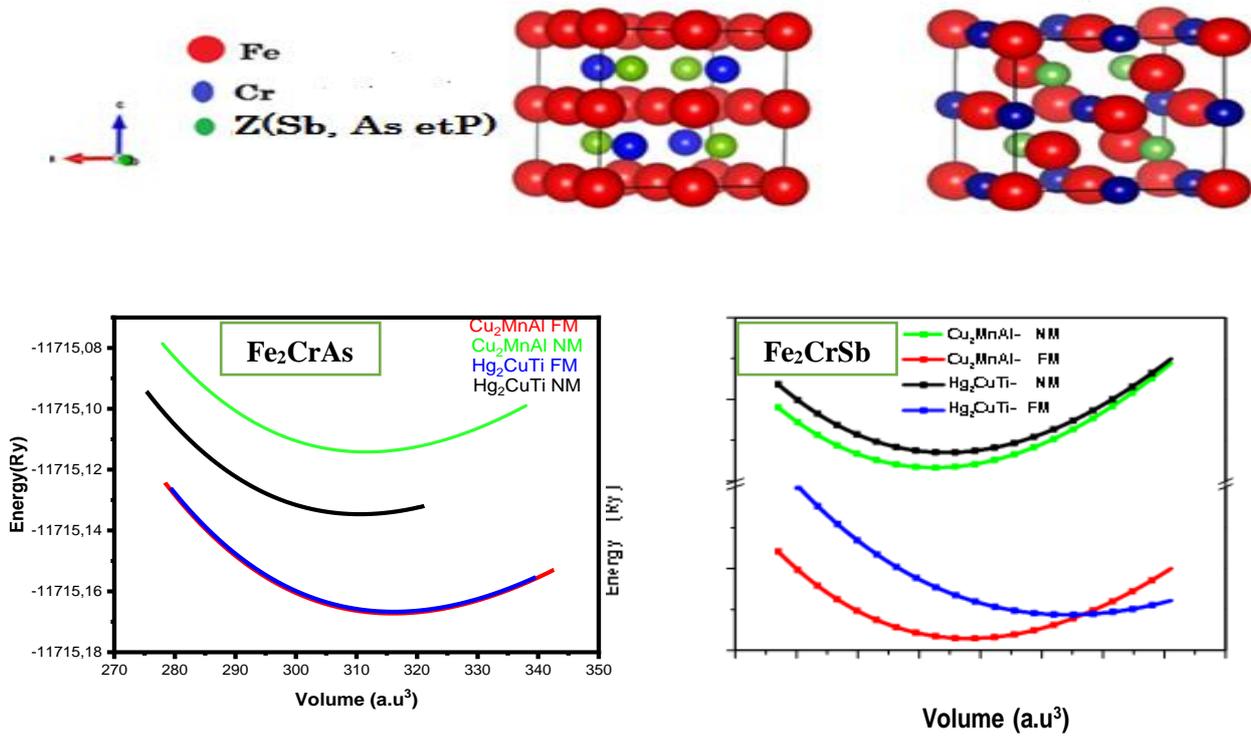
$B$  : Le module de compression permettant la détermination de la rigidité du cristal, c'est à dire l'énergie nécessaire pour provoquer une déformation de celui-ci. Il est exprimé au zéro absolu par la formule suivante :

$$B = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (\text{III.2})$$

Où  $P$  représente la pression, elle est donné par :  $P = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$  (III.3)

En remplaçant l'équation (III.2) dans l'équation (III.3), on obtient :  $B = V \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)$  (III.4)

Les calculs ont été effectués pour les phases magnétiques (ferromagnétiques (FM) et non magnétiques (NM)) dans les structures de type  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  et  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ . Ces deux types sont représentés dans la figure (III. 1). Le calcul de la variation de l'énergie totale en fonction du volume en employant l'approche GGA-PBE est représenté dans la figure (III. 1) pour les deux structures :  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  et  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  et dans les deux phases : ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM). D'après la figure (III. 1), il est clair que la configuration FM de la structure  $L_{21}$  de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  est plus stable que la structure de type  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  en raison de son énergie totale inférieure. Elle est considérée comme l'état fondamental stable de  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$  et  $\text{Fe}_2\text{CrAs}$ . Les constantes de réseau à l'équilibre calculées  $a_0$ , le module apparent  $B$ , sa dérivée sous pression  $B'$  et l'énergie totale pour la série  $\text{Fe}_2\text{CrZ}$  ( $Z=\text{Sb}, \text{As}$ ) sont regroupés dans le tableau (III.1). Le paramètre de réseau correspondant à l'état d'équilibre pour les deux matériaux est égal à  $5.9644^\circ \text{A}$  et  $5.7225^\circ \text{A}$  respectivement. Il est à noter que les valeurs de la constante de réseau sont en bon accord avec ceux trouvés par Chen et al et Aly et al avec une différence de moins de 1%.



**Figure III.1.** Structure cristalline de l'alliage de Heusler  $Fe_2CrZ$  (Sb, As) : (a) Structures de type  $Cu_2AlMn$ ; (b) de type  $Hg_2CuTi$  et (c) Variation de l'énergie totale en fonction du volume de ces matériaux dans les deux phases structurales pour les deux phases ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) en utilisant l'approximation GGA-PBE.

**Tableau III.1 :** Valeurs calculées du paramètre de réseau ( $a_0$ ), module de masse  $B$  (GPa), sa dérivée sous pression  $B_0$  et énergie totale  $E_0$  pour la série  $Fe_2CrZ$  (Sb, As).

Alliage	Type	Approximation	Phase	$a_0$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$	$E_0$ (Ry)
$Fe_2CrSb$	$Cu_2MnAl$	Notre calcul GGA-PBE	FM	5.9644	196.3691	4.6894	-20160.2173
			NM	5.9331	210.3136	3.7704	-20160.1568
		Autre calcul	(CASTEP) <sup>[7]</sup>	5.9400	-	-	-
			(FLPO) <sup>[8]</sup>	5.9500	-	-	-
	$Hg_2CuTi$	Notre calcul GGA-PBE	FM	6.0526	145.9158	4.0175	-20160.2115
			NM	5.9438	206.7968	3.5250	-20160.1531
$Fe_2CrAs$	$Cu_2MnAl$	Notre calcul GGA-PBE	FM	5.7225	220.1559	4.7046	-11715.1667
			NM	6.0262	241.5534	4.9862	-11715.0786
		Autre calcul	(CASTEP) <sup>[7]</sup>	5.670	-	-	-
			FLPO <sup>[8]</sup>	5.950	-	-	-
	$Hg_2CuTi$	Notre calcul GGA-PBE	FM	6.0937	202.1922	4.9862	-11715.1259
			NM	6.0887	224.8914	4.2638	-11715.0942

D'après ce tableau III.1, la méthode FP-LAPW montre que les différences d'énergie globales résultantes  $E_{NM}-E_{FM}$  sont positives pour les composés  $Fe_2CrSb$  et  $Fe_2CrAs$  (60.48 et 619.49 mRy), ce qui confirme que nos matériaux sont stables dans la configuration FM de la structure  $L2_1$  de type  $Cu_2MnAl$ .

### III.2.1.2 Stabilité des Matériaux

#### A- Stabilité structurale

La mesure de la force de liaison entre les atomes constitutifs d'une structure solide est confirmée par l'énergie de cohésion; sa valeur positive indique la stabilité du matériau [21]. En calculant l'énergie cohésive, nous pouvons à nouveau vérifier la stabilité structurale du composé. L'énergie cohésive d'un composé  $X_2YZ$  est définie comme suit :

$$E_{coh}^{X_2YZ} = E_{tot}^{X_2YZ} - (2 \times E_{atom}^X + E_{atom}^Y + E_{atom}^Z) \quad (III.6)$$

Ici  $E_{tot}^{X_2YZ}$  est l'énergie atomique du cristal proposé et  $E_{atom}^{X/Y/Z}$  est l'énergie des atomes X, Y et Z dans leurs configurations fondamentales. En remplaçant X et Y par Fe et Cr, respectivement, dans l'équation précédente, on obtient :

$$E_{coh}^{Fe_2CrZ} = E_{tot}^{Fe_2CrZ} - (2 \times E_{atom}^{Fe} + E_{atom}^{Cr} + E_{atom}^Z) \quad (III.7)$$

En remplaçant Z par Sb et As, on aura les résultats indiqués dans le tableau ci-dessous. Ces énergies sont calculées en utilisant l'approximation GGA-PBE. Les valeurs négatives de l'énergie de cohésion pour les deux composés confirment leurs stabilités structurales.

**Tableau III.2 :** Valeurs calculées des énergies de formation et de cohésion pour la série  $Fe_2CrZ$  (Z=Sb et As).

Matériau	$E_{tot}^{Fe_2CrZ}$	$E_{coh}^{Fe_2CrZ}$	$E_f^{Fe_2CrZ}$
$Fe_2CrSb$	-20160.217306	-1.559	-0.014
$Fe_2CrAs$	-11715.166701	-1.787	-0.116

#### B- Stabilité thermodynamique

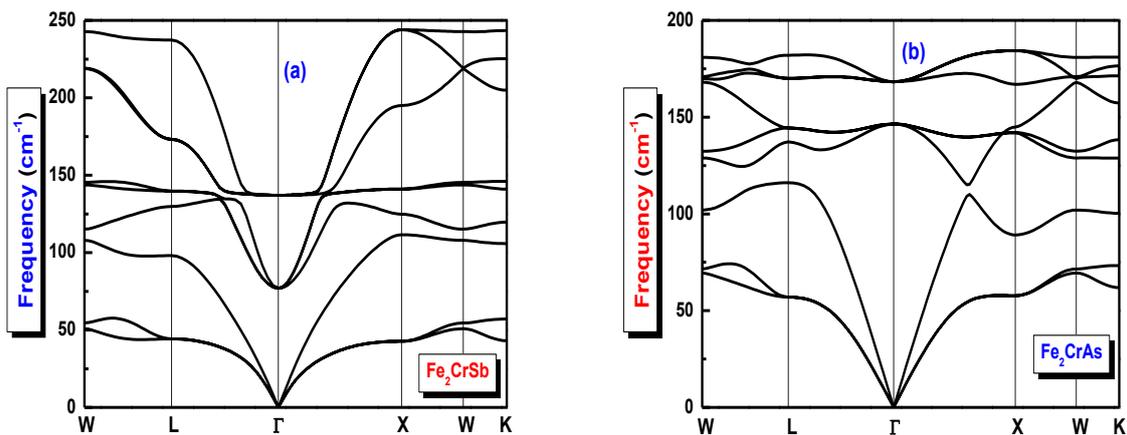
Pour déterminer la stabilité thermodynamique et estimer la possibilité de synthétiser ces solides, nous avons calculé l'énergie de formation  $\Delta H_f$  par atome à température nulle pour chacun d'eux. Celle-ci désigne la différence entre l'énergie du cristal et la somme des énergies de leurs éléments constitutifs dans leur état standard (on dit qu'un matériau se trouve dans l'état standard quand il est pur, sans aucun additif et dans son état physique le plus stable). On aura ces enthalpies de formation en appliquant l'équation suivante [22] :

$$\Delta H_f = E_f^{Fe2CrZ} = E_{tot}^{Fe2CrZ} - (2 * E_{Fe}^{bulk} + E_{Cr}^{bulk} + E_Z^{bulk}) \quad (III.5)$$

On observe que les énergies, citées dans le tableau précédent, présentent des valeurs négatives pour les deux alliages examinés à savoir : -0.014 Ry et -0.116 Ry, ce qui signifie que les deux matériaux sont stable et peuvent être synthétisés expérimentalement [23].

### C- Stabilité dynamique

Pour pouvoir examiner la stabilité dynamique de nos composés, nous avons déterminé les courbes de dispersion des phonons des alliages Fe<sub>2</sub>CrSb et Fe<sub>2</sub>CrAs. Les calculs de dispersion des phonons ont été réalisés au moyen du code Quantum Espresso Package basé sur un ensemble de base d'ondes planes et pseudopotentiels ultrasoft. L'énergie d'échange et de corrélation est configurée en appliquant l'approximation PBE-GGA. La stabilité dynamique de nos matériaux étudiés est vérifiée par la méthode de perturbation fonctionnelle de la densité [24], qui est utilisée pour étudier la dynamique des vibrations du réseau en termes de modes de fréquence des phonons. Les fréquences des phonons sont traitées comme une dérivée de second ordre de l'énergie totale par rapport aux translations atomiques. Nous avons utilisé le Quantum Espresso Package [25] au moyen d'un ensemble de base d'ondes planes et pseudo-potentiel ultrasoft. L'énergie d'échange et de corrélation est paramétrée au moyen de l'approximation du gradient généralisé PBE-GGA afin d'évaluer ces propriétés. La figure (III.2) représente la courbe de dispersion des phonons et les modes phononiques stables uniquement sont trouvés à partir des fréquences positives. Puisque les deux alliages Fe<sub>2</sub>CrSb et Fe<sub>2</sub>CrAs possèdent quatre atomes dans une structure FCC, nous pouvons voir 12 modes vibrationnels distincts à n'importe quel point. Les 12 modes vibrationnels constituent 3 modes acoustiques et 9 modes optiques.



**Figure III.2.** Structure de bande phononique calculée des alliages de Heusler complet Fe<sub>2</sub>CrSb et Fe<sub>2</sub>CrAs dans la structure stable de type Cu<sub>2</sub>AlMn.

### III.2.2 PROPRIETES MECANIQUES

On appelle élasticité d'un solide son aptitude à retrouver sa forme initiale suite à la disparition des contraintes mécaniques externes exercées. Celle-ci permet de relier les déformations aux contraintes appliquées. Les contraintes sont décrites par des tenseurs qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent. Il est nécessaire que ces déformations soient réversibles et par conséquent proportionnellement linéaires aux forces exercées [26]. Par ailleurs, il est primordial d'étudier les caractéristiques mécaniques des solides, car ces dernières rendent possible l'expression d'une relation entre le comportement mécanique et dynamique des cristaux, et fournissent des connaissances précieuses sur la nature des forces qui interviennent dans les matériaux. Le comportement élastique des solides dépend de la rigidité de la liaison atomique. À titre d'exemple, si on sait quel type de liaison existe dans un solide quelconque, il est possible de prévoir quelques aspects de son comportement mécanique, tel que le module d'élasticité. En revanche, nous pouvons exploiter les données relatives aux propriétés élastiques pour déterminer le type de liaison atomique. En soumettant un solide à une sollicitation, ce dernier se déforme en modifiant les paramètres qui le caractérisent, on parle alors de déformations homogènes du solide. Au voisinage de l'équilibre, le développement quadratique de l'énergie conduit à établir une relation linéaire entre la contrainte et la déformation : c'est la loi de Hooke. Cette relation est déterminée au moyen des constantes élastiques [27]. Ces constantes élastiques servent aussi à décrire la stabilité mécanique des matériaux par rapport aux déformations. Effectivement, afin que le point d'équilibre puisse être un point d'équilibre stable, la forme quadratique de l'énergie a besoin d'être positive, et ceci exige des conditions sur les constantes élastiques [28]. La connaissance des constantes élastiques permet de prévoir la réaction d'un matériau face à la contrainte appliquée. On peut également comprendre différents processus à l'état solide, par exemple, le facteur anisotropique, les caractéristiques de liaison dans le plan atomique adjacent et la stabilité structurale.

#### III.2.2.1 Rappel sur l'élasticité et constantes élastiques

Dans le but de confirmer la stabilité de nos alliages, on a étudié leurs caractéristiques mécaniques qui nous apportent des renseignements sur leur rigidité et leur anisotropie. Grâce à leur symétrie extrême, dans les matériaux à symétrie cubique, nous n'avons besoin que de trois modules d'élasticité indépendants, soit :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . Ces constantes donnent la possibilité de connaître les caractéristiques mécaniques des composés étudiés. Pour obtenir la différence entre les modules élastiques  $C_{11}$  et  $C_{12}$ , un tenseur de contraintes tétraogonales est appliqué [29, 30] qui transforme les vecteurs de réseau  $R$  et  $R'$  :

$$\vec{R} = \varepsilon \vec{R}' \quad (\text{III.8})$$

Et le tenseur des contraintes est représenté en fonction du coefficient de déformation tétragonale  $\delta$  par :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2 / (1 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{III.9})$$

Avec  $\delta$ , la contrainte exercée.

L'application de cette contrainte affecte l'énergie totale :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V\delta^2 + 0[\delta^4] \quad (\text{III.10})$$

$$E(\delta) = b\delta^2 + E(0) \quad (\text{III.11})$$

Sachant que  $E(0)$  correspond à l'énergie du système dans l'état initial (sans contrainte) et que  $V$  représente le volume de la cellule unitaire. Selon la courbe, on obtient l'expression suivante :

$$C_{11} - C_{12} = \frac{b}{V_0} \quad (\text{III.12})$$

Où  $b$  est le coefficient de la pente du graphe  $E(\delta) = f(\delta^2)$  et  $V_0$  est le volume conservé de la maille élémentaire.

D'autre part, le module de compression  $B$ , ( $B$  est aussi appelé module de rigidité à la compression), est une combinaison linéaire de  $C_{11}$  et  $C_{12}$ . Pour un cristal cubique isotrope, s'exprime en tant que fonction de  $C_{11}$  et  $C_{12}$  [31] par la formule suivante :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III.13})$$

Cette formule pour le module de compressibilité est uniquement applicable aux cristaux cubiques [32].

En ce qui concerne la constante  $C_{44}$ , on emploie un tenseur de contraintes monoclinique à volume conservé fourni par la relation ci-dessous :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & \delta/2 & 0 \\ \delta/2 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2 / (4 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{III.14})$$

La version finale de ce tenseur diagonal est représentée comme suit :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & -\delta/2 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(4 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{III.15})$$

L'énergie globale est la suivante :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44}V\delta^2 + 0[\delta^4] \quad (\text{III.16})$$

On obtient donc :

$$E(\delta) = E(0) + b\delta^2 \quad (\text{III.17})$$

Par une combinaison des équations (III.11) et (III.12), la constante élastique  $C_{44}$  est aisément obtenue grâce à la formule suivante :

$$C_{44} = \frac{2b}{V_0} \quad (\text{III.18})$$

Nous avons calculé ces constantes pour les deux alliages  $\text{Fe}_2\text{CrZ}$  ( $Z=\text{Sb}, \text{As}$ ) dans le cadre de GGA-PBE à la pression ambiante. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (III. 3).

La stabilité mécanique d'un matériau exige que les trois constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  obéissent aux conditions de Born suivantes [33, 34] :

$$C_{11} - C_{12} > 0; C_{11} > 0; C_{44} > 0; C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (\text{III.19})$$

Ainsi que le module de compression  $B$  doit répondre à la condition suivante:

$$C_{12} < B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) < C_{11} \quad (\text{III.20})$$

Les calculs sont assurés par la méthode FP-LAPW développée conformément à la méthode implémentée dans le code WIEN2k. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.3.

D'après les résultats obtenus, les conditions de stabilité sont vérifiées pour les deux matériaux, ce qui confirme qu'ils sont mécaniquement stables.

**Tableau III.3.** Constantes élastiques  $C_{ij}$  et module de compressibilité  $B$  des alliages de Heusler  $\text{Fe}_2\text{CrZ}$  ( $Z = \text{Sb}, \text{As}$ ).

	$\text{Fe}_2\text{CrSb}$	$\text{Fe}_2\text{CrAs}$
$C_{11}$ (GPa)	334.46	432.366
$C_{12}$ (GPa)	188.7	114.313
$C_{44}$ (GPa)	187.74	105.342
$B$ (GPa)	237.33	220.030

Les modules d'élasticité  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  des alliages examinés, reportés dans le tableau (III.3), nous renseignent sur la résistance à la compression et à la déformation le long d'un axe ainsi que sur les forces qui agissent dans ces composés. On constate que les deux matériaux possèdent des valeurs de constants élastiques assez grands. La valeur très élevée de  $C_{11}$  justifie la haute résistance à la compression le long de l'axe principal pour nos deux solides. La valeur de  $C_{44}$  correspond à peu près à 56% et 11% de celles de  $C_{11}$  des alliages  $Fe_2CrSb$  et  $Fe_2CrAs$  soulignant leur résistance élevée à la déformation par rapport à celle de la compression unidirectionnelle. Premièrement, en comparant à la fois les valeurs de  $B$  résultant de l'ajustement de l'équation d'état EOS (tableau (III.3)) à celles obtenues grâce aux constantes élastiques, on découvre qu'elles concordent idéalement pour les deux composés. En effet, les différences relatives qui existent entre les valeurs de  $B$  établies à partir des  $C_{ij}$  et celles répertoriées grâce aux équations d'état  $E(V)$  sont de l'ordre de 27.01 et 0.0009 GPa, respectivement pour  $Fe_2CrSb$  et  $Fe_2CrAs$ . Cette concordance permet de conclure à la précision et à la fiabilité de nos calculs courants. Selon le tableau (III.3), nous observons que toutes les valeurs des constantes élastiques  $C_{ij}$  déterminées pour les différents solides  $Fe_2CrZ$  ( $Z=Sb, As$ ) confirment tous les critères classiques de stabilité mécanique, mentionnés ci-dessus, incluant la condition :  $C_{12} < C_{11}$ . Il est clair d'après les résultats que la condition :  $C_{12} < B < C_{11}$  est vérifiée, ce qui traduit la stabilité de nos alliages de Heusler dans la structure  $L2_1$  vis-à-vis de la déformation élastique.

### III.2.2.2 Grandeurs mécaniques

A l'aide des modules d'élasticités  $C_{ij}$  dans les approches de Voigt, l'approches de Reuss et l'approches de Hill [35-37], on peut calculer les grandeurs mécaniques suivantes :

#### a- Pression de Cauchy ( $C_{12} - C_{44}$ )

La différence entre les deux constantes élastiques  $C_{12}$  et  $C_{44}$  est appelée pression de Cauchy. Elle est considérée comme un indice de ductilité [38, 39]. Dans le cas où cette pression est positive, cela signifie que le matériau est ductile, alors qu'il est fragile dans le cas contraire.

#### b- Module de cisaillement ( $G$ )

Dans le domaine de la résistance des matériaux, le module de cisaillement ( $G$ ), également connu sous le nom de module de glissement, module de Coulomb ou second coefficient de Lamé, est une grandeur physique spécifique à chaque matériau et sert à décrire les déformations provoquées sous l'effet des forces de cisaillement. Il est lié à la flexion des liaisons et la nature des liaisons atomiques, il varie selon la nature de ces liaisons et diminue avec l'ionocité. Il est exprimé par la formule suivante :

$$G = \frac{G_R + G_V}{2} \quad (III.21)$$

Tel que  $G_V$  et  $G_R$  sont le module de cisaillement de Voigt et le module de cisaillement de Reuss respectivement. Ils sont donnés par les expressions suivantes :

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (\text{III.22})$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{III.23})$$

### c- Indice de ductilité de Pugh ( $B/G$ )

En 1954 S.F.Pugh [40] a établi le rapport entre le module de compressibilité et le module de cisaillement de la phase polycristalline ( $B/G$ ). Donc, grâce à une telle prétention, une valeur faible se combine avec la fragilité, tandis qu'une forte valeur se rattache à la ductilité des matériaux. Le point critique qui distingue les composés ductiles des composés fragiles est estimé à près de 1.75.

### d- Module de Young ( $E$ )

Le physicien britannique Thomas Young (1773-1829) avait constaté que le quotient entre la contrainte de traction imposée à un matériau et la déformation produite (un allongement correspondant) par une expérience de traction ou de compression uni-axiale, est constant, à condition que la déformation reste faible et que la limite d'élasticité du matériau n'est pas atteinte. Ce rapport désigne une grandeur mécanique extrêmement intéressante pour les sociétés industrielles et les utilisations technologiques, appelée le module de Young ( $E$ ). Il est présenté par la relation suivante :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{III.24})$$

Ce dernier constitue un indicateur souvent consacré à la détermination de la rigidité d'un matériau. Un matériau ayant un module de Young très important est considéré comme rigide, par exemple l'acier, l'iridium, le diamant, constituent des composés très rigides. Sinon, le matériau est considéré comme mou. Les matériaux plastiques, les matériaux organiques et les mousses font souvent preuve d'une faible rigidité et sont appelés matériaux mous, élastiques ou flexibles.

### e- Coefficient de Poisson ( $\nu$ )

Le coefficient de Poisson, décrit comme le rapport entre la déformation transversale et la déformation longitudinale, indique l'état de stabilité face à la contrainte de cisaillement et donne des indices sur la nature des forces de liaison entre les atomes constitutifs. La formule qui définit cette grandeur est donnée par :

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{III.25})$$

D'après la règle de Frantsevich [41], si le coefficient de Poisson est supérieur à 0.26, le matériau est dit ductile, sinon le matériau est dit fragile. Le coefficient de Poisson  $\nu$  est aussi couramment utilisé pour refléter la stabilité d'un cristal contre le cisaillement, généralement compris entre -1 et 0.5. Plus le coefficient de Poisson  $\nu$  est élevé, plus le matériau présente une bonne plasticité. La valeur de ce paramètre permet aussi de découvrir les types de liaison dans un composé solide, le coefficient de Poisson  $\nu$  pour les matériaux covalents est inférieur à 0.1 mais pour les matériaux ioniques il est supérieur ou égal à 0.25 [42].

#### f- Facteur d'anisotropie de Zener ( $A$ )

On appelle milieu isotrope tout milieu ayant des caractéristiques inchangées indépendamment de la direction d'observation. À titre d'exemple, les liquides ou les solides amorphes sont (statistiquement) isotropes tandis que les cristaux, qui ont une structure ordonnée et dépendent donc de la direction, présentent une anisotropie. La notion d'isotropie traduit l'invariance des propriétés physiques d'un milieu par rapport à la direction. Son opposé est l'anisotropie, qui correspond à la dépendance à l'orientation des modules d'élasticité ou des vitesses sonores. Il s'agit d'une mesure importante qui offre de nombreuses données sur les défauts structurels apparaissant lors de la croissance des cristaux, comme la formation éventuelle de microfissures. Une bonne description de l'anisotropie élastique dans les cristaux entraîne des conséquences importantes pour le domaine de l'ingénierie. Les scientifiques se servent de la notion d'anisotropie afin de découvrir les caractéristiques des matériaux qui sont liées à la direction. Le paramètre qui révèle le comportement anisotrope des composés est appelé le facteur d'anisotropie ( $A$ ). Il constitue un critère important qui fournit une mesure approfondie de l'élasticité du cristal. Lorsque le matériau est complètement isotrope, ( $A$ ) vaut "1", tandis que chaque valeur différente à cette valeur signifie que celui-ci est anisotrope. L'anisotropie élastique du  $\text{Fe}_2\text{CrZ}$  ( $Z = \text{Sb, As}$ ) a été mesurée en déterminant leur facteur d'anisotropie ( $A$ ) au moyen de l'expression suivante :

$$A = \frac{2C_{44}}{(C_{11}-C_{12})} \quad (\text{III.26})$$

Puisque la valeur de la pression de Cauchy ( $C_{12} - C_{44}$ ) indiquée dans le tableau ci-dessous pour le  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$  est positive et celle du  $\text{Fe}_2\text{CrAs}$  est négative, on déduit que le premier composé examiné est ductile alors que le deuxième est fragile.

**Tableau III.4** Pression de Cauchy ( $C_{12} - C_{44}$ ), module de cisaillement ( $G$ ), module de Young ( $E$ ), facteur d'anisotropie ( $A$ ) et coefficient de Poisson ( $\nu$ ) des alliages  $Fe_2CrZ$  ( $Z = Sb, As$ ).

	$Fe_2CrSb$	$Fe_2CrAs$
$C_{12} - C_{44}$	0.960	-8.97
$G_V$ (GPa)	141.796	128.815
$G_R$ (GPa)	115.149	125.787
$G$ (GPa)	128.45	127.301
$B/G$	1.85	1.72
$E$ (GPa)	326.45	320.229
$A$	2.58	0.662
$\nu$	0.27	0.258

Les deux alliages  $Fe_2CrAs$  et  $Fe_2CrSb$  offrent des valeurs très importantes de ( $G$ ) égale à 128.45 GPa et 127.301 GPa respectivement, ce qui indique qu'ils sont à peine déformés. Il est à noter que les valeurs du module de cisaillement  $G$  sont plus faibles que celles de  $B$  pour les deux matériaux analysés, on peut donc en conclure qu'ils sont plus résistants à la compression volumique qu'au cisaillement. Suite aux nos résultats obtenus sur le rapport ( $B/G$ ) pour les deux alliages étudiés (1.85 et 1.72 respectivement), il est possible de conclure que le  $Fe_2CrSb$  est considérés comme un matériau ductile tandis que le  $Fe_2CrAs$  est un matériau fragile. Il ressort du tableau III.4 que la plus grande valeur des modules ( $E$ ) est obtenue pour l'alliage  $Fe_2CrSb$ . Souvenons-nous qu'un matériau possédant un module d'élasticité important va subir une déformation moins importante. En conséquence, l'alliage  $Fe_2CrSb$  représente le matériau le plus rigide et de ce fait la structure la plus rigide de notre série des composés de Heusler examinés et il subit une plus faible déformation. Les valeurs déterminées des coefficients de Poisson de nos alliages  $Fe_2CrSb$  et  $Fe_2CrAs$  sont : 0.27 et 0.258 respectivement qui sont supérieur à 0.25 ce qui indique que les deux composés présente une bonne plasticité et confirme leur nature ionique. Puisque la première valeur est supérieure à 0.26 et la deuxième valeur est inférieur, on peut conclure d'après la règle de Frantsevich que le premier solide ( $Fe_2CrSb$ ) est ductile alors que le deuxième ( $Fe_2CrAs$ ) est fragile. Selon les résultats présentés ci-dessus, on remarque que les valeurs du coefficient d'anisotropie ( $A$ ) pour les deux matériaux sont différent de l'unité ( $A=2.58$  et 0.662 pour  $Fe_2CrSb$  et  $Fe_2CrAs$  respectivement), ce qui implique que l'élasticité dans ce cas est anisotrope. Puisque la valeur de ce coefficient est plus grande que 1 pour le  $Fe_2CrSb$ , On peut dire que ce dernier est caractérisé par une importante anisotropie élastique et a une faible probabilité de développer des microfissures ou des défauts structuraux pendant son processus de croissance.

### • Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et température de Debye ( $\theta_D$ )

Afin de bien comprendre l'effet des vibrations des atomes dans les matériaux, il est également très important de connaître les propriétés thermiques de ces derniers en exploitant l'un des principaux facteurs, à savoir la température de Debye  $\theta_D$ . Il s'agit d'un critère physique élémentaire fortement lié à beaucoup de grandeurs physiques, notamment la chaleur spécifique et la température de fusion. La température de Debye correspond à une température au-dessus de laquelle un cristal présente un comportement classique, c'est-à-dire au-delà de laquelle les vibrations thermiques sont devenues plus significatives que les effets quantiques. De manière générale, une grande valeur de  $\theta_D$  implique une forte conductivité thermique et une haute température de fusion associée. A faible température, l'excitation vibratoire ne découle que des modes acoustiques, de ce fait, la température de Debye déterminée grâce aux constantes élastiques est conforme à celle déterminée au moyen de mesures de la chaleur spécifique. Un des procédés standards servant à déterminer la température de Debye ( $\theta_D$ ) des matériaux solides est celui des constantes élastiques. Une fois que l'on a déterminé le module de cisaillement  $G$  et le module de compressibilité, on peut facilement déduire la vitesse longitudinale du son ( $v_l$ ), la vitesse transversale du son ( $v_t$ ) et la vitesse moyenne (la vitesse moyenne du son) de la propagation de l'onde élastique ( $v_m$ ). Ces quantités sont fournies directement par les formules de Navier [43, 44] mentionnées ci-après :

$$v_l = \left( \frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{III.27})$$

$$v_t = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{III.28})$$

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{III.29})$$

Ou la densité du composé donnée par :  $\rho = \frac{Z \cdot M}{N_a \cdot V_a}$  (III.30)

$Z$ ,  $M$ ,  $N_a$  et  $V_a$  étant définis comme suit :

- $Z$  : est le nombre d'atomes par maille ;
- $M$  : est la masse molaire de l'alliage ;
- $N_a$  : est le nombre d'Avogadro ;
- $V_a$  : est le volume atomique.

La température de Debye ( $\theta_D$ ) peut être évaluée à l'aide de l'expression qui suit [45] :

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left[ \frac{3N_a \rho}{4\pi M} \right]^{1/3} \cdot v_m \quad (\text{III.31})$$

- $h$  : La constante de Planck ;
- $N_a$  : La constante d'Avogadro ;
- $K_B$  : La constante de Boltzmann.

La température de Debye et les vitesses du son acquises ainsi que la densité de nos solides figurent dans le tableau III.5 ci-dessous.

**Tableau III.5** : Masse volumique ( $\rho$ ), vitesses longitudinale ( $v_l$ ), transversale ( $v_t$ ), vitesse moyenne ( $v_m$ ) du son et température de Debye ( $\theta_D$ ) de la série des composé  $Fe_2CrZ$  ( $Z=Sb, As$ ), obtenu par l'utilisation de l'approche GGA-PBE à l'état fondamental stable de symétrie (Fm-3m, No.225).

	$\rho$ (Kg/m <sup>3</sup> )	$v_l$ (m.s <sup>-1</sup> )	$v_t$ (m.s <sup>-1</sup> )	$v_m$ (m.s <sup>-1</sup> )	$\theta_D$
Fe <sub>2</sub> CrSb	8938.236	6761.25	3790.93	4219.09	496.34
Fe <sub>2</sub> CrAs	8461.901	6754.54	3832.69	4261.34	558.75

Il ressort clairement de la formule (III.31) que toute décroissance de la valeur de  $v_m$  provoque un affaiblissement de la température de Debye. Selon les résultats des calculs représentés dans le tableau III.5,  $\theta_D = 496.34$  K pour l'alliage Fe<sub>2</sub>CrSb et 558.375 K pour l'alliage Fe<sub>2</sub>CrAs. Ces deux valeurs considérables confirment que les deux matériaux possèdent des conductivités thermiques élevées.

• **Vitesses d'ondes élastiques**

Au moyen des modules d'élasticité anisotropes  $C_{ijkl}$ , il est possible de déterminer les vitesses d'ondes élastiques correspondant à nos matériaux examinés le long des directions principales [100], [110] et [111] de la maille cristalline. Ces ondes peuvent être fournies en résolvant l'équation de Christoffel [46] suivante :

$$(C_{ijkl} \cdot n_j \cdot n_k - \rho \cdot v \cdot \delta_{ij})u_i = 0 \tag{III.32}$$

- $C_{ijkl}$  représente le tenseur des paramètres d'élasticité ;
- $n$  correspond à la direction de propagation de l'onde ;
- $\rho$  désigne la densité du matériau ;
- $u$  est la polarisation de l'onde ;
- $v$  constitue la vitesse de l'onde ;

Les solutions de cette équation se présentent sous deux formes : une vitesse longitudinale avec la polarisation parallèle à la direction de propagation ( $v_l$ ) et deux vitesses transversales ( $v_{t1}$  et  $v_{t2}$ ) avec la polarisation perpendiculaire à  $n$ . Dans le cas d'un système cubique, les vitesses des ondes se

propageant selon les directions principales [100], [110] et [111] sont définies à travers les expressions ci-après :

- Suivant [100]  $v_l^{100} = \left(\frac{C_{11}}{\rho}\right)^{1/2}$   $v_t^{100} = \left(\frac{C_{44}}{\rho}\right)^{1/2}$
- Suivant [110]  $v_l^{110} = \left(\frac{C_{11}+C_{12}+2C_{44}}{2\rho}\right)^{1/2}$   $v_{t1}^{110} = \left(\frac{C_{44}}{\rho}\right)^{1/2}$   $v_{t2}^{110} = \left(\frac{C_{11}-C_{12}}{2\rho}\right)^{1/2}$
- Suivant [111]  $v_l^{111} = \left(\frac{C_{11}+2C_{12}+4C_{44}}{3\rho}\right)^{1/2}$   $v_t^{111} = \left(\frac{C_{11}-C_{12}+C_{44}}{3\rho}\right)^{1/2}$

Les résultats obtenus concernant les vitesses d'ondes élastiques anisotropes pour nos alliages de Heusler complet étudiés à P = 0 GPa apparaissent dans le tableau III.5. Il est possible de noter à travers ce dernier que les ondes élastiques longitudinales se propagent plus vite le long de la direction [111] et que les ondes transversales sont plus lentes le long de la direction [110] pour chacun des deux solides : Fe<sub>2</sub>CrSb et Fe<sub>2</sub>CrAs. Il convient de mentionner qu'il n'existe pas de mesures expérimentales ni théoriques dans la littérature pour ces deux composés afin de comparer les vitesses d'ondes élastiques à nos valeurs déterminées.

**Tableau III.6:** Vitesses d'ondes élastiques anisotropes (en m.s<sup>-1</sup>) le long de diverses directions de propagation pour la série Fe<sub>2</sub>CrZ (Z=Sb, As) établies à l'aide de l'approche GGA-PBE.

	$v_l^{100}$	$v_t^{100}$	$v_l^{110}$	$v_{t1}^{110}$	$v_{t2}^{110}$	$v_l^{111}$	$v_t^{111}$
Fe <sub>2</sub> CrSb	6117.46	4583.08	7090.18	4583.08	2855.51	7386.09	3526.68
Fe <sub>2</sub> CrAs	7148.11	3528.31	6689.64	3528.31	4335.1	6529.67	4083.92

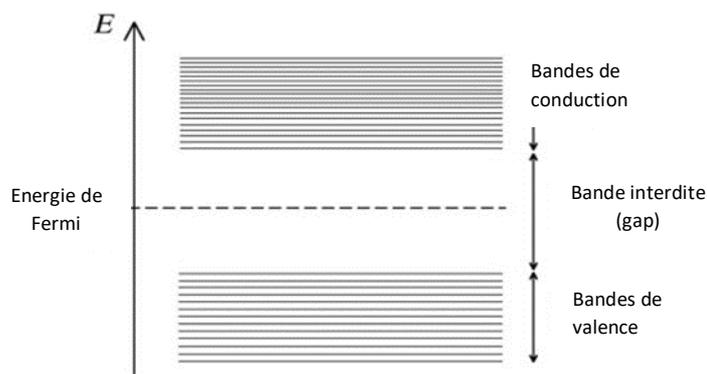
### III.2.3 PROPRIETES ELECTRONIQUES

La théorie de l'état électronique offre une parfaite interprétation des caractéristiques chimiques et physiques des matériaux à l'état solide. L'importance de l'analyse des structures électroniques d'un matériau tient au fait qu'elles nous aident à examiner et à connaître son caractère isolant, conducteur, semi-conducteur ou semi-métallique de même que la nature précise des liaisons existant entre les atomes qui composent le matériau et la distribution des électrons dans les bandes de valence et de conduction, sans oublier la valeur du gap. Ce type d'analyse offre une bonne connaissance des diverses caractéristiques des matériaux à l'échelle macroscopique. La majorité des diverses propriétés de ces derniers dépendent de leurs propriétés électroniques. Afin de déterminer la structure électronique d'un solide, nous disposons d'outils complémentaires que sont la structure de bande et la densité d'états électroniques (DOS). Dans le cas des systèmes magnétiques, on emploie de manière indépendante le

principe des électrons de spin majoritaire et de spin minoritaire pour l'étude de la structure de bande et la densité d'états. Au cours de cette section, nous avons étudié les propriétés électroniques des alliages de Heusler complet du genre  $\text{Fe}_2\text{CrZ}$  (avec  $Z = \text{Sb}, \text{As}$ ) à l'état d'équilibre avec le paramètre de maille optimisé de la structure de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  la plus stable. Cette étude est effectuée au moyen de l'approximation GGA-PBE ainsi que de l'approximation TB-mBJ. Celle-ci sert à perfectionner le gap d'énergie et à aboutir à des performances très proches de l'expérience.

### III.2.3.1 Structure de bande

Un corps solide constitue un réseau extrêmement compliqué comprenant de très nombreux atomes et électrons. Un atome possède de nombreux niveaux d'énergie séparés, un électron attaché à celui-ci se situe obligatoirement sur l'un de ces niveaux. Or, au sein d'une structure cristalline, les niveaux d'énergie des différents atomes se rejoignent dans la structure globale du cristal et constituent des bandes d'énergie. Celles-ci sont nommées bandes d'énergie "autorisées" qui sont séparées par des zones "interdites". (voir la figure III.3)



**Figure III.3.** Représentation des bandes de conduction, bande interdite, le niveau de Fermi ainsi que les bandes de valence.

Les niveaux et les bandes d'énergie sont figurés dans un diagramme vertical, par ordre ascendant d'énergie. Les bandes de valence étant les plus hautes, elles se séparent de celles de conduction via une zone interdite appelée gap énergétique. Le niveau de Fermi désigne la "ligne de séparation", au-delà de laquelle les niveaux d'énergie ont tendance à être vides et au-dessous de laquelle les niveaux d'énergie ont tendance à être occupés. Cette ligne sert à caractériser les comportements de conduction d'un matériau. Selon la largeur des bandes et la position du niveau de Fermi, on aura un métal, un semi-conducteur ou bien un isolant [47]. Dans le présent paragraphe, nous avons décrit les propriétés électroniques de la série  $\text{Fe}_2\text{CrZ}$  ( $Z=\text{Sb}, \text{As}$ ) en déterminant la structure de bande de chaque solide. La figure (III.5) obtenue respectivement par les méthodes GGA-PBE et TB-mBJ illustre les structures de bandes électroniques de cette série de matériaux suivant les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin correspondant à l'état fondamental.

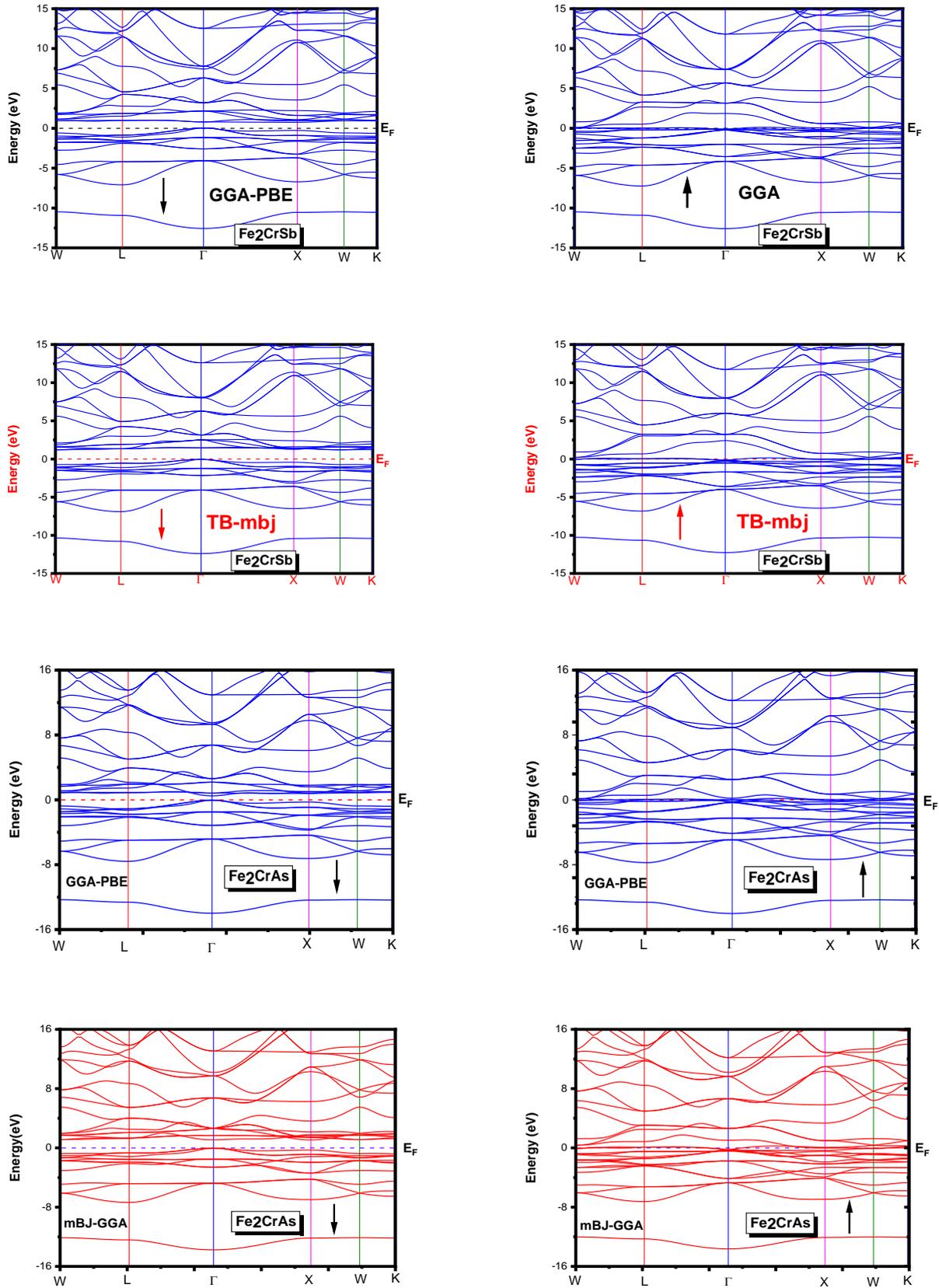


Figure III.4. Structure de bande de la série  $Fe_2CrZ$  ( $Z=Sb, As$ ) pour les deux cas des spins (majoritaires et minoritaires) avec les approximations GGA-PBE et TB-mBJ.

Il apparaît clairement, d'après ces calculs que les structures de bande dans le cas des spins majoritaires présentent des intersections métalliques (c-à-dire que le gap est nul) au niveau de Fermi dues au chevauchement des bandes d'énergie, ce qui traduit l'absence de bande interdite autour de ce niveau d'énergie maximale pour le cas des deux composés. Quant à tous les conducteurs, ils se distinguent par un chevauchement des bandes de valence et de conduction. Nous pouvons affirmer que les alliages de Heusler complets  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$  et  $\text{Fe}_2\text{CrAs}$  constituent des conducteurs à l'état de spin majoritaire. D'autre part, on remarque dans l'autre direction (spin minoritaire) que le minimum de la bande de conduction (CBM) de l'alliage  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$  et le maximum de la bande de valence (VBM) sont positionnés aux points de symétrie  $\Gamma$ -X et  $\Gamma$ -W pour les deux approximations GGA-PBE et TB-mBJ, respectivement tandis qu'elles se situent dans le point  $\Gamma$  pour le  $\text{Fe}_2\text{CrAs}$  dans les deux approches. Par conséquent, le composé  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$  présente une bande interdite indirecte (gap indirect) autour du niveau de Fermi estimés par les calculs GGA-PBE à 0.65 eV, 1.23 eV, respectivement alors que le  $\text{Fe}_2\text{CrAs}$  fournit un gap direct de valeur 0.528 eV, 1.165 eV selon les calculs TB-mBJ (voir tableau III.7). Grace à ces analyses, on peut confirmer que les alliages de la série  $\text{Fe}_2\text{CrZ}$  (Z=Sb et As) sont des semi-conducteurs dans l'état des spins minoritaires, ce qui implique que chacun de ces matériaux possède un caractère demi-métallique.

**Tableau III.7:** Valeurs calculés de la bande énergétique interdite  $E_g$  (eV) et de la polarisation de spin (P) par les deux approches GGA-PBE et TB-mBJ.

Matériau	Méthode	$E_g$ (eV)	Position	$\rho\uparrow$	$\rho\downarrow$	P%
$\text{Fe}_2\text{CrSb}$	GGA-PBE	0.65	$\Gamma$ -X	4.98	0	100
	TB-mBJ	1.23	$\Gamma$ -W	4.57	0	100
	Autre calcul	0.56 <sup>[7]</sup>	-	-	-	100
		0.68 <sup>[8]</sup>	-	-	-	100
$\text{Fe}_2\text{CrAs}$	GGA-PBE	0.528	$\Gamma$		0	100
	TB-mBJ	1.165	$\Gamma$		0	100
	Autre calcul	0.70 <sup>[7]</sup>	-	-	-	100
		0.84 <sup>[8]</sup>	-	-	-	100

D'après le tableau (III.7), les résultats obtenus par l'approximation GGA-PBE sont en bon accord avec les résultats obtenus par Chen et al et Aly et al. À partir de ces résultats, nous pouvons conclure que la bande interdite calculée par TB-mBJ est plus significative que la précédente et plus précise car la méthode TB-mBJ gère le potentiel d'échange de manière plus précise que la méthode GGA-PBE. Les résultats tirés de la détermination de la structure de bande confirment le comportement demi-métallique des matériaux étudiés qui peuvent être utilisés en domaine spintronique.

### III.2.3.2 Densité d'états électronique

La densité d'état (DOS) ouvre la voie vers les caractéristiques électroniques et thermoélectriques d'un corps. Le but de la présente étape consiste à analyser la variation de la densité électronique autour du niveau de Fermi (EF). Dans la figure (III.6), on montre les densités d'états totales (TDOS) des matériaux examinés Fe<sub>2</sub>CrSb et Fe<sub>2</sub>CrAs de même que les densités d'états partielles (PDOS) des substances Fe, Cr, Sb et As qui les composent en utilisant les 2 approches GGA-PBE et TB-mBJ. Il est à souligner que le niveau d'énergie de Fermi est considéré comme étant l'origine des énergies positionnées à 0 eV. On remarque que la densité d'états établie par l'approximation GGA-PBE est presque identique à celle établie par l'approximation mBJ-GGA, et cela signifie que les deux approximations produisent un résultat semblable avec seulement une petite différence au niveau des valeurs énergétiques. On peut voir que chacun de nos solides possède un caractère magnétique très fort, cela est dû à l'asymétrie des états de spin majoritaire et minoritaire du TDOS à leur nature demi-métallique. Où, la structure électronique de spin minoritaire montre un comportement semi-conducteur et celle de spin majoritaire présente le caractère métallique. Les densités d'état confirment la nature semi-conductrice dans le cas des spins minoritaires et une présence d'états électroniques au niveau de Fermi pour les spins majoritaires, ce qui nous amène plus près du comportement métallique. Ce résultat atteste un comportement demi-métallique chez les deux alliages pour les deux directions de spin. La partie supérieure (plage positive) de chaque courbe montre les densités de spin majoritaires et la partie inférieure (plage négative) les densités de spin minoritaires. En général, les courbes de TDOS et PDOS sont presque identiques avec peu de différence dans l'écart énergétique à EF (niveau de Fermi) pour les deux approximations et même pour les deux solides Fe<sub>2</sub>CrSb et Fe<sub>2</sub>CrAs. Pour le canal de spin-down, la performance de la bande de conduction est principalement dominée par la contribution des états Fe-3d et Cr-3d, notamment les orbitales d-eg des deux atomes Fe et Cr, avec une contribution mineure des états Sb-4p. Dans la bande de valence, nous pouvons voir deux régions : la première allant de -6.8 à -3.7 eV est principalement occupée par les orbitales 4p de Sb, et la seconde région entre -2.9 et -0.3 eV est dominée par les orbitales 3d des deux atomes Fe et Cr. Concernant l'autre cas (spins majoritaires), pour la bande de conduction, l'hybridation robuste entre les états orbitaux Fe-3d et Cr-3d est très claire entre 0.2 et 3.2 eV d'énergie produite par cette bande interdite. À des énergies plus élevées (au-dessus de 5.2 eV), nous pouvons voir une contribution majeure de Sb-4p avec un faible impact sur les états Fe-3d et Cr-3d, tandis que la bande de valence comporte deux parties énergétiques, la première entre -6.8 et -3,7 eV dominée par la contribution des orbitales 4p de Sb, et la seconde entre -2.9 eV et -0.3 eV est dominée par les orbitales Fe-3d et Cr-3d, en particulier les orbitales D-t2g. Pour calculer la polarisation de spin, nous utilisons la relation reliant la polarisation P avec le DOS [48] :

$$P = \frac{\rho \uparrow(E_F) - \rho \downarrow(E_F)}{\rho \uparrow(E_F) + \rho \downarrow(E_F)} \quad (\text{III.33})$$

Où  $\rho \uparrow(E_F)$  et  $\rho \downarrow(E_F)$  sont les valeurs du DOS majoritaire et minoritaire au niveau de Fermi ( $E_F$ ).

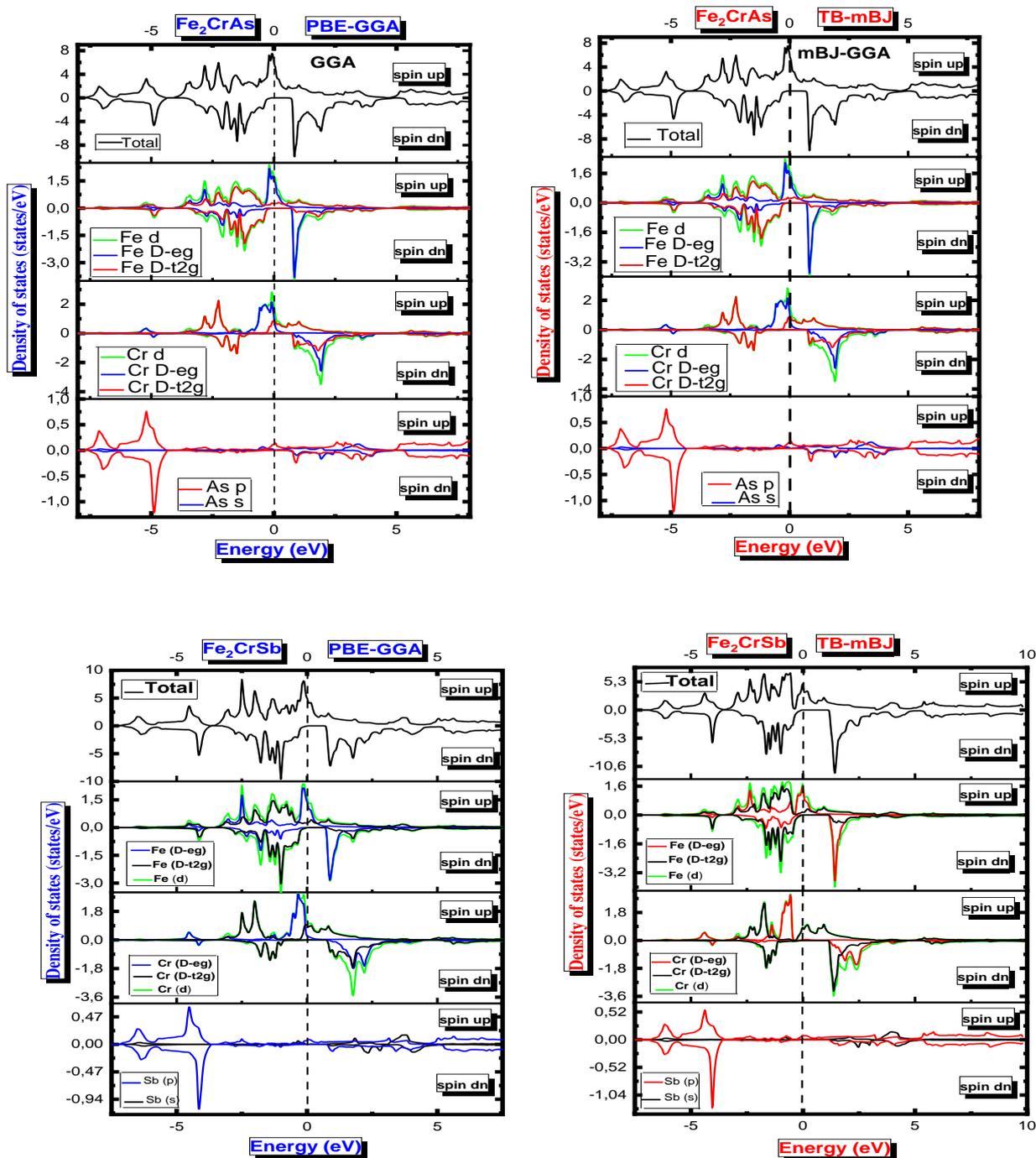


Figure III.5. Densité d'états électroniques de la série  $Fe_2CrZ$  ( $Z=Sb, As$ ) déterminée par les deux approches GGA-PBE et TB-mBJ dans les deux canaux de spin majoritaire et minoritaire.

Les valeurs calculées sont présentées dans le tableau (III. 7) ci-dessus. On peut voir que nos composés montrent une polarisation de spin de 100% à  $E_F$ . Le DOS total pour le canal des spins majoritaires a

une grande valeur positive au niveau de Fermi. Cependant, il n'y a pas d'état au niveau FE pour le DOS total dans la direction des spins minoritaires. Ainsi, les alliages Fe<sub>2</sub>CrSb et Fe<sub>2</sub>CrAs de type Cu<sub>2</sub>MnAl à structure de Heusler complet présente un comportement demi-métallique à l'état d'équilibre.

### III.2.4 PROPRIETES MAGNETIQUES

Les valeurs des moments magnétiques totaux et partiels pour la série Fe<sub>2</sub>CrZ (Z=Sb, As) présentées dans le tableau III. 8, ont été évaluées à l'aide des approximations GGA-PBE et TB-mBJ. Il est clair que la contribution des atomes de Cr et de Fe avec une petite contribution d'interstitiels apportent la contribution essentielle aux moments magnétiques totaux.

**Tableau III.8:** Moments magnétiques totaux et partiels calculés (en magnéton de Bohr  $\mu_B$ ) des composés Fe<sub>2</sub>CrZ (Sb, As) avec les approximations GGA-PBE et TB-mBJ.

Alliage	Structure	Méthode	Moment magnétique ( $\mu_B$ )				
			$\mu_{Fe}$	$\mu_{Cr}$	$\mu_Z$	$\mu_{interstitiel}$	$\mu_{total}$
Fe <sub>2</sub> CrSb	Cu <sub>2</sub> MnAl	GGA-PBE	0.44472	2.086	-0.027	0.053	3.0000
		mBJ-GGA	0.54872	1.994	-0.0316	-0.0599	3.0000
		Autre calcul [8]	-0.0400	3.180	-0.080	-	3.0000
		Autre calcul [9]	0.3900	2.300	-0.090	0.010	3.0000
Fe <sub>2</sub> CrAs	Cu <sub>2</sub> MnAl	GGA-PBE	0.519	1.888	-0.006	0.088	3.0000
		mBJ-GGA	0.65330	1.749	-0.0178	-0.0386	3.0000
		Autre calcul [8]	0.10000	0.860	-0.060	-	3.0000

Pour l'alliage Fe<sub>2</sub>CrSb, les grandes valeurs positives du moment de spin magnétique sont dues à la contribution principale du chrome (2.086  $\mu_B$  et 1.994  $\mu_B$ ) pour les deux approches respectivement, tandis que de faibles valeurs négatives ont été observées pour l'antimoine (- 0.027  $\mu_B$  et -0.0316  $\mu_B$ ). Pour l'alliage Fe<sub>2</sub>CrAs, des valeurs positives importantes du moment magnétique résultent de la contribution majeure du chrome (1.888  $\mu_B$  et 1.749  $\mu_B$ ) alors que de petites quantités négatives ont été constatées pour l'Arsenic (-0.006  $\mu_B$  et -0.0178  $\mu_B$ ). Cette différence de signes indique l'alignement antiparallèle entre les moments de Sb et As d'un côté et des autres atomes de l'autre côté. La valeur entière du moment magnétique total par cellule unitaire est l'une des conséquences des propriétés demi-métalliques de ces composés [49]. Elle est égale à 3  $\mu_B$  pour les deux matériaux, ce qui est en bon accord avec la règle de Slater-Pauling (SP) [50] suivante :

$$\mu_{tot} = N_v - 24 \quad (III.34)$$

Où  $\mu_{\text{tot}}$  symbolise le moment magnétique total de spin,  $N_v$  est le nombre total d'électrons de valence dans un cristal unitaire (par unité de cellule, pour  $\text{Fe}_2\text{CrZ}$  (Sb, As),  $N_v = 27$ ) et 24 désigne le nombre d'électrons dans les états minoritaires [51, 52]. Nos résultats du moment magnétique total sont identiques aux résultats théoriques disponibles (Chen et al., Aly et al.).

Une grandeur physique déterminante pour le perfectionnement des composés magnétiques semi-métalliques réside dans leur température de Curie  $T_C$  [53] qui désigne la température à partir de laquelle un matériau perd ses caractéristiques magnétiques permanentes, pouvant être substituées le plus souvent par un magnétisme induit. Cette température est déterminée en appliquant la formule linéaire décrite dans la référence [54] pour chaque matériau :

$$T_C = 23 + 181 * \mu_{\text{total}} \quad (\text{III.35})$$

Sachant que  $\mu_{\text{total}}$  exprime le moment magnétique total par cellule unitaire. Les températures  $T_C$  calculées de la série examinée  $\text{Fe}_2\text{CrZ}$  ( $Z=\text{Sb, As}$ ) se rapprochent de 567 K. Il est donc évident que nos alliages disposent d'une température de Curie très éloignée de la température ambiante.

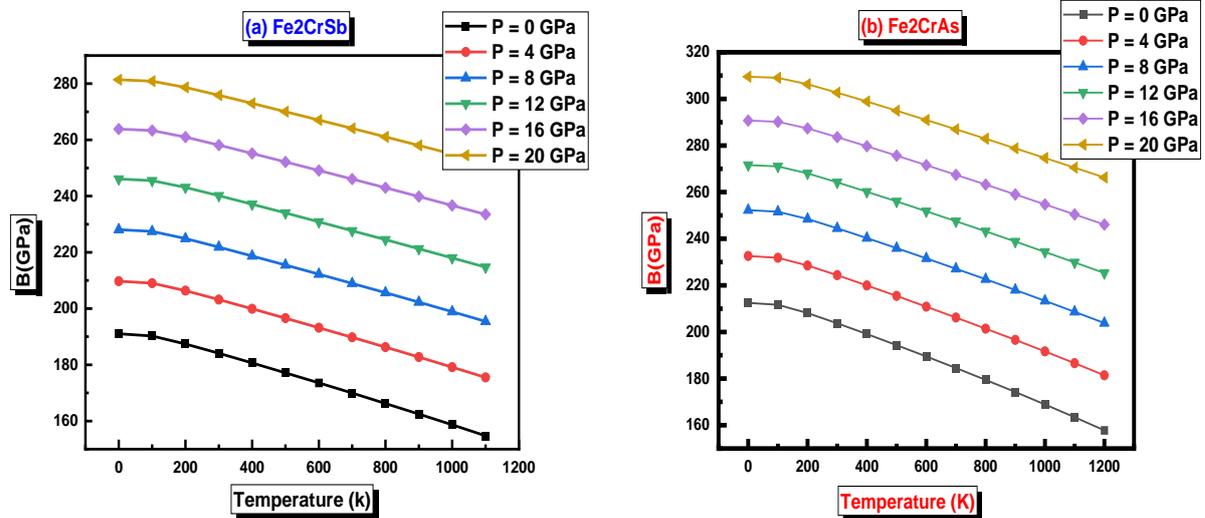
### III.2.5 PROPRIETES THERMODYNAMIQUES

La présente partie a pour but de déterminer les variations des caractéristiques macroscopiques en fonction de la température, telles que le module de compressibilité ( $B$ ), la capacité thermique à volume constant ( $C_V$ ), la température de Debye ( $\theta_D$ ) et le coefficient d'expansion thermique ( $\alpha$ ). Les propriétés thermodynamiques ont été calculées dans la plage de température variant entre 0 et 950 K, tandis que l'effet de pression a été appliqué entre 0 et 40 GPa, en prenant les points de pression selon un pas de 8 GPa par l'approximation GGA-PBE.

#### III.2.5.1 Module de compressibilité

La figure (III.7) représente les variations du module de compressibilité en fonction de la température pour les composés  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$  et  $\text{Fe}_2\text{CrAs}$ . Le module de compressibilité reste pratiquement inchangé entre 0 et 100 K, alors qu'il décroît à partir des températures plus élevées ( $T > 100$  K). On constate également la même chose à plusieurs valeurs de pression. Le module de compressibilité croît de façon presque linéaire avec la pression pour chaque température indiquée. Donc, la compressibilité diminue lorsque la température augmente pour une pression déterminée et augmente lorsque la pression croît pour une température déterminée. Pour résumer, la dureté de ces matériaux baisse avec la montée en température et augmente lorsqu'ils sont comprimés. Les valeurs calculées du module de compressibilité  $B$  à une pression nulle et une température nulle sont égales à 192.74 et 214.15 GPa

pour les deux alliages  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$  et  $\text{Fe}_2\text{CrAs}$  respectivement, ce qui signifie que ces valeurs concordent bien avec celles obtenues par les constantes élastiques ainsi qu'avec celles obtenues à partir des propriétés structurales.



**Figure III.6:** Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$   $\text{Fe}_2\text{CrAs}$  respectivement.

### III.2.5.2 Chaleur spécifique à volume constant

La chaleur spécifique d'un matériau constitue également une caractéristique thermodynamique fondamentale liée surtout au mouvement vibrationnel des ions. Le mouvement des électrons libres représente une petite partie de la chaleur qui devient significative à des températures élevées, notamment dans les métaux de transition qui possèdent des couches électroniques incomplètes. La capacité thermique d'une substance constitue une mesure de stockage de la chaleur. Lorsque nous apportons de la chaleur à une substance, il en résulte obligatoirement une élévation de la température. Sa capacité thermique nous offre donc la possibilité de prédire les propriétés vibrationnelles indispensables à plusieurs applications.

On remarque sur la Figure III.8(a, b) que la chaleur spécifique ( $C_V$ ) maintient le même comportement en fonction de la température pour les deux alliages examinés. La croissance de la température entraîne une croissance accélérée de la capacité thermique à des températures inférieures à la température ambiante. Ensuite cette dernière devient lente à des températures élevées au voisinage de la limite de Dulong et Petit [55] qui est égale à  $98.81 \text{ J.K}^{-1}.\text{Mol}^{-1}$  et  $98.26 \text{ J.K}^{-1}.\text{Mol}^{-1}$  pour le  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$  et le  $\text{Fe}_2\text{CrAs}$  respectivement. Ce caractère est accordé à tout matériau solide à une température élevée. Il est également remarqué que pour une certaine température, la chaleur spécifique ( $C_V$ ) décroît de manière pratiquement linéaire en fonction de la croissance de la pression exercée.

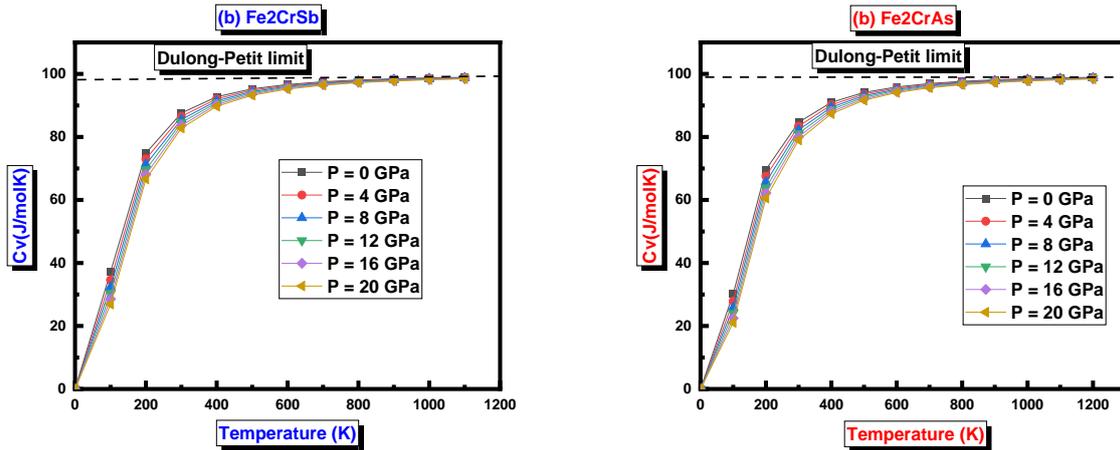


Figure III.7: Variation de la capacité calorifique  $C_v$  en fonction de la température à différentes pressions pour (a)  $Fe_2CrSb$  et (b)  $Fe_2CrAs$ .

### III.2.5.3 Température de Debye

La figure III.9 (a, b) présente les variations de la température de Debye  $\theta_D$  en fonction de la température à différentes pressions pour les deux composés de notre deuxième série. La température  $\theta_D$  conserve la même évolution en fonction de la température pour les deux alliages et elle est pratiquement constante de 0 à 100 K, ensuite elle décroît de façon linéaire pour des températures au-dessus de 100 K. On peut aussi constater que si on fixe la température,  $\theta_D$  croît linéairement en fonction de la pression exercée, de telle sorte que sa variation par rapport à la température et à la pression est similaire au module de compressibilité  $B$ . Les valeurs obtenues de la température de Debye  $\theta_D$  à pression nulle et température nulle sont de 496.9 K et 560.96 K pour le  $Fe_2CrSb$  et le  $Fe_2CrAs$  respectivement, signifiant que ces valeurs sont en excellent accord avec celles déterminées au moyen des constantes élastiques.

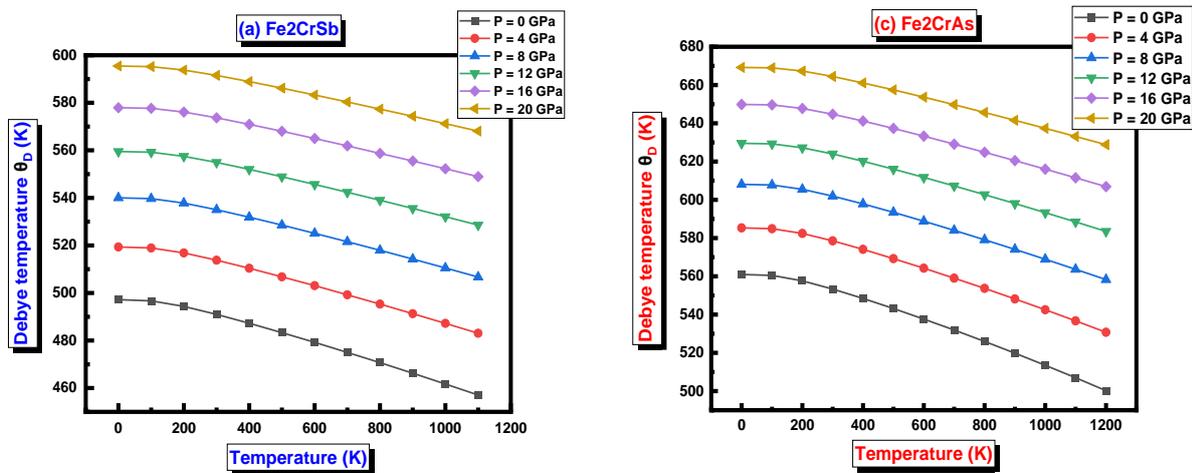
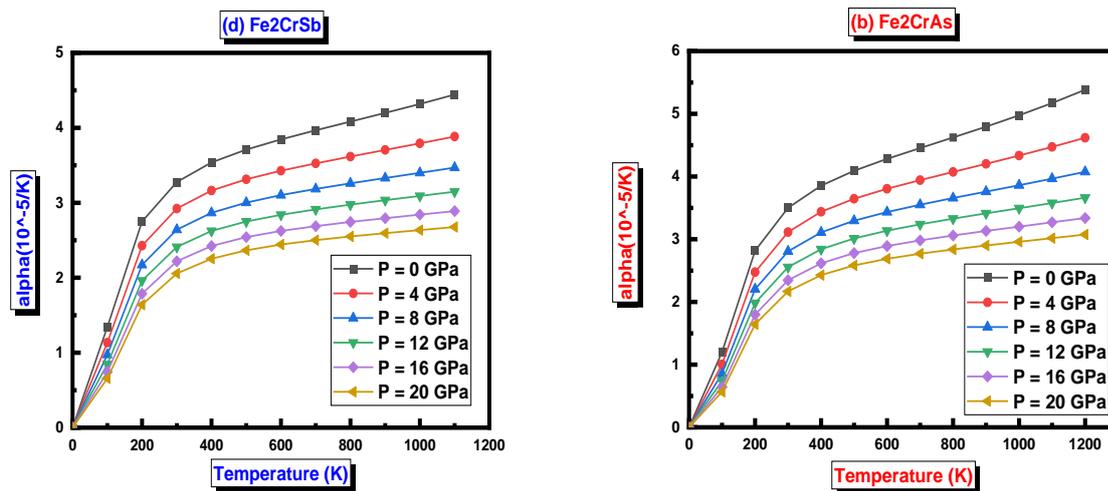


Figure III.8: Variation de la température de Debye  $\theta_D$  en fonction de la température à différentes pressions pour (a)  $Fe_2CrSb$  et (b)  $Fe_2CrAs$ .

### III.2.5.4 Coefficient de dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  traduit la correspondance existant entre le volume du matériau et la température qu'il subit. La figure III.10(a, b) montre l'évolutions de ce paramètre  $\alpha$  en fonction de la température à plusieurs pressions pour les deux matériaux étudiés. Il augmente en fonction de la température jusqu'à 300 K, avant de se maintenir au-dessus de cette température. Par conséquent, les températures élevées ne l'affectent pas, tandis que la variation de la pression montre un effet inverse, autrement dit, le coefficient  $\alpha$  décroît avec la croissance de la température du fait de la compression de la structure des deux solides. Dans le cas d'une augmentation de la pression, la variation du paramètre  $\alpha$  avec la température se réduit. Une fois la température fixée, la dilatation thermique décroît de manière pratiquement linéaire en fonction de l'augmentation de la pression et devient très petite à des températures et des pressions supérieures aussi. La valeur du coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  à 300 K et à pression  $P = 0$  GPa est égale à  $3.28 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  et  $3.52 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  pour l'alliage  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$  et l'alliage  $\text{Fe}_2\text{CrAs}$ , respectivement.



**Figure III.9:** La variation de coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  en fonction de la température à différentes pressions pour (a)  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$  et (b)  $\text{Fe}_2\text{CrAs}$ .

### III.2.6 PROPRIETES THERMOELECTRIQUES

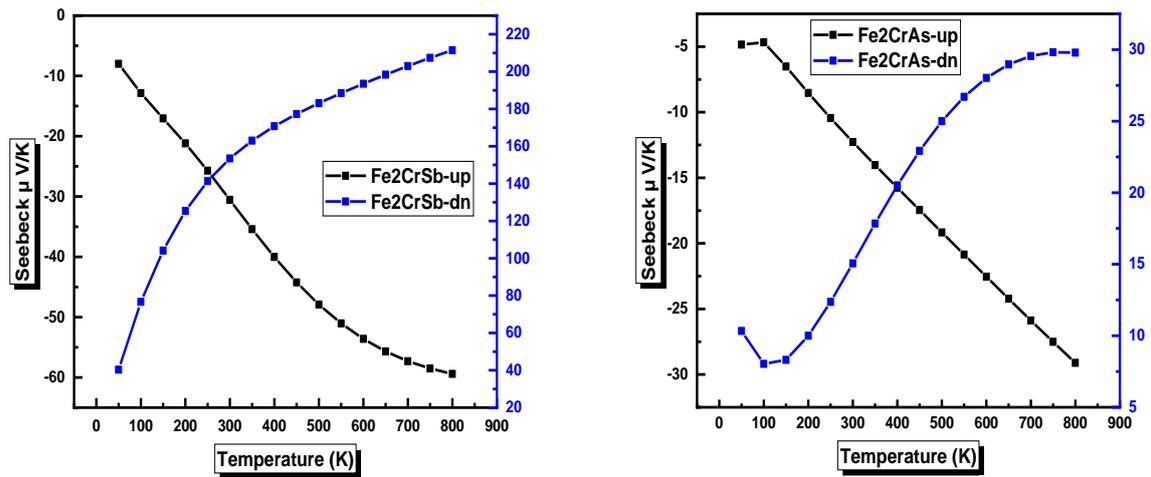
Cette partie de ce dernier chapitre est dédié à l'étude des propriétés de transport de nos composés :  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$  et  $\text{Fe}_2\text{CrAs}$  en utilisant le code BoltzTrap [56] intégré dans le logiciel Wien2k en utilisant l'approximation GGA-PBE. Ce programme (BoltzTrap) est appliqué pour déterminer le ZT et les autres coefficients de transport de nos matériaux tels que le coefficient Seebeck(S), la conductivité électrique( $\sigma/\tau$ ) et la conductivité thermique ( $\kappa e/\tau$ ) dans une plage de température de 50 à 800 K. Nous utilisons un maillage k plus dense ( $50 \times 50 \times 50$ ) pour assurer la convergence des investigations thermoélectriques.

### III.2.6.1 Coefficient Seebeck

La variation du coefficient Seebeck « S » en fonction de la température pour les deux matériaux de la série étudiée  $Fe_2CrZ$  ( $Z=Sb, As$ ) est représentée sur la figure (III. 11). Dans le cas du canal de spin majoritaire, on note que « S » présente un signe négatif dans toute la plage de température allant de 50 à 800 K pour les deux composés examinés. Pour l'état de spin minoritaire, nous constatons pour le composé  $Fe_2CrSb$  que la croissance de la température jusqu'à 300K conduit à une augmentation rapide et sensible du coefficient Seebeck et ensuite il croît légèrement au-delà de cette température ambiante. Concernant l'alliage  $Fe_2CrAs$ , on observe une augmentation légère jusqu'à cette température de 300 K de cette grandeur thermoélectrique et après elle croît rapidement. Au voisinage des températures  $T=50$  K,  $T=300$  K et  $T=800$  K, le tableau (III.9) donne les valeurs du coefficient Seebeck pour les directions de spin majoritaire et minoritaire pour les deux matériaux. D'après ces résultats, 'S' augmente lorsque le numéro atomique de l'élément Z augmente. Nous prenons comme exemple convaincant, la comparaison entre les valeurs du coefficient Seebeck à l'état de spin-down des deux matériaux, où la valeur de ce dernier est près de 10 fois supérieure à température ambiante (300K) et à  $T=800$  K. Les valeurs négatives du coefficient Seebeck obtenues pour les alliages  $Fe_2CrSb$  et  $Fe_2CrAs$  suggèrent que la conduction est assurée par des porteurs de charge négative (électrons). Nous pouvons conclure que le matériau  $Fe_2CrSb$  a un coefficient Seebeck important à température ambiante dans la direction des spins minoritaires par rapport à l'autre direction que celui de  $Fe_2CrAs$ .

**Tableau III.9:** Valeurs du coefficient Seebeck dans les deux états de spin à différentes températures et gap énergétique des alliages  $Fe_2CrX$  ( $X = As$  et  $Sb$ ).

Alliage	S ( $\mu V K^{-1}$ )			
	Fe <sub>2</sub> CrSb		Fe <sub>2</sub> CrAs	
	Spin up	Spin down	Spin up	Spin down
T= 50K	-7.99	40.29	-4.85	10.34
T= 300K	-30.54	155.07	-12.27	15.6
T= 550K	-51.03	188.42	-22.89	26.86
T= 800K	-59.4	211.47	-29.12	29.79
Gap(eV)	-	0.71	-	0.65

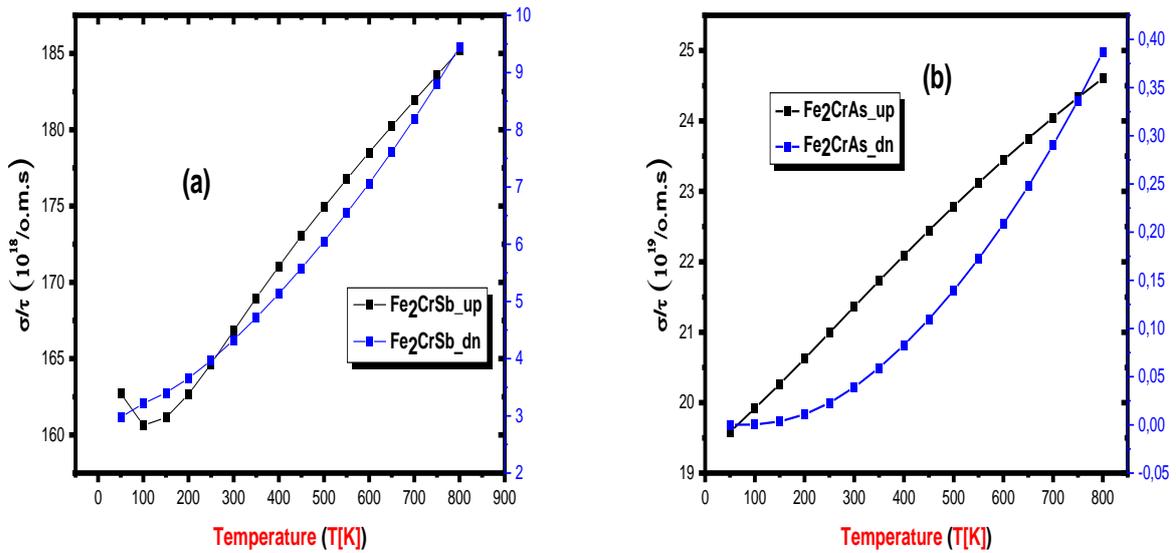


**Figure III.10** Variation du coefficient de Seebeck en fonction de la température pour (a)  $Fe_2CrSb$  et (b)  $Fe_2CrAs$ .

Il est important d'exploiter des matériaux ayant un coefficient Seebeck important afin d'obtenir des performances optimales pour les générateurs thermoélectriques et les refroidisseurs thermoélectriques. Pour avoir de bonnes caractéristiques thermoélectriques, le matériau en question fait preuve d'un coefficient Seebeck important.

### III.2.6.2 Conductivité électrique

La conductivité électrique constitue une caractéristique primordiale pour un solide. Elle décrit sa capacité à autoriser le déplacement libre des charges électriques et donc sa capacité à permettre le passage d'un courant électrique. Afin de réaliser un excellent système thermoélectrique, les matériaux en question doivent présenter une conductivité électrique importante. Les conductivités électriques par temps de relaxation ( $\sigma/\tau$ ) en fonction de la température sont présentées sur la figure III.12 pour les deux canaux de spin. Pour les deux états de spin (majoritaires et minoritaires), la conductivité augmente presque linéairement avec la température, passant de la valeur  $160 \times 10^{18} (\Omega.m.s)^{-1}$  à 50 K à  $185 \times 10^{18} (\Omega.m.s)^{-1}$  à 800K pour la direction des spins majoritaires. Cependant pour l'état de spin-down, les valeurs de la conductivité électrique par temps de relaxation s'étalent entre  $2.98 \times 10^{18} (\Omega.m.s)^{-1}$  à 50K et  $9.48 \times 10^{18} (\Omega.m.s)^{-1}$  à 800K. Ces résultats montrent une conductivité électrique très élevée, bien que plus faible dans l'état de spin minoritaire confirmant le caractère semi-conducteur de ce matériau dans cet état de spin. Par conséquent, une très faible résistivité de ce matériau et un transport de charges électriques conséquent avec de très faibles pertes par effet Joule, ce qui représente un avantage majeur pour être un bon matériau thermoélectrique. A la température ambiante (300K), la valeur de la conductivité électrique par temps de relaxation à l'état de spin minoritaire est égale à  $4.32 \times 10^{18} (\Omega.m.s)^{-1}$  et  $0.39 \times 10^{18} (\Omega.m.s)^{-1}$  pour le  $Fe_2CrSb$  et  $Fe_2CrAs$  respectivement.



**Figure III.11** Variation de la conductivité électrique par temps de relaxation en fonction de la température pour (a)  $Fe_2CrSb$  et (b)  $Fe_2CrAs$ .

### III.2.6.3 Conductivité thermique

Les matériaux thermoélectriques sont aussi dépendants d'une grandeur extrêmement intéressante nommée la conductivité thermique  $K$ , elle traduit le transfert d'énergie sous forme de chaleur résultant d'une variation de température dans un corps solide. La conductivité thermique est la somme de la contribution des électrons et des vibrations du réseau telles que  $K = K_e + K_l$ , où  $K_e$  et  $K_l$  sont respectivement la partie électronique (électrons et trous transportant la chaleur) et la partie vibrations du réseau (contribution des phonons), étant entendu que ces derniers ont chacun une dépendance différente à la température. La conductivité thermique est influencée surtout par la structure du réseau à la température ambiante [57]. Dans cette étude, on estime seulement la contribution électronique de la conductivité thermique, car le code BoltzTraP ne peut calculer que la partie électronique ( $K_e$ ). La variation de cette grandeur physique par temps de relaxation en fonction de la température ( $K_e/\tau$ ) pour les deux canaux de spin est illustrée à la figure (III.13). On peut clairement observer à partir de ces courbes qu'à l'état de spins majoritaires, la conductivité thermique ( $K_e/\tau$ ) augmente linéairement de  $1.93 \times 10^{14} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$  à 50 K à  $4.29 \times 10^{15} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$  à 800 K. Tandis que pour le canal de spins minoritaires, la conductivité thermique électronique croît d'une façon non linéaire de  $4.18 \times 10^{12} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$  à 50 K jusqu'à  $5.06 \times 10^{14} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$  à 800 K. A température ambiante, les valeurs de la conductivité thermique sont d'environ  $1.35 \times 10^{15} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$  et  $5.62 \times 10^{13} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$  pour le canal de spin majoritaire et le canal de spin minoritaire, respectivement. Il est à noter que les allures de conductivité électrique et thermique se ressemblent beaucoup, ces résultats sont conformes à la loi de

Wiedemann-Franz, qui exprime la relation proportionnelle entre ces deux quantités par la relation suivante:

$$K = \sigma \cdot L \cdot T \tag{III.36}$$

Où  $L$  est le nombre de Lorentz,  $\sigma$  représente la conductivité électrique, alors que  $T$  est la température absolue.

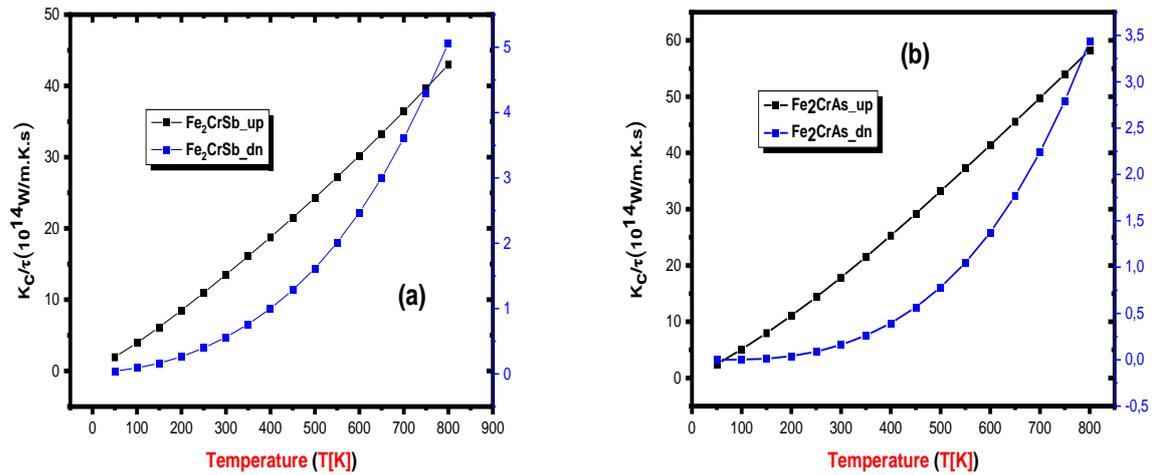


Figure III.12 Variation de la conductivité thermique par temps de relaxation en fonction de la température pour (a)  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$  et (b)  $\text{Fe}_2\text{CrAs}$ .

### III.2.6.4 Facteur de mérite

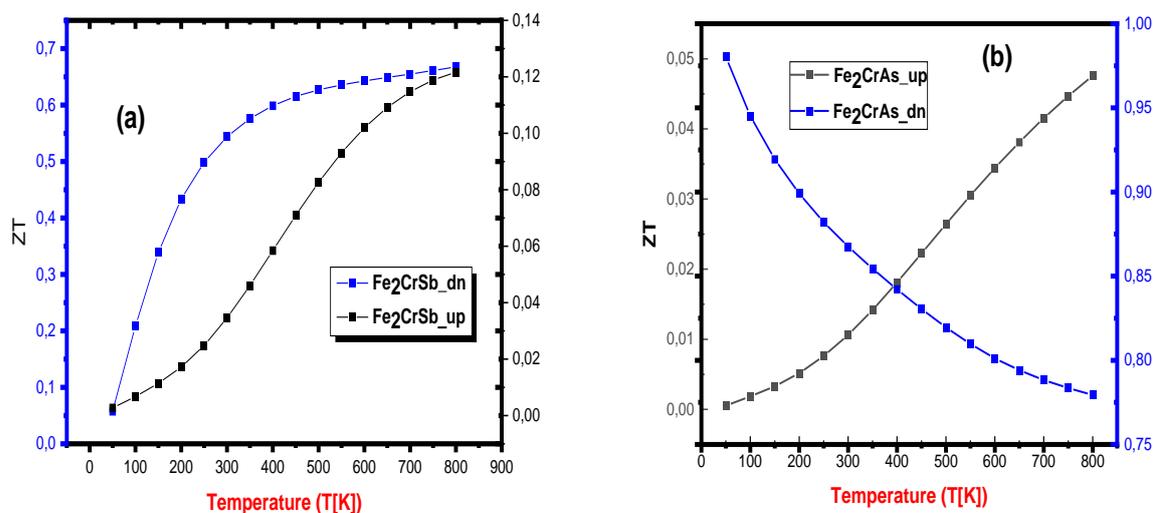
Le facteur de mérite ( $ZT$ ) prédit les performances d'un matériau thermoélectrique et la capacité d'un matériau donné à produire efficacement de l'énergie thermoélectrique. Les matériaux avec  $ZT$  proche de l'unité ou supérieur à l'unité sont de bons candidats pour les dispositifs thermoélectriques. Sur la figure (III. 14), nous avons tracé les variations de ce facteur en fonction de la température pour les matériaux  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$  et  $\text{Fe}_2\text{CrAs}$  dans les deux directions de spin. Ce facteur fournit les performances d'un matériau thermoélectrique et la capacité d'un matériau donné à produire efficacement de l'énergie thermoélectrique.  $ZT$  est calculé par la formule suivante :

$$ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma \cdot T}{K} \tag{III.37}$$

Où  $S$  est le coefficient Seebeck,  $\sigma$  est la conductivité électrique et  $K$  la conductivité thermique.

Dans la direction des spins majoritaires de l'alliage  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$ , on remarque une augmentation rapide de ce facteur allant de 0.0027 à 50 K jusqu'à 0.034 à 300 K ensuite elle devient lente et atteint sa valeur maximale  $ZT_{\text{max}} = 0.125$  à 800 K. En revanche, dans l'autre direction (spins minoritaires), on observe une croissance progressive dans l'intervalle  $50 \text{ K} < T < 250 \text{ K}$  allant de 0.057 à 0.498 puis elle devient importante et pratiquement constante à température plus élevée (au-dessus de 600 K). Le facteur de

mérite atteint une valeur de près de 0.54 et 0.68 à 300 et 800 K respectivement.



**Figure III.13** Variation du facteur de mérite  $ZT$  en fonction de la température pour (a)  $Fe_2CrSb$  et (b)  $Fe_2CrAs$ .

Le comportement de  $ZT$  est complètement différent dans les deux directions de spin pour le  $Fe_2CrAs$ . Il croît linéairement avec  $T$ , dans le canal spin majoritaire, de 0.002 à 0.047 à 50 K et 800 K respectivement et sa valeur est égale à 0.012 à  $T=300$  K. Pour l'autre canal de spin, il décroît d'une façon non linéaire avec la variation de la température puis il se stabilise à environ 0.78 à des hautes températures. On remarque que ce solide présente des valeurs de  $ZT$  très significatives (0.88 à la température ambiante et à environ de l'unité à 800 K) et supérieures à celles de nombreux alliages de Heusler complet rapportés jusqu'à ce jour. Ces valeurs sont presque identiques aux résultats théoriques réalisés [58-60], ce qui est très important par rapport aux matériaux thermoélectriques disponibles. On déduit donc que la série  $Fe_2CrZ$  ( $Z=Sb, As$ ) montre une performance thermoélectrique remarquable et indique que ses matériaux sont des bons candidats pour la fabrication des dispositifs thermoélectriques.

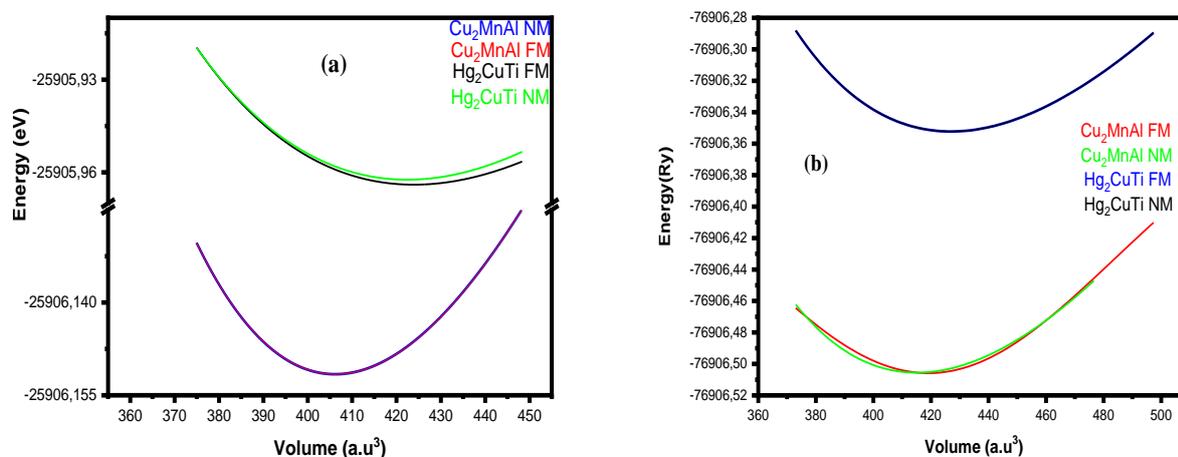
### III.3 Partie II Etude des propriétés des alliages de Heusler $X_2ZrSi$ ( $X=Ru, Os$ )

Nous avons suivi les mêmes étapes appliquées pour l'étude de la série  $X_2ZrSi$  ( $X=Ru, Os$ ) dans la première partie et nous avons utilisé les mêmes programmes pour étudier les deux composés de cette série. Nous avons examiné les propriétés structurales, électroniques, mécaniques et thermoélectriques des alliages de Heusler complet  $Ru_2ZrSi$  et  $Os_2ZrSi$ .

#### III.3.1 Propriétés Structurale et Stabilité des Matériaux

##### III.3.1.1 Propriétés structurales

Nous avons déterminé les propriétés structurales des deux alliages de Heusler complet  $Ru_2ZrSi$   $Os_2ZrSi$  parmi les deux structures typiques, à savoir  $Cu_2MnAl$  avec le groupe spatial  $Fm\bar{3}m$  (225) et  $Hg_2CuTi$  avec le groupe spatial  $F43m$  (216). Les paramètres structuraux sont optimisés à pression nulle et l'énergie totale est calculée en utilisant l'approximation de gradient généralisée GGA-PBE. Ces calculs ont été effectués pour les états ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM). Les valeurs d'énergie totale en fonction du volume cellulaire pour nos composés sont ajustées à l'équation d'états de Birch-Murnaghan et illustrées dans la figure (III. 15). On voit clairement que la configuration NM pour le type  $Cu_2MnAl$  présente l'énergie la plus faible et donc elle est énergétiquement plus favorable que les autres configurations. Sur la base de l'ajustement de l'équation de Birch-Murnaghan, Les valeurs du paramètre de réseau ( $a_0$ ), du module de compressibilité  $B$ , de sa dérivée sous pression  $B_0$  et de l'énergie totale  $E_0$  sont déterminées et résumées dans le tableau (III. 10). La valeur calculée des constantes de réseau d'équilibre de 6.221 Å est proche de la valeur théorique de la littérature de 6.228 Å donnée par Open Quantum Materials Database [61], donc le formalisme adopté dans le présent travail est assez précis.



**Figure III.14.** Variation de l'énergie totale en fonction du volume de ces matériaux dans les deux phases pour les deux états ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) en utilisant l'approximation GGA-PBE. Structure cristalline des alliages de Heusler  $X_2ZrSi$  ( $X=Ru, Os$ ) : (a)  $Ru_2ZrSi$  et (b)  $Os_2ZrSi$ .

Il est intéressant de noter qu'il n'y a pas de données expérimentales disponibles jusqu'à présent pour le paramètre de réseau, le module de masse, sa dérivée de pression et les énergies totales concernant le matériau étudié à comparer avec les résultats prédits actuels. Il est à noter que lorsqu'on remplace l'atome « Ru » par l'atome « Os », on observe une augmentation du paramètre de maille et de module de compressibilité B.

**Tableau III.10.** Valeurs calculées du paramètre de réseau ( $a_0$ ), du module de compressibilité B (GPa), de sa dérivée sous pression  $B_0$  et de l'énergie totale  $E_0$  pour les matériaux  $X_2ZrSi$  ( $X=Ru, Os$ ).

Alliage			Méthode	$a_0(A^\circ)$	B(GPa)	$B'$	$E_0(Ry)$
<b>Ru<sub>2</sub>ZrSi</b>	Cu <sub>2</sub> MnAl	Notre calcul	FM	6.221	220.047	5.12	-25906.151589
		GGA-PBE	NM	6.221	220.468	5.24	-25906.151592
	Hg <sub>2</sub> CuTi	Notre calcul	FM	6.311	178.581	5.19	-25905.964028
		GGA-PBE	NM	6.303	190.336	4.32	-25905.962414
<b>Os<sub>2</sub>ZrSi</b>	Cu <sub>2</sub> MnAl	Notre calcul	FM	6.2654	244.6313	4.8468	-76906.505559
		GGA-PBE	NM	6.2661	244.3899	4.6538	-76906.505565
	Hg <sub>2</sub> CuTi	Notre calcul	FM	6.3254	213.4430	4.7799	-76906.352319
		GGA-PBE	NM	6.3254	213.5079	4.7683	-76906.352327

### III.3.1.2 Stabilité des Matériaux

#### A- Stabilité structurale

La mesure de la force de liaison entre les atomes qui composent une structure solide se vérifie à partir de l'énergie de cohésion; sa valeur positive indique la stabilité du matériau. En calculant l'énergie de cohésion, pour chaque matériau de notre série  $X_2ZrSi$  par la formule (III.8). Nous avons trouvé que le signe de  $E_{tot}^{X_2ZrSi}$  est négatif pour les deux d'alliages de Heusler, ce qui signifie qu'ils montrent encore une stabilité énergétique et peuvent être synthétisés expérimentalement.

#### B- Stabilité thermodynamique

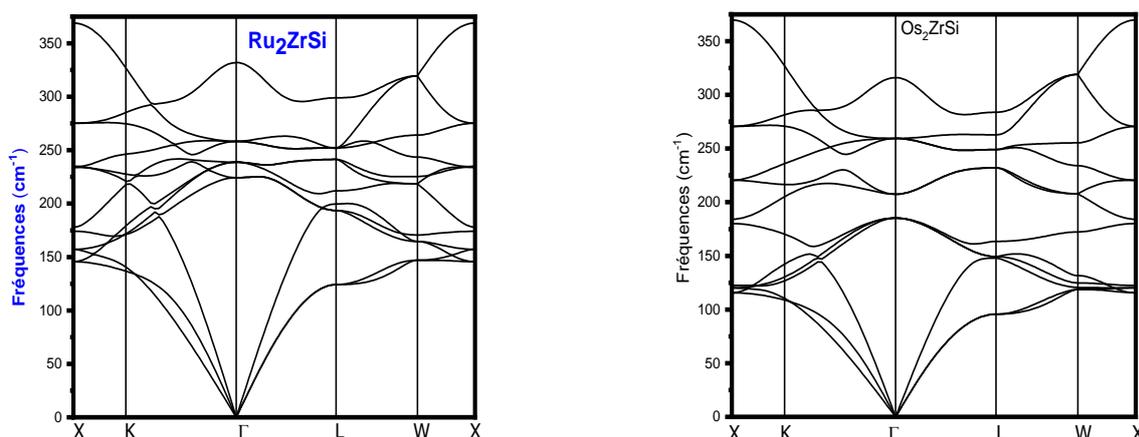
Afin de vérifier la stabilité thermodynamique de nos solides  $X_2ZrSi$  et la possibilité de synthétiser ces composés, nous avons calculé l'énergie de formation par atome à température nulle. Cette dernière est déterminée en appliquant l'équation (III.6). Les résultats présentés dans le tableau (III.11) montrent que les valeurs de l'énergie de formation de  $Ru_2ZrSi$  et  $Os_2ZrSi$  sont négatives ce qui confirme que ces matériaux peuvent être synthétisés expérimentalement.

**Tableau III.11.** Valeurs calculées des énergies de formation et de cohésion pour les matériaux  $X_2ZrSi$  ( $X=Ru, Os$ ).

	$E_{tot}^{X_2ZrSi}$	$E_{coh}^{Fe_2CrZ}$	$E_f^{X_2ZrSi}$
$Ru_2ZrSi$	-25906.151592	-2.560	-0.333
$Os_2ZrSi$	-76906.505565	-1.573	-0.248

### C- Stabilité dynamique

Les courbes de dispersion des phonons obtenues selon les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin sont représentées sur la figure (III. 16). Puisque il s'agit d'une structure de Heusler ( $X_2ZrSi$ ) ayant quatre atomes dans une structure FCC, la courbe de dispersion des phonons fait apparaître 12 branches : trois branches acoustiques et neuf branches optiques. À pression nulle, nos résultats montrent que tous les modes phonon possèdent des fréquences positives, l'absence de fréquences imaginaires confirme la stabilité dynamique de nos composés  $Ru_2ZrSi$  et  $Os_2ZrSi$ .



**Fig. III.15.** Structure de bande phononique calculée des alliages de Heusler complet  $Ru_2ZrSi$  et  $Os_2ZrSi$  dans la structure stable de type  $Cu_2AlMn$ .

### III.3.2 PROPRIETES MECANIQUES

Les paramètres élastiques des alliages  $Ru_2ZrSi$  et  $Os_2ZrSi$  sont déterminés en utilisant la méthode Thomas Charpin décrite précédemment. A partir des constantes élastiques calculées, nous avons étudié la stabilité mécanique des alliages de la série examinée ainsi que leur comportement fragile/ductile. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (III.12). Il est clair que les conditions de stabilité énumérées ci-dessous sont satisfaites, par conséquent, nos alliages sont mécaniquement stable à l'état NM dans la structure de type  $Cu_2MnAl$ .

**Tableau III.12.** Constantes élastiques  $C_{ij}$  et le module de compressibilité  $B$  des alliages de Heusler  $Fe_2CrZ$  ( $Z = Sb, As$ ).

	Ru <sub>2</sub> ZrSi	Os <sub>2</sub> ZrSi
$C_{11}$ (GPa)	389.981	410.445
$C_{12}$ (GPa)	139.542	163.757
$C_{44}$ (GPa)	115.287	120.979
$B$ (GPa)	223.022	245.946

Les autres paramètres mécaniques (la pression de Cauchy ( $C_{12}$ - $C_{44}$ ), le module de cisaillement ( $G$ ), le module d'Young ( $E$ ), le coefficient de Poisson  $\nu$ , le facteur d'anisotropie de Zener ( $A$ ), La micro-dureté ( $H$ ) et Le paramètre de Kleinman) sont calculés et présentés dans le tableau (III. 13).

**Tableau III.13** Pression de Cauchy ( $C_{12} - C_{44}$ ), module de cisaillement ( $G$ ), module de Young  $E$ , facteur d'anisotropie ( $A$ ) et coefficient de Poisson ( $\nu$ ) des alliages  $X_2ZrSi$  ( $X = Ru, Os$ ).

	Ru <sub>2</sub> ZrSi	Os <sub>2</sub> ZrSi
$C_{12} - C_{44}$	24.255	42.778
$G_V$ (GPa)	119.259	121.924
$G_R$ (GPa)	119.064	121.914
$G$ (GPa)	119.161	121.919
$B/G$	1.87	2.017
$E$ (GPa)	303.440	313.897
$A$	0.92	0.97
$\nu$	0.273	0.287

D'après les résultats obtenus, les deux alliages de la série étudiée présente une valeur de pression ( $C_{12} - C_{44}$ ) positive. Elles sont estimées à 24.255 pour Ru<sub>2</sub>ZrSi et 42.778 pour Os<sub>2</sub>ZrSi. Par conséquent, on déduit que ces deux matériaux sont ductiles. Les valeurs moyennes du module de cisaillement pour Ru<sub>2</sub>ZrSi et Os<sub>2</sub>ZrSi sont 119.161 GPa et 121.919 GPa respectivement ce qui confirme que ces alliages peuvent subir des déformations importantes. De plus, les valeurs du module de cisaillement  $G$  sont plus faibles que celles de  $B$  pour les deux composés, on peut donc en conclure qu'ils sont plus résistants à la compression volumique qu'au cisaillement. Sur la base des résultats du rapport ( $B/G$ ) supérieur à 1.75 pour Ru<sub>2</sub>ZrSi et Os<sub>2</sub>ZrSi, respectivement, on peut donc révéler que les deux matériaux sont de nature ductile. Les deux matériaux étudiés possèdent des valeurs du module

d'Young  $E$  considérable surtout l'alliage  $\text{Os}_2\text{ZrSi}$  qui offre une valeur près de 314 GPa. En conséquence, les deux alliages sont rigides et subissent des faibles déformations. Les valeurs obtenues du coefficient de Poisson (0.273 et 0.287) pour l'alliage  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  et l'alliage  $\text{Os}_2\text{ZrSi}$  respectivement indiquent que chacun de nos matériaux a une bonne plasticité et confirment leur nature ionique ainsi que leur caractère ductile. Concernant les valeurs de facteur anisotrope qui sont différentes de 1 pour les deux composés ( $A_{\text{Ru}_2\text{ZrSi}} = 0.92$  et  $A_{\text{Os}_2\text{ZrSi}} = 0.97$ ), confirment que ces alliages sont anisotropes et ils sont peu susceptibles de développer des microfissures ou des défauts structurales durant leur processus de croissance.

#### • Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et température de Debye

Nous avons déterminés ces grandeurs au moyen des expressions (III.34) citées dans la première partie de ce chapitre. La température de Debye et les vitesses du son acquises ainsi que la densité de nos solides figurent dans le tableau III. 14 ci-dessous :

**Tableau III.14** : Masse volumique ( $\rho$ ), vitesses longitudinale ( $v_l$ ), transversale ( $v_t$ ), vitesse moyenne ( $v_m$ ) du son et température de Debye ( $\theta_D$ ) de la série des composé  $X_2\text{ZrSi}$  ( $X=\text{Ru}, \text{Os}$ ), obtenu par l'utilisation de l'approche GGA-PBE à l'état fondamental stable de symétrie ( $Fm-3m$ , No.225).

	$\rho$ (Kg/m <sup>3</sup> )	$v_l$ (m.s <sup>-1</sup> )	$v_t$ (m.s <sup>-1</sup> )	$v_m$ (m.s <sup>-1</sup> )	$\theta_D$
$\text{Ru}_2\text{ZrSi}$	8868.324	6562.30	3665.61	4080.82	492.12
$\text{Os}_2\text{ZrSi}$	13493.631	5502.44	3005.88	3352.16	401.351

Il est évident, selon la formule (III.34), que toute diminution de la valeur de la vitesse moyenne de la propagation de l'onde élastique ( $v_m$ ) aboutit à une diminution de la température de Debye. Les résultats présentés dans le tableau ci-dessus montrent que  $\theta_D$  est égal à 492.12 K et 401.351 K pour le  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  et  $\text{Os}_2\text{ZrSi}$ , respectivement. Les deux composés possèdent donc des températures de Debye considérables indiquant qu'ils ont des conductivités thermiques élevées.

#### • Vitesses d'ondes élastiques

Les valeurs des vitesses d'ondes élastiques anisotropes obtenues pour nos alliages de Heusler complet étudiés à  $P = 0$  GPa apparaissent dans le tableau ci-dessus montrent que les ondes élastiques longitudinales se propagent plus vite le long de la direction [100] et que les ondes transversales sont plus lentes le long de la direction [111] pour chacun des deux solides de la série  $X_2\text{ZrSi}$  ( $X=\text{Ru}, \text{Os}$ ). Il est important de noter que la littérature ne contient aucune mesure expérimentale ou théorique pour ces deux composés permettant de comparer les vitesses des ondes élastiques aux valeurs que nous avons déterminées.

**Tableau III.15:** Vitesses d'ondes élastiques anisotropes (en  $m.s^{-1}$ ) le long de diverses directions de propagation pour la série  $X_2ZrSi$  ( $X=Ru, Os$ ) établies à l'aide de l'approche GGA-PBE.

	$v_l^{100}$	$v_t^{100}$	$v_l^{110}$	$v_{t1}^{110}$	$v_{t2}^{110}$	$v_l^{111}$	$v_t^{111}$
$Ru_2ZrSi$	6631.33	3605.53	6546.34	3605.53	3757.64	6517.76	3707.63
$Os_2ZrSi$	5515.22	2994.26	5499.31	2994.26	3023.39	5493.99	4248.30

En conséquence, les paramètres élastiques estimés (constantes élastiques et leurs dérivés) ont permis de découvrir que ces matériaux sont élastiquement stables, anisotropes et considérés comme des matériaux ductiles.

### III.3.3 PROPRIETES ELECTRONIQUES

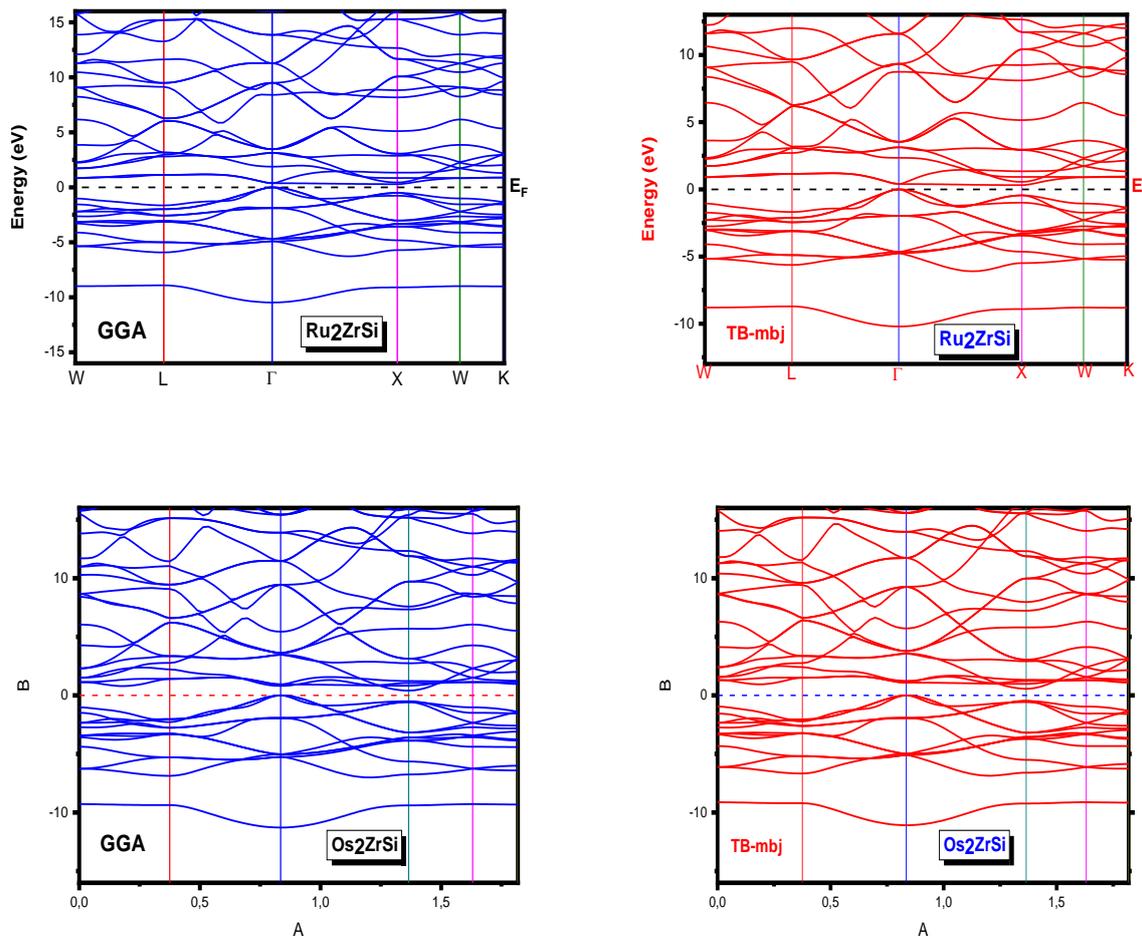
#### III.3.3.1 Structure de bande

Le calcul des propriétés électroniques d'alliage de Heusler complet de la série  $X_2ZrSi$  ( $X= Ru$  et  $Os$ ) consiste à faire ressortir la structure de la bande électronique. Les structures de bandes d'énergie, pour les deux matériaux de la série considérées dans les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin, sont calculées en appliquant les deux approches : GGA-PBE et TB-mBJ et illustrées sur la figure (III. 17). L'énergie de Fermi  $E_F$  est prise à l'énergie nulle.

**Tableau III.16** Détermination de la bande énergétique interdite  $E_g$  (eV) par les deux approches GGA-PBE et TB-mBJ.

	Méthode	$E_g$ (eV)	Position
$Ru_2ZrSi$	GGA-PBE	0.28	$\Gamma$ -X
	TB-mBJ	0.31	$\Gamma$ -X
$Os_2ZrSi$	GGA-PBE	0.42	$\Gamma$ -X
	TB-mBJ	0.57	$\Gamma$ -X

Pour les deux approximations, on voit clairement que toutes les courbes de structure de bande présentent un écart séparant les bandes de valence et celles de conduction autour du niveau de Fermi. Ainsi, chacun de nos composés montre un comportement semi-conducteur. Comme le montre la figure (III. 17), le minimum de bande de conduction est situé au point X tandis que le maximum de bande de valence est situé au point  $\Gamma$ , ce qui signifie que ces matériaux présentent une bande interdite indirecte (X- $\Gamma$ ). Les valeurs de gaps calculées sont 0.28 eV et 0.31 eV pour le composé  $Ru_2ZrSi$  tandis que pour  $Os_2ZrSi$  sont 0.42 eV et 0.57 eV avec les deux approximations GGA-PBE et TB-mBJ respectivement.



**Fig.III. 16.** Structure de bande de la série  $X_2ZrSi$  ( $X=Ru, Os$ ) avec les approximations GGA-PBE et TB-mBJ.

### III.3.3.2 Densité d'états électronique

Afin d'élaborer l'origine de la structure des bandes électroniques, les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) correspondantes pour la série des alliages de Heusler complet  $X_2ZrSi$  ( $X=Ru, Os$ ) sont déterminées en utilisant les approximations GGA-PBE et TB-mBJ (voir figure (III. 18)). Les états  $4d^65s^2$  pour Ru,  $4d^25s^2$  pour Zr et  $2s^22p^4$  pour Si sont traités comme des électrons de valence. D'après la figure (III. 18), on observe le comportement semi-conducteur des deux alliages de Heusler. En fait, l'approximation TB-mBJ conduit à une augmentation de la bande interdite d'énergie car elle affecte les positions des états électroniques. Ceci est attribué à la division d'échange entre les orbitales 4d-Ru et 4d-Zr qui crée des états inoccupés qui se produisent autour de l'EF et les poussent à des niveaux d'énergie plus élevés, provoquant l'augmentation de la taille de la bande interdite d'énergie, comme indiqué dans PDOS. Il est bien connu que l'approximation TB-mBJ donne la bande interdite exacte et fournit une prédiction satisfaisante de la valeur de la bande interdite par rapport à la méthode GGA-PBE, comme l'ont montré d'importantes recherches antérieures. D'autre part, la densité partielle des états montre que la région de valence entre -6 et -0.6 eV est principalement

dominée par les orbitales 4d du ruthénium, en particulier les orbitales d-t<sub>2g</sub> de l'atome Ru avec une faible contribution des orbitales 4d du zirconium et une petite contribution des orbitales 2p de l'atome de silicium, alors que la région de conduction est divisée en deux sous-régions. La première région entre 0.25 et 3.5 eV est principalement due aux contributions des orbitales Ru-deg hybridées avec les états Zr-4d et Si-2p. La seconde région entre 3.5 et 5.8 eV est principalement due à la contribution significative de Zr-4d (d-eg et d-t<sub>2g</sub>) avec une petite contribution des orbitales 4d-t<sub>2g</sub> de l'atome Ru et les orbitales 2p de l'atome Si.

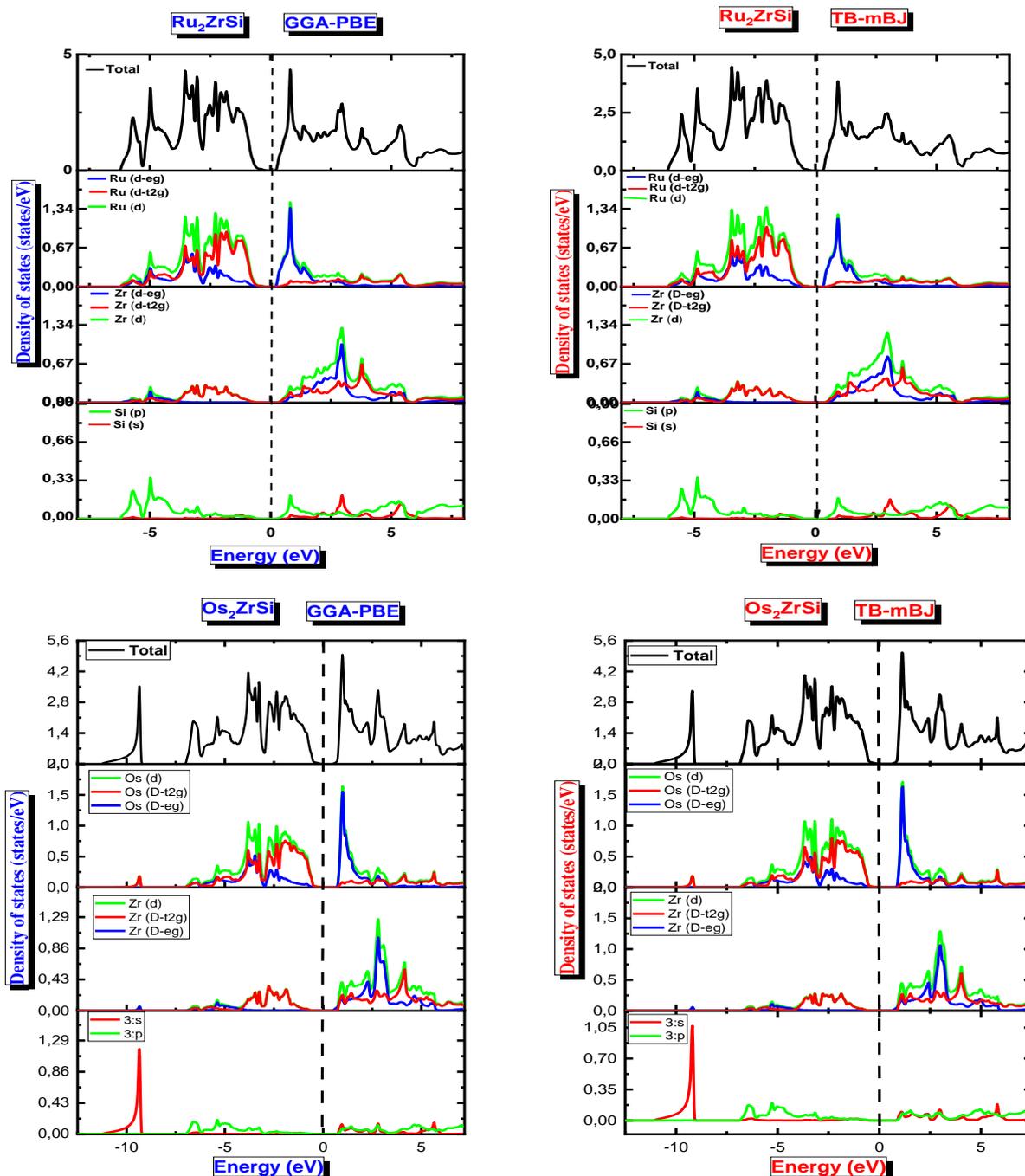
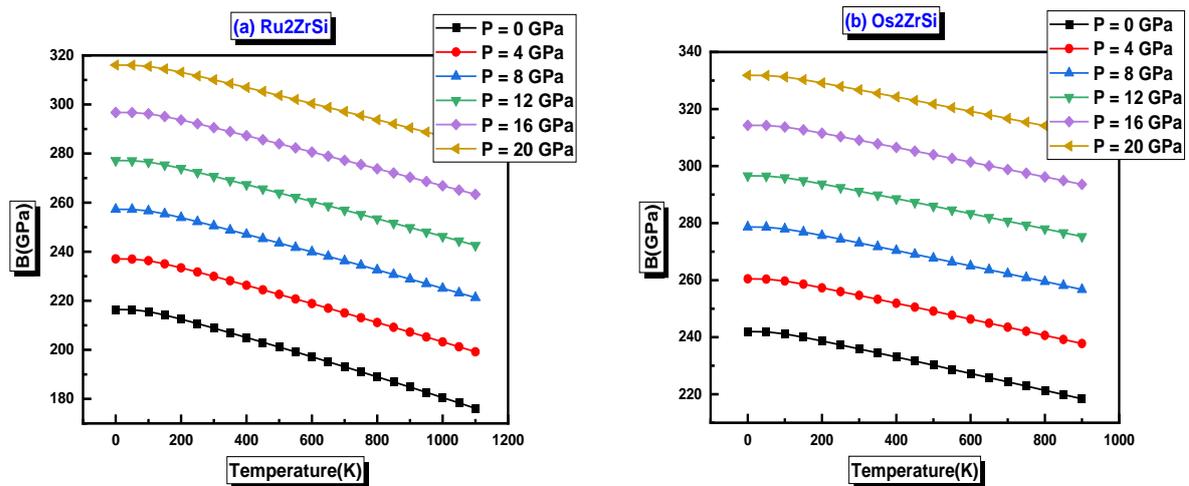


Fig.III. 17. Densité d'états électroniques de la série X<sub>2</sub>ZrSi (X=Ru, Os) déterminée par les deux approches GGA-PBE et TB-mBJ.

### III.3.4 PROPRIETES THERMODYNAMIQUES

#### III.3.4.1 Module de compressibilité

Dans la Figure (III.19), on présente les variations du module de compressibilité avec la température pour les deux matériaux  $\text{Fe}_2\text{CrAs}$  et  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$ . Le module de compressibilité reste très stable de 0 à 100 K, puis il se réduit au-delà de cette température (100 K). La même remarque est retrouvée également pour plusieurs valeurs de pression pour les deux composés. Pour chaque température indiquée, le module de compressibilité augmente de manière quasi-linéaire en fonction de la pression. Ainsi, la compressibilité se réduit lorsque la température monte pour une pression déterminée et croît à mesure que la pression progresse pour une température déterminée. On peut récapituler en disant que la dureté de nos alliages diminue lorsque la température monte et augmente sous compression. A pression nulle et température nulle, les résultats obtenus pour le module de compressibilité  $B$  sont de 216,52 GPa pour le  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  et 242,07 GPa pour le  $\text{Os}_2\text{ZrSi}$ , ce qui signifie que ces dernière valeurs sont en excellent accord avec celles obtenues par les constantes élastiques ainsi que celles découlant des propriétés structurales.



**Figure III.18:** Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour (a)  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  et (b)  $\text{Os}_2\text{ZrSi}$ .

#### III.3.4.2 Chaleur spécifique à volume constant

On peut voir sur la figure III.20 que la chaleur spécifique à volume constant  $C_V$  conserve la même allure en fonction de la température pour les deux alliages examinés. La croissance de la température entraîne une croissance accélérée de la capacité thermique à des températures inférieures à la température ambiante. Ensuite cette dernière devient lente à des températures élevées au voisinage de la limite de Dulong et Petit qui est égale à  $97.7 \text{ J.K}^{-1}.\text{Mol}^{-1}$  et  $97.5 \text{ J.K}^{-1}.\text{Mol}^{-1}$  pour le  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  et le  $\text{Os}_2\text{ZrSi}$  respectivement. Ce caractère est accordé à tout matériau solide à une température élevée. Il est

également remarqué que pour une certaine température, la chaleur spécifique décroît de manière pratiquement linéaire en fonction de la croissance de la pression exercée.

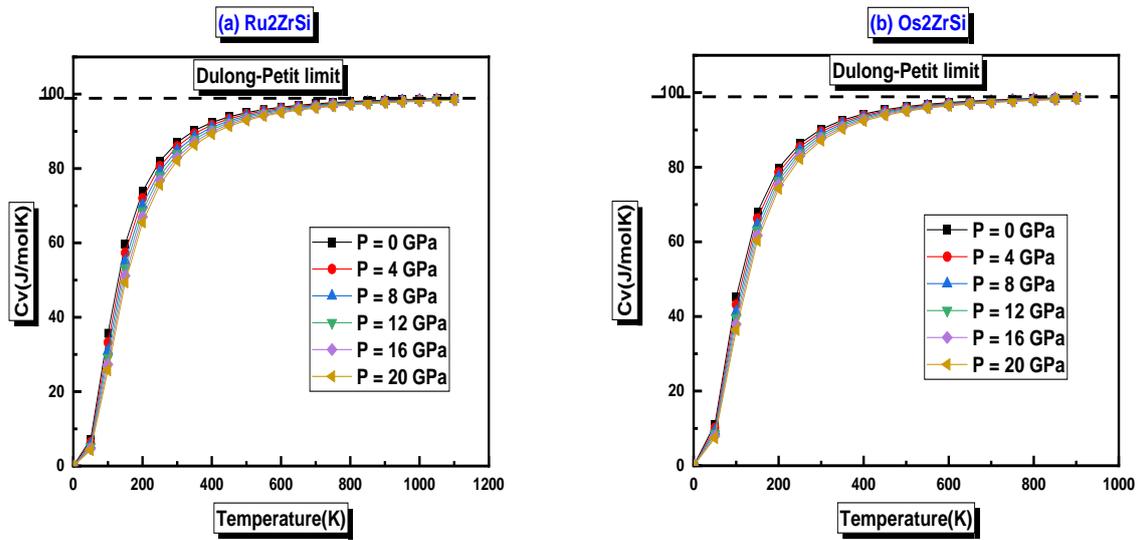


Figure III.19: Variation de la capacité calorifique  $C_v$  en fonction de la température à différentes pressions pour (a)  $Ru_2ZrSi$  et (b)  $Os_2ZrSi$ .

### III.3.4.3 Température de Debye

La figure III.21 illustre les variations de la température  $\theta_D$  de Debye en fonction de la température à différentes pressions pour les deux composés de notre deuxième série. Cette température connaît une variation identique en fonction de la température pour les deux alliages et elle est pratiquement stable entre 0 et 100 K, ensuite elle décroît de façon linéaire au-delà de  $T=100$  K. On peut voir aussi que, si l'on fixe la température,  $\theta_D$  croît proportionnellement à la pression exercée, de sorte que sa variation par rapport à la température et à la pression ressemble à la variation du module de compressibilité  $B$ .

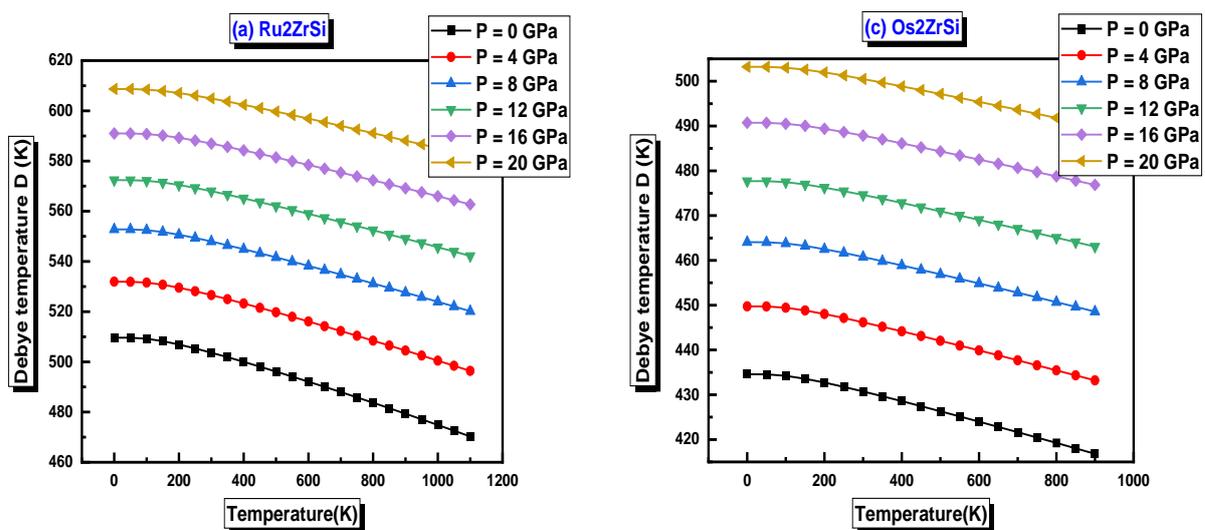
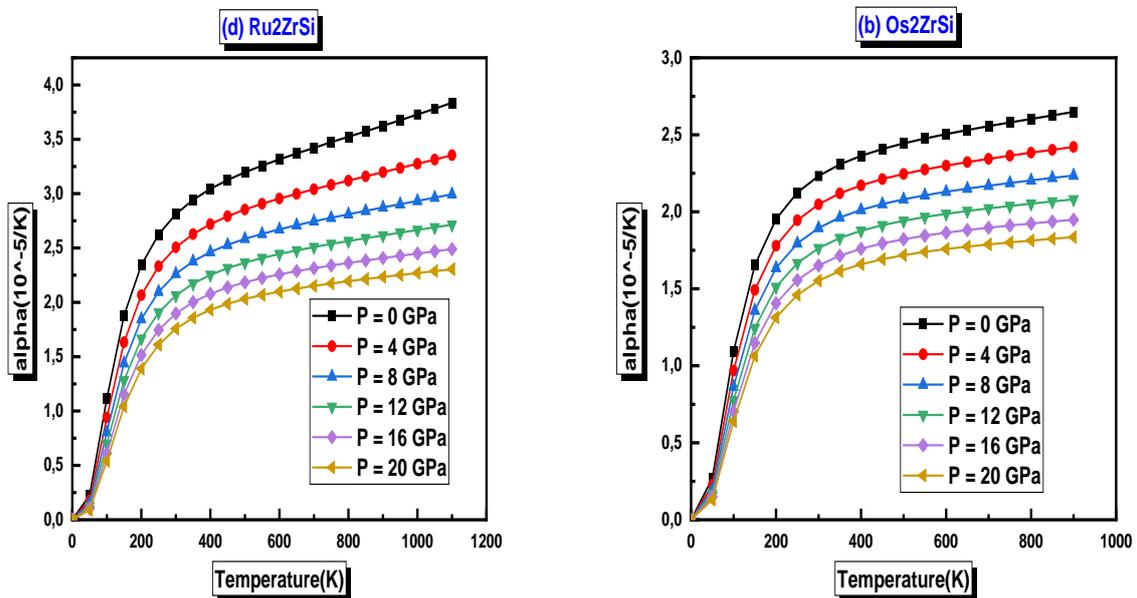


Figure III.20: Variation de la température de Debye  $\theta_D$  en fonction de la température à différentes pressions pour (a)  $Ru_2ZrSi$  et (b)  $Os_2ZrSi$ .

A pression nulle et à température nulle, les valeurs de la température de Debye  $\theta_D$  obtenues sont de 509.62 K et 433.02 K pour  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  et  $\text{Os}_2\text{ZrSi}$  respectivement, ce qui signifie que celles-ci sont en bon accord avec celles déterminées au moyen des constantes élastiques.

### III.3.4.4 Coefficient de dilatation thermique

La figure III.22 présente les variations du coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  par rapport à la température sous différentes pressions pour nos deux composés. Ce paramètre croît jusqu'à la valeur  $2.82 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  et  $2.23 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  pour l'alliage  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  et l'alliage  $\text{Os}_2\text{ZrSi}$  respectivement, à température ambiante et pression nulle avant de se stabiliser au-dessus de cette dernière. Il croît avec la température jusqu'à la température de 300 K, avant de se stabiliser au-dessus de cette dernière. Donc, les hautes températures ne l'affectent pas, alors que les variations de pression indiquent un résultat inverse, c'est-à-dire que le coefficient  $\alpha$  décroît avec la croissance de la température suite à la compression de la structure des deux matériaux. Dans le cas d'une élévation de la pression, la variation du paramètre  $\alpha$  avec la température se trouve réduite. Quand la température est fixée, l'expansion thermique décroît quasi linéairement avec l'augmentation de la pression et reste très petite pour des températures et des pressions plus élevées également.



**Figure III.21:** Variation de coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  en fonction de la température à différentes pressions pour (a)  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  et (b)  $\text{Os}_2\text{ZrSi}$ .

### III.3.5 PROPRIETES THERMOELECTRIQUES

Les variations de la conductivité électrique par temps de relaxation ( $\sigma/\tau$ ), le Seebeck coefficient ( $S$ ), conductivité thermique par temps de relaxation ( $k/\tau$ ) et le facteur de mérite ( $ZT$ ) en fonction de la température entre 50 K et 800 K pour la série des alliages de Heusler  $X_2ZrSi$  complet ( $X= Ru, Os$ ), sont représentées sur les figures (III. 23-26).

#### III.3.5.1 Coefficient Seebeck « S »

La figure (III. 23) illustre la variation du coefficient Seebeck ( $S$ ) calculé des composés  $X_2ZrSi$  ( $X= Ru, Os$ ) en fonction de la température. D'après la figure (III. 19a) le coefficient de seebeck  $S$  augmente linéairement entre  $2.15 \times 10^{-4}$  V/K à 50K et  $2.67 \times 10^{-4}$  V/K à 200K , puis, il diminue fortement jusqu'à  $1.6 \times 10^{-4}$  V/K à 800 K pour le matériau  $Ru_2ZrSi$ . A température ambiante, la valeur du coefficient Seebeck est d'environ  $2.62 \times 10^{-4}$  V/K. Concernant l'alliage  $Os_2ZrSi$ , la figure (III.19b) affiche une augmentation rapide de ce coefficient de  $2.30 \times 10^{-4}$  V/K à 50 K jusqu'à  $2.67 \times 10^{-4}$  V/K à 200 K puis une diminution lente à  $2.38 \times 10^{-4}$  V/K à 800 K. A  $T=300$  K, l'alliage  $Os_2ZrSi$  possède un coefficient de Seebeck égale à  $2.46 \times 10^{-4}$  V/K. Toutes les valeurs obtenues de  $S$  sont positives pour toute la gamme de température des deux matériaux, ce qui suggère la présence de porteurs de charge de type P comme porteurs principaux.

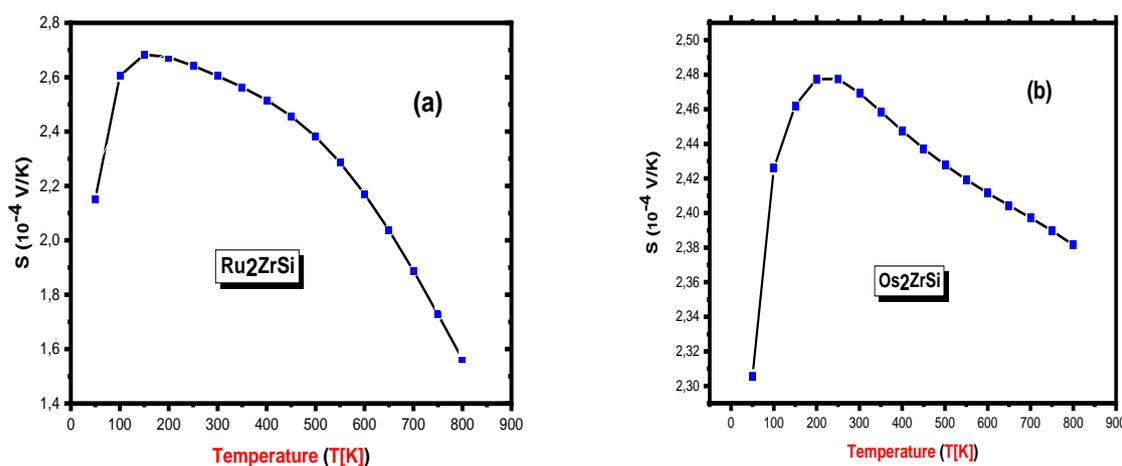
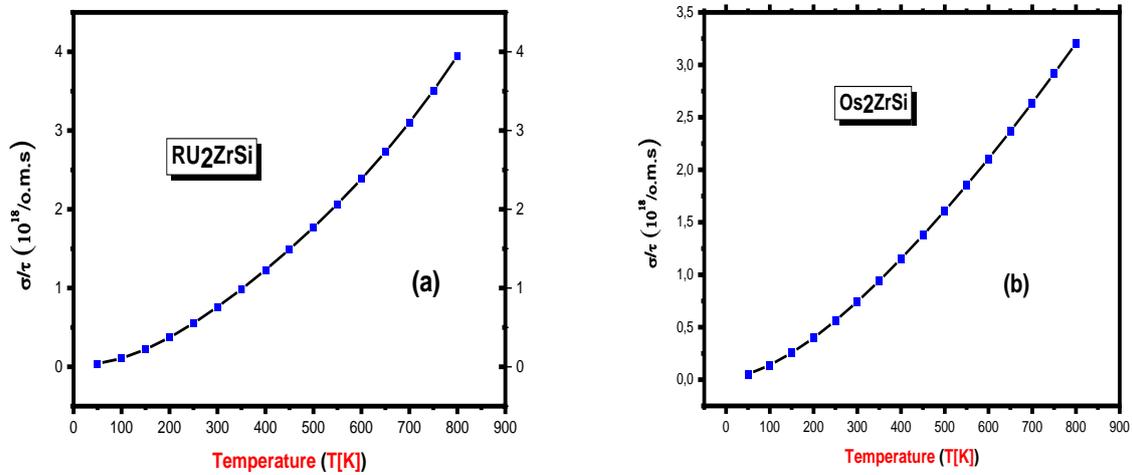


Fig.III. 22 Variation du coefficient de Seebeck en fonction de la température pour (a)  $Ru_2ZrSi$  et (b)  $Os_2ZrSi$

#### III.3.5.2 Conductivité électrique

La figure (III. 24) illustre l'évolution la conductivité électrique par temps de relaxation ( $\sigma/\tau$ ) en fonction de la température pour les deux alliages de Heusler complet  $Ru_2ZrSi$  et  $Os_2ZrSi$ . Pour chacun des deux matériaux la conductivité montre une variation non linéaire et s'accroît lentement avec l'élévation de la température de  $4.01 \times 10^{16}$  ( $\Omega.m.s$ ) $^{-1}$  à 50 K à  $3.94 \times 10^{18}$  ( $\Omega.m.s$ ) $^{-1}$  à 800 K. A la

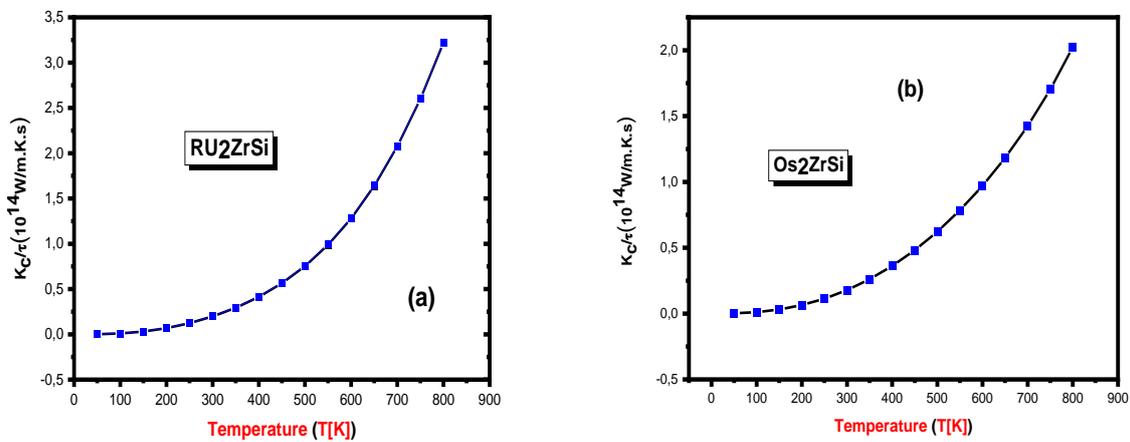
température ambiante  $T=300\text{K}$  la conductivité électrique par temps de relaxation est estimée à environ de  $7.59 \times 10^{17} (\Omega.\text{m.s})^{-1}$  et  $7.45 \times 10^{17} (\Omega.\text{m.s})^{-1}$  pour  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  et  $\text{Os}_2\text{ZrSi}$  respectivement.



**Fig.III. 23** Variation de la conductivité électrique par temps de relaxation en fonction de la température pour (a)  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  et (b)  $\text{Os}_2\text{ZrSi}$ .

### III.3.5.3 Conductivité thermique

La figure (III.25) montre les variations de la conductivité thermique par temps de relaxation en fonction de la température de la série  $\text{X}_2\text{ZrSi}$  ( $\text{X} = \text{Ru}, \text{Os}$ ).



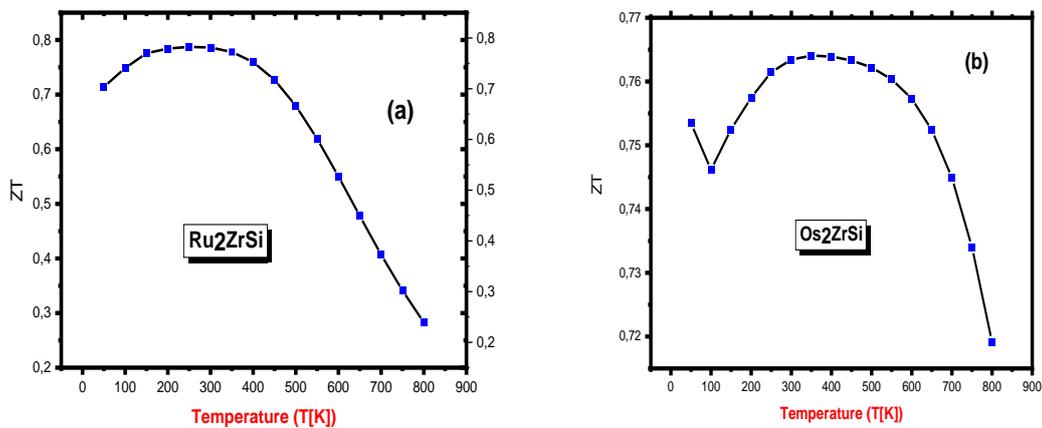
**Fig.III. 24** Variation de la conductivité thermique par temps de relaxation en fonction de la température pour (a)  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  et (b)  $\text{Os}_2\text{ZrSi}$ .

On observe clairement sur cette courbe que la conductivité thermique ( $K_e/\tau$ ), pour la série des matériaux étudiés a un caractère croissant avec l'augmentation de la température, on voit que la variation non linéaire de  $K_e/\tau$  pour l'alliage  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  augmente de  $1.77 \times 10^{11} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$  à 50K jusqu'à  $3.22 \times 10^{14} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$  à 800 K tandis que pour l'alliage  $\text{Os}_2\text{ZrSi}$  on peut voir une croissance, passant de  $1.87 \times 10^{11} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$  à 50K jusqu'à  $2.02 \times 10^{14} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$  à 800 K. Au voisinage de la température

ambiante,  $K_e/\tau$  est égale à  $1.99 \times 10^{14} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$  et  $1.78 \times 10^{13} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$  pour  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  et  $\text{Os}_2\text{ZrSi}$  respectivement.

### III.3.5.4 Facteur de mérite

Dans le but de mesurer la performance thermoélectrique de la série des matériaux examinés  $\text{X}_2\text{ZrSi}$  ( $\text{X} = \text{Ru}, \text{Os}$ ) dans la présente recherche, nous avons déterminé la variation du facteur de mérite en fonction de la température prise entre 50 et 800 K. Les résultats de calculs pour ce paramètre sont présentés dans la figure (III.26). D'après cette figure, on constate que le facteur de mérite (ZT) correspondant à l'alliage  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  augmente presque linéairement avec l'augmentation de la température de 50K jusqu'à 200 K, puis il se stabilise dans l'intervalle [200 K-400 K]. Il atteint sa valeur maximale ( $ZT_{\text{max}} = 0.78$ ) à la température ambiante (300 K). A des températures supérieures à 400 K, le facteur de mérite décroît quasi linéairement avec l'élévation de la température jusqu'à une valeur de 0.28 à 800 K. La valeur de ZT est égale à 0.75 à 50 K, 0.76 à 200 K et 0.61 à 550 K, ce résultat confirme que l'alliage  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  constitue un bon candidat pour les applications thermoélectriques à des températures inférieures à 550 K.



**Fig.III.25** Variation du facteur de mérite ZT en fonction de la température pour (a)  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  et (b)  $\text{Os}_2\text{ZrSi}$ .

La figure (III. 26\_b) pour le deuxième alliage de notre série ( $\text{Os}_2\text{ZrSi}$ ) présente un comportement similaire sauf que les valeurs maximales de ZT varie entre 0.72 et 0.77 est observé à une à basses et hautes températures. A  $T=300 \text{ K}$ , ce matériau possède un facteur de mérite égal à 0.77. Sur la base de ces résultats obtenus, on déduit que nos matériaux présentent une performance thermoélectrique considérable à basses et hautes températures. Par conséquent, les valeurs de ZT de nos alliages de Heusler complet  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  et  $\text{Os}_2\text{ZrSi}$  sont très proches de l'unité et en bon accord avec celles obtenues par S. S. Essaoud et A. S. Jbara [62] dans l'étude de l'alliage  $\text{Co}_2\text{ZrSi}$ , ce qui confirme que nos deux

matériaux peuvent être utilisés dans la fabrication des dispositifs thermoélectriques. Étant donné qu'aucune donnée expérimentale n'a été rapportée jusqu'à présent concernant ces solides, nos prédictions théoriques sont susceptibles d'être vérifiées expérimentalement.

### III.4 CONCLUSION

En résumé, nous avons réalisé dans la première partie les calculs de premiers principes pour sonder les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques thermodynamique et thermoélectriques des alliages de Heusler complet  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$  et  $\text{Fe}_2\text{CrAs}$  en utilisant la méthode FP-LAPW. L'étude des propriétés structurales affirme que les deux composés sont ferromagnétiques et stables dans la structure  $L2_1$  de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ . Les valeurs négatives de l'enthalpie de formation donnent la confirmation de la stabilité thermodynamique de ces composés de Heusler dans la phase cubique et leur possibilité d'être synthétisés. En calculant l'énergie de cohésion, nous pouvons à nouveau corroborer la stabilité structurale de nos composés. L'étude de la dispersion des phonons montre la stabilité dynamique de ces solides. La structure de bande montre une bande interdite indirecte pour le  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$  dans la direction des spins minoritaires au point  $\Gamma$ -X (0.65 eV) pour l'approximation GGA-PBE et 1.23 eV au point  $\Gamma$ -W pour l'approximation TB-mBJ. Pour le matériau  $\text{Fe}_2\text{CrAs}$ , la structure de bande présente une bande interdite direct dans la direction des spin minoritaires au point  $\Gamma$ , égale à 0.528 eV, 1.165 eV pour les approches GGA-PBE et TB-mBJ respectivement. Les propriétés magnétiques sont estimées en raison de calcul des moments magnétiques locaux de chaque atome ainsi que le moment magnétique total pour chaque composé, ce dernier présente une valeur entière égale à 3 obéissant à la règle de Slater-Pauling  $\mu_{\text{tot}}=(Z_{\text{tot}}-24)$  pour les deux composés  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$  et  $\text{Fe}_2\text{CrAs}$  et confirmant leur demi-métallicité. Les propriétés élastiques régissent la stabilité mécanique des alliages de notre série, qui sont anisotropes et ductiles. Notre étude thermoélectrique prédit que le  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$  et le  $\text{Fe}_2\text{CrAs}$  sont des matériaux thermoélectriques probables avec des valeurs considérables de la figure de mérite à basse et haute température. A partir de ces résultats, nous pouvons confirmer que nos matériaux sont appropriés pour l'application en spintronique et dans le domaine de fabrication des dispositifs thermoélectriques. Concernant la deuxième partie de calcul, l'étude des propriétés structurales révèle que les deux composés sont stables dans la structure de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  en phase non magnétique (NM). Les valeurs négatives de l'enthalpie de formation  $\Delta H_f$  et celles de l'énergie de cohésion  $E_{\text{coh}}^{X_2YZ}$  calculées pour les deux alliages permettent de confirmer que ces matériaux sont aussi thermodynamiquement stables et pourraient être expérimentalement synthétisés. Les propriétés mécaniques et élastiques confirment que ces solides sont mécaniquement stables, anisotropes et ductiles. De plus, les résultats obtenus des propriétés

électroniques présentent un caractère semi-conducteur pour les deux alliages  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  et  $\text{Os}_2\text{ZrSi}$  avec une bande interdite indirecte aux points  $\Gamma$ -X en utilisant les deux approximations appliquées GGA-PBE et TB-mBJ. Nous avons également étudié les propriétés thermoélectriques des Heusler ternaires  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  et  $\text{Os}_2\text{ZrSi}$ , qui s'avèrent très intéressantes et prometteuses en raison des faibles conductivités thermiques ( $1.99 \times 10^{14} \text{ W} \cdot (\text{K}^2 \cdot \text{m} \cdot \text{s})^{-1}$  et  $1.78 \times 10^{13} \text{ W} \cdot (\text{K}^2 \cdot \text{m} \cdot \text{s})^{-1}$ ), des coefficients Seebeck élevés ( $2.62 \times 10^{-4} \text{ V/K}$  et  $2.46 \times 10^{-4} \text{ V/K}$ ) et des conductivités électrique élevées ( $7.59 \times 10^{17} (\Omega \cdot \text{m} \cdot \text{s})^{-1}$  et  $7.45 \times 10^{17} (\Omega \cdot \text{m} \cdot \text{s})^{-1}$ ), aboutissant à un facteur de mérite (ZT) remarquable et proche de l'unité. Sur la base de ce résultat, les deux matériaux  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  et  $\text{Os}_2\text{ZrSi}$  sont de bons candidats pour la fabrication des dispositifs thermoélectriques à basses et à hautes températures.

### III. 5 RÉFÉRENCES

- [1] M. Houari, B. Bouadjemi, A. Abbad, W. Benstaali, S. Haid, T. Lantri, A. Zitouni, B. Bouhafs and Z. Aziz, "Structural, electronic and optical properties of cubic fluoroelpasolite  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$  by density functional theory", *Chin. J. Phys.* 1756 (2018).
- [2] S. Chatterjee, S. Das, S. Pramanick, S. Giri, A. Banerjee and S. Majumdar, "Anomalous transport and magnetic behaviours of the quaternary Heusler compounds  $\text{CoFeTiSn}$  and  $\text{CoFeVGa}$ ", *J. Magn. Mater.* 478 155 (2019).
- [3] H. C. Kandpal, G. H. Fecher and C. Felser, "Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 1507 2007.
- [4] Reuss A and Angew, "Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle", *Z. Math. Mech.* 9 49 (1929).
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, "Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems", *Comput. Phys. Commun.* 59 399-415 (1990).
- [6] F. Tran and P. Blaha, "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential", *Phys. Rev. Lett.* 102 226401 (2009).
- [7] B. S. Chen, Y. Z. Li, X. Y. Guan, C. Wang, C. X. Wang and Z. Y. Gao, "First-Principles Study of Half-Metallic and Magnetic Properties for the Heusler Alloys  $\text{Fe}_2\text{CrX}$  (X= P, As, Sb, Bi)", *J. Supercond. Nov. Magn.* 28 1559 (2015).
- [8] S. H. Aly and R. M. Shabar, "First principles calculation of elastic and magnetic properties of Cr-based\_full-Heusler\_alloys", *J. Magn. Mater.* 360 143 (2014).
- [9] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark and M. C. Payne, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code", *J. Phys. Condens. Matter* 14 2717 (2002).
- [10] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients", *Rev. Mod. Phys.* 64 1045 (1992).
- [12] F. Heusler, "Über magnetische Manganlegierungen", *Verhandlungen Dtsch. Phys. Ges.* 5 219 (1903).
- [12] O. Heusler, "Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Mangan-Aluminium Kupferlegierungen", *Ann Phys.* 19 155 (1934).
- [13] A. J. Bradley and J. W. Rogers, "The crystal structure of the Heusler alloys" *Proc. R. Soc. Lond.* A144 340-359 (1934).
- [14] G. D. Liu, X. F. Dai, S. Y. Yu, Z. Y. Zhu, J. L. Chen, G. H. Wu, H. Zhu and J. Q. Xiao, "Physical and electronic structure and magnetism of : Experiment and density-functional theory calculations",

Phys. Rev. B 74 054435 (2006).

[15] T. Graf, C. Fesler and S. S. P. Parkin, "Simple rules for the understanding of Heusler compounds", Prog. Solid. State. Ch, 39 1 (2011).

[16] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Medsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, "An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties", Vienna University Technology, Vienna, Austria, (2001).

[17] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", 78 1396 (1997).

[18] F. Tran and P. Blaha, "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential", Phys. Rev. Lett. 102 226401 (2009).

[19] G. K. H. Madsen and D. J. Singh, "BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities", Comput. Phys. Commun. 175 67 (2006).

[20] F. D. Murnaghan, "The Compressibility of Media under Extreme Pressures", Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 244 (1944).

[21] S. A. Khandy, I. Islam, D. C. Gupta, R. Khenata and A. Laref, "Lattice dynamics, mechanical stability and electronic structure of Fe-based Heusler semiconductors", Scientific Reports, 9 1475 (2019).

[22] N. Karimian and F. Ahmadian, "Electronic structure and half-metallicity of new quaternary Heusler alloys NiFeTiZ (Z=Si, P, Ge, and As)", Solid State Commun. 223 60 (2015).

[23] G. Hautier, S. P. Ong, A. Jain, C. J. Moore and G. Ceder, "Accuracy of density functional theory in predicting formation energies of ternary oxides from binary oxides and its implication on phase stability", Phys. Rev, 85 155208 (2012).

[24] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni and I. Dabo, "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials", J. Phys. Condens. Matter, 21 395502 (2009).

[25] X. Gonze, D. C. Allan and M. P. Teter, "Dielectric tensor, effective charges, and phonons in  $\alpha$ -quartz by variational density-functional perturbation theory", Phys. Rev. Lett, 68 3603 (1992).

[26] S. I. Tomonoga, "The Story of Spin", university of Chicago press, 1997.

[27] M. BENHAMIDA, " Propriétés structurale, élastiques et électronique d'alliages de nitrure des métaux de transitions", Thèse de doctorat, UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF Algérie (2014).

[28] H. LANGUEUR, " Propriétés structurales, élastiques et dynamiques des semiconducteurs IV-IV", Thèse de doctorat, UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF Algérie (2018).

[29] M. Dacorogna, J.s. Ashkenazi and M. Peter, "Ab initio calculation of the tetragonal shear moduli of the cubic transition metals", Phy. Rev. B., 26 5975(1982).

- [30] N. Christensen, "Force theorem & elastic constants of solids", *Solid State Commun*, 49 701 (1984).
- [31] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", 7ed, by Wiley and sons, Inc. (1996).
- [32] W. D. Callister, "Science et Génie des Matériaux : Cours et exercices", Dunod (2003).
- [33] M. Born, On the stability of crystal lattices. I, "Proc. Cambridge", *Philos. Soc.*, 36 160 (1940).
- [34] M. Born, K. Huang, "Dynamical Theory of Crystal Lattices", édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [35] W. Voigt. *Lehrbuch der Kristallphysik* Teubner, Leipzig 313-315 (1928).
- [36] A. Reuss, A. Angew, "Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle", *Math. Mech.*, 9 49-58 (1929).
- [37] S. A. Khandy, I. Islam, K. Kaur, A. Nazir and A. Laref, "Electronic structure, magnetism and elastic properties of Inverse Perovskite Carbide: A first principles study", *Phys. B: Condens. Matter* 578 411839 (2020).
- [38] D.G. Pettifor, "Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics", *Mater. Sci. Technol*, 8 345-349(1992).
- [39] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, R.S. Kumar, A.L. Cornelius, M.F. Nicol, A. Svane, A. Delin and B. Johansson, "High-pressure structural, elastic, and electronic properties of the scintillator host material  $\text{KMgF}_3$ ", *Phys. Rev*, 76 014107 (2007).
- [40] S. F. Pugh, "XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals", *Phil. Mag.* 45, 823-843 (1954).
- [41] N. Frantsevich, F. F. Voronov, S. K. Bocuta and I. N. Frantsevich (Ed.). "Elastic constants and elastic moduli of metals and insulators", *Handbook*, Naukova Dumka, Kiev, pp.60- 180 (1983).
- [42] J. Haines, J. M. Leger and G. Bocquillon, "Synthesis and design of superhard materials", *Annu. Rev. Mater. Sci.* 31 1 (2001).
- [43] E. Schreiber, O. L. Anderson and N. Soga, "Elastic Constants and Their Measurements", *J. Appl. Mech. Sep*, 42 747-748 (1975).
- [44] O. L. Anderson, "A simplified method for calculating the debye temperature from elastic constants", *J. Phys. Chem. Solids* 24 909-917 (1963).
- [45] M. BLACKMANN, "The Specific Heat of Solids", *Hand. Physik.* 7, 325 (1955).
- [46] D. Royer and E. Dieulesaint, "Elastic Waves in Solids", Masson, Paris, 1996 (in French).
- [47] J. Faist, "Introduction à la Physique des Semi-Conducteurs", Université de Neuchâtel, Mai (2001).
- [48] R. J. Soulen, JR. J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry and J. M. D. Coey, "Measuring the Spin Polarization of a Metal with a Superconducting Point Contact", *Science* 282 85-88 (1998).
- [49] 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*, 66 174429 (2002).

- [50] N. Zheng and Y. Jin Y, "Band-gap and Slater–Pauling rule in half-metallic Ti<sub>2</sub>-based Heusler alloys: A first-principles study", *J. Magn. Magn. Mater.* 324 3099-3104 (2012).
- [51] A. J. Birsan, "Magnetism in the new full-Heusler compound, Zr<sub>2</sub>CoAl: A first-principles study", *Curr. Appl. Phys.*, 14 1434-1436 (2014).
- [52] C. Zener, "Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure", *Phys. Rev.* 82 403 (1951).
- [53] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov and C. Felser, "Investigation of Co<sub>2</sub>FeSi: The Heusler compound with highest Curie temperature and magnetic moment", *Appl Phys Lett*, 88 032503 (2006).
- [54] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin and J. Morais, "Geometric, electronic, and magnetic structure of Co<sub>2</sub>FeSi: Curie temperature and magnetic moment measurements and calculations", *Phys. Rev. B* 72 184434 (2005).
- [55] A. T. Petit, P. L. Dulong, "Recherches sur la mesure des températures et sur les lois de la communication de la chaleur", *Ann. Chim. Phys.* 10, 395 (1819).
- [56] G.K. Madsen and D.J. Singh, "BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities", *Comput. Phys. Commun.* 175 67-71 (2006).
- [57] A. Yusufu, K. Kurosaki, A. Kosuga, T. Sugahara, Y. Ohishi, H. Muta and S. Yamanaka, "Thermoelectric properties of Ag<sub>1-x</sub>GaTe<sub>2</sub> with chalcopyrite", *Appl. Phys. Lett.* 99 061902 (2011).
- [58] S. Yabuuchi, M. Okamoto, A. Nishide Y. Kurosaki and J. Hayakawa, "Large Seebeck Coefficients of Fe<sub>2</sub>TiSn and Fe<sub>2</sub>TiSi: First-Principles Study", *J. Appl. Phys. Express.* 6 025504 (2013).
- [59] S. Sharma et P. Kumar, "Investigation of electronic, magnetic and transport properties of full-Heusler alloys Fe<sub>2</sub>TiX (X = As and Sb)", *Chinese J. Phys.* 9073(2017).
- [60] S. Sharma et S. K. Pandey, "Investigation of the electronic and thermoelectric properties of Fe<sub>2</sub>ScX (X = P, As and Sb) full Heusler alloys by using first principles calculations", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 47 (2014) 445303.
- [61] J. E. Saal, S. Kirklin, M. Aykol, B. Meredig and C. Wolverton, "Materials Design and Discovery with High-Throughput Density Functional Theory: The Open Quantum Materials Database (OQMD)", *Jom*, 65 1501-1509 (2013).
- [62] S. S. Essaoud et A. S. Jbara, "First-principles calculation of magnetic, structural, dynamic, electronic, elastic, thermodynamic and thermoelectric properties of Co<sub>2</sub>ZrZ (Z = Al, Si) Heusler alloys", *J. Magn. Magn. Mater.*, 531 (2021).

## CONCLUSION GENERALE

Ce travail de recherche a été conçu dans le but de découvrir de nouveaux matériaux, qui combinent diverses caractéristiques en même temps, pour des applications en spintronique et en thermoélectricité. Nous avons présenté une étude théorique sur plusieurs propriétés physiques de deux séries d'alliage de Heusler  $\text{Fe}_2\text{CrZ}$  ( $Z=\text{Sb, As}$ ) et  $\text{X}_2\text{ZrSi}$  ( $X=\text{Ru, Os}$ ) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) intégrée dans le programme de calcul Wien2k et dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons déterminé les propriétés structurales, mécaniques, électroniques, magnétiques, thermodynamiques et thermoélectriques des alliages de Heusler complet  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$ ,  $\text{Fe}_2\text{CrAs}$ ,  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  et  $\text{Os}_2\text{ZrSi}$  en utilisant l'approximation généralisée du gradient avec Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) et Beck-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB -mBJ).

Nous avons entamé la détermination des propriétés structurales, dans les deux configurations possibles de la structure, pour les quatre matériaux dans chacune des deux phases ferromagnétique FM et non magnétique (NM). Le bilan réalisé indique que la stabilité de des deux premiers matériaux est assurée dans la phase ferromagnétique (FM) de la structure  $L2_1$  de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  et dans la configuration non magnétique (NM) de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  pour les deux autres. Les propriétés structurales telles que le paramètre de maille, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée par rapport à la pression sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques existant dans la littérature. Par la suite, nous avons focalisé notre étude sur la vérification de la stabilité structurale, thermodynamique, mécanique et dynamique. Nous avons estimé l'énergie de formation ( $E_f$ ) par atome et celle de cohésion pour chaque matériau qui s'avère être de signe négatif pour tous les deux séries d'alliages de Heuser; ce qui implique que ces derniers présentent une stabilité énergétique et peuvent être synthétisés expérimentalement. Il ressort de l'étude de la dispersion des phonons que l'absence de fréquences imaginaires et les fréquences négatives dans la dispersion pour les deux composés témoignent de leur stabilité dynamique. Puis nous nous sommes concentrés sur le calcul des propriétés mécaniques dans le but de vérifier, d'une part, la stabilité mécanique et de déterminer les différentes grandeurs mécaniques de l'autre part. Nous avons montré que les valeurs du module de compressibilité  $B$  résultant de l'ajustement de l'équation d'état EOS (tableau1) à celles obtenues en fonction des constantes élastiques concordent idéalement pour tous les matériaux étudiés. Cette concordance confirme la précision et la fiabilité de nos calculs. Les résultats obtenus pour la pression de Cauchy montre que l'alliage  $\text{Fe}_2\text{CrAs}$  est fragile tandis que les alliages  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$ ,  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  et  $\text{Os}_2\text{ZrSi}$  sont ductiles. Ces comportements sont confirmés aussi grâce aux valeurs déterminées par le rapport  $B/G$ . Les valeurs considérables du module de cisaillement ( $G$ ) indiquent que les deux matériaux de la première série subissent des déformations moins importantes tandis que les valeurs moyennes de ce

paramètre signifient que les alliages de la deuxième série peuvent subir des déformations considérables. Il est à noter que les valeurs du module de cisaillement  $G$  sont plus faibles que celles de  $B$  pour les quatre alliages, on peut donc en conclure qu'ils sont plus résistants à la compression volumique qu'au cisaillement. Les quatre composés étudiés possèdent un module de Young élevé et la plus grande valeur de ce modules est obtenue pour le composé  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$  ce qui signifie que ce dernier subit des faibles déformations. Les valeurs du paramètre d'anisotropie ( $A$ ) calculées sont égales à 2.58, 0.66, 0.92 et 0.96 pour  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$ ,  $\text{Fe}_2\text{CrAs}$ ,  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  et  $\text{Os}_2\text{ZrSi}$  respectivement. Ces valeurs sont différente de 1, ce qui signifie que ces composés sont caractérisés par une anisotropie élastique profonde.

Pour le calcul des propriétés électroniques, les structures de bande et les densités d'états totales et partielles montrent que les alliages  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$  et  $\text{Fe}_2\text{CrAs}$  sont des demi-métaux, alors que  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  et  $\text{Os}_2\text{ZrSi}$  sont des semi-conducteurs. Le matériau demi-métal  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$  présente le minimum de la bande de conduction (CBM) et le maximum de la bande de valence aux points de symétrie  $\Gamma$ -X pour les deux approximations GGA-PBE et TB-mBJ, respectivement. Ces derniers se situent dans le point  $\Gamma$  pour l'autre demi-métal ( $\text{Fe}_2\text{CrAs}$ ) dans les deux approches. Ceci provoque un gap indirect de 0.65, 1.23 eV pour le  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$  et un gap direct de 0.528, 1.165 eV pour le  $\text{Fe}_2\text{CrAs}$  respectivement. Concernant notre série de semi-conducteur, le minimum de bande de conduction est situé au point X tandis que le maximum de bande de valence est situé au point  $\Gamma$ , ce qui signifie que les deux matériaux  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  et  $\text{Os}_2\text{ZrSi}$  présentent une bande interdite indirecte égale à 0.28 eV et 0.31 eV pour  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  et égale à 0.42 eV et 0.57 eV pour  $\text{Os}_2\text{ZrSi}$  respectivement. Nos résultats de la densité d'états fournit une interprétation approfondie de la contribution des atomes pour des diverses orbitales dans la structure électronique. Ils montrent à nouveau que les alliages de la série  $\text{Fe}_2\text{CrZ}$  ( $Z=\text{Sb}$ ,  $\text{As}$ ) sont des demi-métaux et que les alliages de la série  $\text{X}_2\text{ZrSi}$  ( $X=\text{Ru}$ ,  $\text{Os}$ ) sont des semi-conducteurs.

Le calcul des propriétés magnétiques est focalisé sur la détermination des moments magnétiques locaux de chaque atome ainsi que le moment magnétique total pour les deux premiers composés. La valeur entière obtenue du moment total  $3\mu\text{B}$  est égale à celle calculée par la règle de Slater et Pauling ce qui confirme la demi-métallicité des matériaux de la première série.

Dans le but d'étudier l'influence de la température et la pression sur les grandeurs thermodynamiques, nous avons déterminé les propriétés thermodynamiques. La grande valeur obtenue de la capacité thermique confère au composé  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$  la particularité de stocker la chaleur mieux que le  $\text{Fe}_2\text{CrAs}$ . De plus, les valeurs du module de compressibilité obtenues sont en bon accord avec celles déterminées dans les propriétés structurales et mécaniques.

Au moyen du code BoltzTrap, les grandeurs thermoélectriques des deux série des matériaux ont été déterminées en fonction de la température prise entre 50 et 800K, sous l'approximation du temps de relaxation constant pour les porteurs de charge. Cette étude a prouvé que nos matériaux disposent

d'une conductivité électrique élevée, d'un coefficient Seebeck très important et une faible conductivité thermique. Ces résultats donnent, à température ambiante, un facteur de mérite  $ZT$  égal à 0.54 et supérieur ou égal à 0.68 pour des températures supérieur ou égal à 500 K pour l'alliage  $\text{Fe}_2\text{CrSb}$ . Le solide  $\text{Fe}_2\text{CrAs}$  présente des valeurs significatives : 0.98, 0.87 et 0.78 à 50 K, 300 K et 800 K, respectivement. Pour les deux composés de la deuxième série, les valeurs de  $ZT$  sont comprises entre 0.65 et 0.78 à des températures comprises entre 50 K et 550 K pour l'alliage  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  et entre 0.72 et 0.77 dans toute la gamme de température étudiée pour l'alliage  $\text{Os}_2\text{ZrSi}$ .

Les résultats obtenus dans ce travail constituent un atout capital permettant de considérer ces matériaux comme étant des candidats prometteurs en spintronique et dans la fabrication des dispositifs thermoélectriques à basse et à haute température.

En perspective, on compte étudier les propriétés des alliages de Heusler quaternaires à base de Fe, Ru et Os dans le but de les comparer avec celles obtenues dans cette thèse.



## Electronic structure, thermoelectric, mechanical and phonon properties of full-Heusler alloy (Fe<sub>2</sub>CrSb): a first-principles study

MANSOUR BENIDRIS<sup>1</sup> , ZOUBIR AZIZ<sup>1,\*</sup>, SHAKEEL AHMAD KHANDY<sup>2</sup>, SABRIA TERKHI<sup>1</sup>, MUHAMMAD AFTAB AHMAD<sup>3</sup>, BOUABDELLAH BOUADJEMI<sup>1</sup>, MOHAMMED ABDERRAHIM BENNANI<sup>1</sup> and AMEL LAREF<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Technology and Solid's Properties, Abdelhamid Ibn Badis University, 27000 Mostaganem, Algeria

<sup>2</sup>Department of Physics, National Taiwan University, Taipei 10617, Taiwan

<sup>3</sup>Department of Mechanical Engineering, University of Sargodha, Sargodha, Pakistan

<sup>4</sup>Department of Physics and Astronomy, College of Science, King Saud University, Riyadh 11451, Saudi Arabia

\*Author for correspondence (zoubir.aziz@univ-mosta.dz)

MS received 20 November 2020; accepted 22 April 2021

**Abstract.** We hereby discuss the structural stability of Fe<sub>2</sub>CrSb via energetic considerations, phonon dynamics and mechanical aspects. Later, the electronic, magnetic and thermoelectric properties are discussed in order to reach out the possible explanations of the observed half-metallic bandgap and other physical properties. Phonon dispersion of Fe<sub>2</sub>CrSb with positive-only frequencies accompanied by the observed elastic parameters indicate the dynamic stability and mechanical stability of this alloy. The relaxed and optimized structural calculations predict the ferromagnetic Cu<sub>2</sub>MnAl-type L<sub>21</sub> phase as the stable one. This compound has a half-metallic ferromagnetic character with an integer magnetic moment of 3 μB, which is in good agreement with the Slater–Pauling (SP) rule. Finally, we have pronounced the thermoelectric performance against the temperature range of 50–800 K using Boltzman transport theory. The room temperature Figure of merit (0.54) reaches to maximum of 0.67 at 800 K, indicating that Fe<sub>2</sub>CrSb can work at low as well as high temperature thermoelectric devices operations.

**Keywords.** DFT study; full Heuslers; half-metallicity; electronic and magnetic properties; thermoelectric properties; dynamical and thermo-mechanical stability.

### 1. Introduction

Full-Heusler compounds are transition metal (TM) and p-group based ternary materials (X<sub>2</sub>YZ) with 2:1:1 atomic sequence discovered in 1903 by Friedrich Heusler [1]. The first two elements of this ternary structure (X and Y) are TM atoms and the last one is the III-VIA group atom [2]. If the valence electron count of X atom is higher than Y atom, full-Heusler alloys crystallize in the Cu<sub>2</sub>MnAl structure (225-space group); otherwise, they form the Hg<sub>2</sub>CuTi phase (216-spacegroup). The four Wyckoff-positions: A (0, 0, 0), B (0.25, 0.25, 0.25), C (0.5, 0.5, 0.5) and D (0.75, 0.75, 0.75) in Cu<sub>2</sub>MnAl structure are filled as: X occupies the B and D positions, Y at C and Z at A. In the Hg<sub>2</sub>CuTi type, C and D are reserved for X atoms, Y occupies the A position and Z occupies the B position [3–7]. Since their discovery, these materials are intensively investigated for their fascinating applications as topological insulators, superconductive and spintronic materials, thermoelectrics, etc. [8]. De Groot *et al* [9] in 1983 were the first to discover the half-metallicity in NiMnSb. In view of the band structure, this property is described as the semiconducting or insulating

character of a material in either of the two spin directions and the metallicity is exhibited in the corresponding spin channel. This makes such kind of compounds as the pronounced candidates for technical applications in spin-injection devices [10], spin-filters [11], tunnel junctions [12] or GMR devices [13]. Among, Fe-based Heuslers, the semiconducting properties of Fe<sub>2</sub>TaAl, Fe<sub>2</sub>TaGa, Fe<sub>2</sub>Val, Fe<sub>2</sub>HfSn, Fe<sub>2</sub>ZrSi, etc. along with their mechanical and dynamical stability have been probed to achieve large Seebeck coefficients as well as display good thermoelectric performance [14,15]. Yabuuchi *et al* [16] found the power of Fe<sub>2</sub>TiSi and Fe<sub>2</sub>TiSn to reach 160 μV K<sup>-1</sup> and the Figure of merit to 0.6. Seebeck coefficients of Fe<sub>2</sub>ScP, Fe<sub>2</sub>ScAs and Fe<sub>2</sub>ScSb compounds are observed to be 770, 386 and 192 μV K<sup>-1</sup>, respectively, and are recommended to have the possible thermoelectric applicability in wide temperature range [17].

In this study, the physical (e.g., structure, mechanical and phonon stability, electronic, magnetic and transport) properties of Fe<sub>2</sub>CrSb alloy are keenly examined using the full-potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) [18,19], within the generalized gradient

Published online: 27 July 2021



## High dimensionless figure of merit in full Heusler alloy $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$ : A first principles study

Mansour Benidris, Dr.<sup>a</sup>, Zoubir Aziz<sup>a,\*</sup>, Mohammed Abderrahim Bennani, Ph.D.<sup>a</sup>,  
 Mohammed Matougui<sup>a</sup>, Sabria Terkhi, Ph.D.<sup>a</sup>, Mohammed Houari<sup>a</sup>, Bouabdellah Bouadjemi,  
 professor<sup>a</sup>, Shakeel Ahmed Khandy, Prof.<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratory of technology and solid's properties, Faculty of Sciences and Technology Abdelhamid Ibn Badis University, BP 227, Mostaganem, 27000, Algeria

<sup>b</sup> Department of Physics, National Taiwan University, Taipei, 10617, Taiwan

### ARTICLE INFO

Communicated by: T. Kimura

#### Keywords

$\text{Ru}_2\text{ZrSi}$   
 Seebeck coefficient  
 Figure of merit  
 Mechanical stability  
 Semiconductor

### ABSTRACT

We have carried out a theoretical calculation using the full-potential linearized augmented plane-wave method (FP-LAPW), based on density functional theory (DFT) and implemented in the wien2k program to investigate the structural, electronic, elastic and thermoelectric properties of full Heusler alloy  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$ . As the exchange and correlation potential, we used two approximations: the generalized gradient approximation of Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) and Tran-Blaha-modified Beck-Johnson approximation (TB-mBJ). The electronic band structures and density of states reveal that  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  has a semiconductor character with an indirect band gap equals to 0.25 eV and 0.96 eV for GGA-PBE and TB-mBJ approximation respectively. In addition, the mechanical and elastic properties reveal that the  $\text{Ru}_2\text{ZrSi}$  material is mechanically stable, anisotropic and ductile. Moreover, this compound is characterized by high values of the merit factor (ZT) (close to the unity) and Seebeck coefficient (S) which make it promising candidate for thermoelectric applications. It is noteworthy that the present calculation is the first quantitative theoretical prediction of the electronic, elastic and thermoelectric properties for this compound awaiting experimental confirmation.

### 1. Introduction

Due to the dazzling development of the electronics industry and the quest for increasingly miniaturized electronic components, the international scientific community and industrialists have for several years embarked on the exploration of new concepts, in particular the use of nanomaterials with proven and predominant quantum effects with excellent ultra-efficient properties and optimal performance, such as perovskites (single and double), full and half Heusler, [1]. The full Heusler with generic formula  $\text{X}_2\text{YZ}$ , where X and Y are transition metals and Z is a group III, IV or V element in the periodic table (Y can also be a rare earth element), are new class of innovative materials dedicated to various technological applications including spintronics and thermoelectric devices [2,3]. Recently, large family of materials full Heusler alloys based on ruthenium (Ru) have been investigated experimentally and theoretically due to its interesting properties [4–8]. However, the  $\text{Ru}_2\text{FeGe}$  and  $\text{Ru}_2\text{FeSn}$  alloys exhibit ferromagnetic behavior with an

approximate moment as reported by Grover et al. [9] and Patil et al. [10]. The  $\text{Ru}_2\text{FeSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  alloy series have also been studied experimentally by Deka et al. [11], and they found that these alloys crystallize in the B2 structure while  $\text{Ru}_2\text{FeSi}$  exhibits antiferromagnetic nature, however substitution of Ge at Si sites results in the development of ferromagnetism as x is increased. Subsequently, S. Belhachi [12] studied the structural, electronic and magnetic properties of  $\text{Ru}_2\text{FeSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  alloys in the generalized gradient approximation (GGA) and it has been shown that  $\text{Ru}_2\text{FeSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  is stable in a B2 type structure and has a metallic character. Yin and Nash [13] experimentally analysed, using direct reaction and high temperature calorimetry, the  $\text{Ru}_2\text{YZ}$  alloys (Y = Co, Fe, Hf, Mn, Rh, Ti, V, Zr; Z = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) and identified the standard formation enthalpies, lattice parameters and microstructures for these ternary Ru-based Heusler compounds. After that, Yalcin et al. [14] examined the ground state properties of  $\text{Ru}_2\text{VZ}$  (Z = Si, Ge, Sn) using the method of Full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) and local orbitals method (FP-LAPW + lo), from this, it was

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [benidrismansour87@gmail.com](mailto:benidrismansour87@gmail.com) (M. Benidris), [aziz\\_zdz@yahoo.fr](mailto:aziz_zdz@yahoo.fr) (Z. Aziz), [bennaniabderrahim343@gmail.com](mailto:bennaniabderrahim343@gmail.com) (M.A. Bennani), [terkhi5@gmail.com](mailto:terkhi5@gmail.com) (S. Terkhi), [b.bouadjemi@yahoo.fr](mailto:b.bouadjemi@yahoo.fr) (B. Bouadjemi).

<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114466>

Received 6 December 2020; Received in revised form 29 July 2021; Accepted 29 July 2021

Available online 18 August 2021

0038-1098/© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.