

## THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

### DOCTORAT EN SCIENCES

# Étude par simulation des propriétés Optoélectroniques, Magnétiques et Thermoélectriques des matériaux Heusler

*Spécialité* : Génie Electrique

*Par*

**REMIL GHERICI**

DIRECTEUR DE THESE : ZITOUNI ALI

Université de MOSTAGANEM

Co-Encadreur : BOUADJMI BOUABDALLAH

Prof. Université de MOSTAGANEM

Devant le jury :

<b>Président</b>	M. MESKINE Said	Pr.	Université de Mostaganem
<b>Examineur</b>	M. ABBAR Boucif	Pr.	Université de Sidi Bel Abbes
<b>Examineur</b>	M. BOUHAFS Bachir	Pr.	Université de Sidi Bel Abbes
<b>Examineur</b>	M. KHENATA Rabah	Pr.	Université de Mascara

Le 25/05/ 2024

**Résumé :**

Dans le but de prédire ces différentes propriétés, Nous avons effectué une analyse des propriétés structurales, élastiques, mécaniques, électriques, magnétiques et thermoélectroniques des alliages  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  (où  $Z = \text{Al, Si, Ga, Sn}$ ) dans cette étude. Grâce à l'utilisation de l'approche dite Ondes Planes Augmentées Linéaires (FP-LAPW) fondée sur la théorie de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons réalisé des simulations. Le potentiel d'échange et de corrélation a été évalué à l'aide de différentes approximations : GGA-PBE, mBJ-GGA. D'après les résultats, il semble que la structure de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  démontre une énergie plus stable que la structure de type  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  pour tous les composés full-Heusler étudiés. À partir des calculs électroniques, il a été constaté que tous les composés étudiés ont une bande interdite avec un comportement à demi-métal. De plus, nous avons également constaté que tous les matériaux ont des moments magnétiques intégraux principalement dus à une polarisation de spin de 100 % à l'énergie de Fermi. Les constantes élastiques calculées et les facteurs de cisaillement anisotropes indiquent que ces composés ont un caractère ductile et sont mécaniquement stables. De plus, ces composés se distinguent par leur valeur exceptionnellement élevée du  $ZT$  (facteur de mérite) et du  $S$  (coefficient de Seebeck), Cela les positionne comme des candidats prometteurs pour des applications en spintronique.

**Mots clé :** les Alliages Heuslers ; FP-LAPW ; polarisation de spin ; propriétés Thermoélectrique ; spintronique

**Abstract:**

To predict these different properties, we conducted an analysis of the structural, elastic, mechanical, electrical, magnetic, and thermo-electronic properties of  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  alloys (where  $Z = \text{Al, Si, Ga, Si}$ ) in this study. Using the Augmented Linear Plane Waves (FP-LAPW) approach based on the density functional theory (DFT), we performed simulations. The exchange-correlation potential was evaluated using various approximations: GGA-PBE, mBJ-GGA. According to the results, it appears that the  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ -type structure demonstrates a more stable energy than the  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$ -type structure for all the studied full-Heusler compounds. Based on the electronic calculations, it was observed that all the compounds studied exhibit a bandgap with a half-metallic behavior. Additionally, it was also discovered that these materials display integral magnetic moments, primarily attributed to 100% spin polarization at the Fermi energy. The calculated elastic constants and anisotropic shear factors indicate that these compounds have a ductile nature and are mechanically stable. Moreover, these compounds stand out for their exceptionally high values of  $ZT$  (figure of merit) and  $S$  (Seebeck coefficient), positioning them as promising candidates for spintronic applications.

**Keywords:** Heusler alloys; FP-LAPW; spin polarization; thermoelectric properties; spintronics.

## الملخص:

. للتنبؤ بتلك الخصائص المختلفة، قمنا بإجراء تحليل للخصائص الهيكلية والمرنة والميكانيكية والكهربائية والمغناطيسية والحرارية الإلكترونية لسبائك  $Co_2ZrZ$  ( $Z=Al, Si, Ga, Sn$ ) في هذه الدراسة. بفضل استخدام النهج المعروف بأموح الطيف الموسعة الخطية (FP-LAPW) والمستندة إلى نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). قمنا بإجراء محاكاة. تم تقييم البوتنشال التبادلي والترابط باستخدام تقريبات مختلفة: GGA-PBE، mBJ-GGA. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن البنية من النوع  $Cu_2MnAl$  تتمتع بطاقة أكثر استقرارًا من البنية من النوع  $Hg_2CuTi$  لجميع للسبائك للهوسلر الكاملة التي تمت دراستها. ومن خلال الحسابات الإلكترونية وجد أن جميع المركبات المدروسة لها فجوة طاقة غير مباشرة مع سلوك شبه فلزي غير مباشرة مع سلوك نصف المعدن. علاوة على ذلك، اكتشفنا أيضًا أن جميع المواد لديها عزوم مغناطيسية تكاملية ويرجع ذلك أساسًا إلى استقطاب الدوران بنسبة 100% عند طاقة فيرمي. الثوابت المرورية المحسوبة وعوامل الانحناء الانسيابية تشير إلى أن هذه المركبات لديها خصائص مطاطية وهي مستقرة ميكانيكيًا. علاوة على ذلك، تتميز هذه المركبات بقيم هامة جدًا لرقم الجدارة (ZT) ومعامل سيببيك (S) مما يجعل هذه المركبات مرشحة للتطبيقات الإلكترونية السبينية.

الكلمات المفتاحية: سبائك هوسلر، FP-LAPW، الاستقطاب الدوراني، الخواص الكهروحرارية، الإلكترونيات

السبينية

## *Dédicace*

*À mes chers parents,*

*Votre amour inébranlable et votre soutien sans faille ont tracé le chemin de notre famille, éclairant chaque étape de ma vie, de celle de ma femme et de nos précieux enfants.*

*À mon conjoint et mes enfants pour leur patience, son encouragement et sa compréhension pendant les moments difficiles de cette aventure académique.*

*À mes professeurs, pour leur enseignement inspirant, leurs conseils éclairés leur impact positif sur mon développement intellectuel, leur guidage expert, et leur soutien infailible et les opportunités de croissance qu'ils m'ont offertes.*

*À mes amis proches, pour leur présence joyeuse, leurs encouragements et leurs moments de détente bien mérités pendant les pauses d'étude.*

*À mes collègues de recherche, pour leur collaboration, leurs idées partagées et les discussions stimulantes qui ont contribué à l'avancement de mes travaux.*

*À toute autre personne ou groupe de personnes qui ont joué un rôle important dans ma vie et dans la réalisation de ce projet de recherche.*

# Remerciement

*Je souhaite exprimer ma gratitude envers mon Dieu, Allah, qui m'a accompagné tout au long de ce parcours, en toutes circonstances. C'est grâce à Sa présence constante, à Sa volonté et à la santé qu'il m'a accordée que j'ai pu mener à bien ce travail.*

*Je tiens également à remercier spécialement mon directeur de thèse monsieur **ZITOUNI ALI** pour son soutien constant, ses conseils avisés et son encadrement tout au long de cette aventure académique. Sa passion pour la recherche et son expertise ont été une source d'inspiration pour moi.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers mon co-directeur de thèse **BOUADJMI BOUABDALAH** pour sa contribution précieuse à mon parcours académique. Votre expertise, votre soutien et votre encadrement tout au long de ma recherche ont été essentiels à la réussite de ce travail.*

*Je tiens à exprimer ma sincère gratitude envers les membres du jury de ma thèse **Mr maskine said** pro. de Université Mostaganem ,**Mr ABBAR Boucif** Pro . Université Sidi Bel Abbes,**Mr Bouhaf's Bachir** Pro. Université Sidi Bel Abbes, **Mr KHNATA Rabah** Université Mascara*

*pour leur précieuse contribution et leur évaluation attentive de mon travail. Votre expertise, votre expérience et vos commentaires constructifs ont grandement enrichi ma recherche et ont contribué à sa qualité et à sa rigueur. Je suis reconnaissant de votre présence lors de ma soutenance et de l'intérêt que vous avez porté à mon travail. Votre expertise et vos suggestions m'ont permis d'approfondir ma réflexion et d'améliorer mes résultats. Je tiens également à vous remercier pour le temps et l'effort que vous avez consacrés à évaluer mon travail de manière objective et impartiale. Votre engagement en tant que membre du jury a été essentiel pour la validation et la réussite de ma thèse. Je vous suis reconnaissant pour votre contribution et votre soutien tout au long de ce processus.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers **Mr BENTATA Samir** Pro. Université Mostaganem, **M. Antri Tayebe** et **M. Houari Mohamed** de l'Université de Rélizane pour leur collaboration remarquable et leur soutien continu.*

*Je voudrais adresser mes remerciements à l'université, à tous les enseignants et au personnel administratif qui ont créé un environnement propice à la recherche et à l'apprentissage. Leur dévouement envers l'éducation supérieure a contribué à ma formation académique.*

*Enfin, Je n'oublierai pas de remercier ma famille pour leur amour, leur soutien indéfectible et leurs encouragements constants. Leur soutien inconditionnel a été un moteur de motivation et de détermination pour moi.*

*C'est avec une profonde gratitude que je clôture cette étape importante de ma vie. Votre présence en tant que membres du jury a été un honneur pour moi, et je suis reconnaissant pour l'opportunité qui m'a été donnée de présenter mes travaux devant vous.*

*Merci encore pour votre temps, votre expertise et votre soutien tout au long de ce processus.*

## TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	8
I.1 Introduction .....	15
I.2 les Alliages Heuslers " Un Aperçu Global" .....	16
I.2.1 Alliages demi-Heuslers (Half-Heuslers) .....	17
I.2.2 Les alliages Heusler .....	17
I.3 La cristallographie des alliages d'Heusler .....	18
I.4. Les propriétés structurales et les phénomènes ordre-désordre .....	22
I.4.1. Les alliages demi-Heusler .....	22
I.4.2. Les alliages Heusler .....	24
I.5. Comportement Magnétique des Alliages Heusler .....	26
I.6. Demi-métallicité des alliages Heusler .....	27
I.7. Ferromagnétisme semi-métallique .....	28
I.8. Le comportement de Slater-Pauling .....	29
I.9.....	32
I.9.1. Alliage demi-Heusler .....	32
I.9.2 Alliage Heusler complet (Full-Heusler) .....	33
I.10. Magnétisme et les alliages Heuslers .....	34
I.11. Catégorie des matériaux magnétiques .....	35
I.11.1. Diamagnétisme .....	36
I.11.2. Paramagnétisme .....	36
I.11.3. Ferromagnétisme.....	36
I.11.4. Antiferromagnétisme .....	38
I.11.5. Ferrimagnétisme .....	38
I.12. Utilisation des alliages Heusler dans les dispositifs de magnétorésistances .....	38
Références bibliographiques .....	40
Introduction.....	46
II.2 Détails de la procédure de calcul .....	47
II.3 Structure cristalline .....	48
II.4 Propriétés structurales .....	49
II.5 Propriétés électroniques .....	53
II.5.1. Structure de bande électronique .....	53
II.5.2. La densité d'état électronique : .....	57

II.6 Propriétés magnétiques .....	59
II.7 Propriétés élastiques.....	60
II.8. Propriétés thermoélectriques .....	63
Conclusion .....	75
Références bibliographiques .....	76
Conclusion generale.....	80

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'humanité a toujours eu un lien étroit avec l'utilisation des matériaux. Cela est évident dans la façon dont notre histoire est divisée en fonction de notre compréhension et de notre utilisation de ces matériaux.

Actuellement, la recherche de nouvelles technologies s'appuie sur le tableau périodique des éléments pour trouver de nouvelles matières premières. Cela découle du principe naturel selon lequel la combinaison de deux matériaux distincts ne se réduit pas à la simple compilation de leurs caractéristiques, mais engendre plutôt des propriétés inédites propres à l'alliage. En raison de leur utilité croissante, Au fil des dernières années, La science des matériaux et de l'ingénierie ont pris une importance croissante et par conséquent, Ils ont émergé en tant que domaine d'étude d'une importance comparable à celle de la physique, de la chimie et de la métallurgie. Le domaine des matériaux et la physique des solides jouent un rôle central dans bon nombre des avancées technologiques les plus importantes de l'histoire récente. Actuellement, elles jouent un rôle crucial dans le progrès en facilitant l'émergence de diverses applications technologiques. Elles englobent un vaste domaine de recherche d'une grande importance, tel que l'étude des semi-conducteurs et des matériaux magnétiques, Pendant une longue période, ces deux domaines se sont développés de manière indépendante, Principalement, les matériaux magnétiques servent à stocker des informations, comme celui des disques durs. D'autre part, les dispositifs semi-conducteurs sont utilisés pour traiter ces informations, par exemple dans les processeurs.

Pendant les trois dernières décennies, l'électronique a traversé une croissance phénoménale, En revanche, l'intégration de matériaux magnétiques dans des dispositifs électroniques intégrés n'a pas été accordé une grande importance. Cependant, un domaine émergent en électronique, connu sous le nom de spintronique, a récemment attiré beaucoup d'attention. Son principe fondamental repose sur le fait que les électrons possèdent un spin en plus de leur charge électrique. Lors du transfert d'informations dans les circuits, Les spins des électrons, en plus de leur charge électrique, sont manipulés dans le cadre de l'électronique de spin. Pendant une longue période, les matériaux magnétiques et les semi-conducteurs ont connu des développements séparés. Le développement de dispositifs spintroniques qui exploitent ces deux types de matériaux représente un défi majeur et innovant. Les dispositifs spintroniques combinent les atouts des matériaux magnétiques et des semi-conducteurs, qui offrent une fonctionnalité rapide, flexible et non volatile. Les avancées technologiques et industrielles dans divers secteurs dépendent fortement des progrès réalisés dans la recherche sur les matériaux magnétiques, en tenant compte de nouvelles caractéristiques telles que la polarisation de spin, la symétrie des porteurs polarisés, la bande de conduction, et le magnétisme des interfaces. Une des applications de l'électronique de spin implique l'utilisation de semi-métaux. Ces matériaux présentent une propriété clé appelée "semi-

métallicité", Dans ces cas, les électrons de conduction sont totalement polarisés en spin en raison d'une différence au niveau de Fermi. Cela a captivé un vif intérêt pour la recherche de matériaux présentant cette caractéristique, De cette manière, une nouvelle catégorie prédite appelée les semi-métaux ferromagnétiques émerge.

Actuellement, La recherche scientifique sur les matériaux fait largement appel à la modélisation et à la simulation numérique, deux technologies informatiques importantes. Les outils utilisés permettent de définir les caractéristiques des matériaux en se fondant sur des cadres théoriques qui prennent en compte les observations effectuées en laboratoire. Ils sont également utilisés Pour réaliser des simulations ou des "expériences virtuelles", permettant ainsi de prévoir le comportement des substances dans des situations où les expériences réelles sont insuffisantes, coûteuses ou difficiles à réaliser. L'exploration de différentes options est l'avantage de l'utilisation de la modélisation et de la simulation. et dans la capacité à orienter l'industrie et l'ingénierie des matériaux vers des décisions optimales tout en minimisant les coûts . Bien qu'Il existe une diversité de méthodes de modélisation et de simulation. Toutes ces approches reposent sur le même principe : Comprendre les propriétés spécifiques d'un matériau est intimement lié à établir son énergie totale.

L'une des premières distinctions visibles entre les matériaux réside dans Leur type de liaisons, qu'elles soient covalentes, ioniques, métalliques, etc. Par conséquent, Les approches initiales ont naturellement tenté à modéliser ces liaisons à l'échelle atomique. Pour cette raison, un grand nombre de méthodes pouvant être classées comme classiques, empiriques, semi-empiriques ou ab initio ont été développées. Toutefois, lorsque l'objectif est d'établir les caractéristiques électroniques et optiques, il n'est pas suffisant de décrire le cristal comme un simple ensemble d'atomes. Il est important de considérer les électrons et de voir le système comme une interaction entre eux et les ions. La complexité principale réside dans le fait que ce genre de système n'est pas susceptible d'être expliqué par les lois classiques de Newton, Par ailleurs, en se référant aux principes de la mécanique quantique, représentés par l'équation de Schrödinger. Les premières approches quantiques élaborées dans ce cadre sont les méthodes Hatree et Hatree-Fock. En utilisant quelques approximations, L'équation de Schrödinger est reformulée en un ensemble d'équations pouvant être résolues numériquement. Cependant, deux inconvénients majeurs des méthodes Hartree et Hartree-Fock résident dans leurs approximations. Premièrement, elles ne prennent pas en compte efficacement les interactions électroniques complexes dans les systèmes moléculaires, conduisant ainsi à des résultats parfois peu précis pour les propriétés moléculaires. Deuxièmement, elles exigent d'importantes ressources computationnelles, rendant le calcul pour les systèmes de grande taille extrêmement coûteux en termes de temps de calcul et de puissance informatique. Ces limitations ont incité les chercheurs à développer des méthodes plus avancées, telles que les méthodes de la fonctionnelle de la densité (DFT), pour surmonter ces défis et d'atteindre des résultats plus précis et efficaces. La DFT, plus connue sous le nom de méthode de la fonctionnelle de la densité, cette approche repose sur les

théorèmes énoncés en 1964 par Hohenberg et Kohn. Au lieu de l'équation de Schrödinger, elle utilise une équation équivalente qui est entièrement dépendante de la densité électronique en tant que seule variable. Grâce à cela, elle permet de calculer de manière efficace les propriétés électroniques des systèmes complexes. La DFT est largement utilisée en chimie quantique et en physique des matériaux pour ses applications pratiques et sa précision dans la modélisation des systèmes quantiques. Dans la méthode (DFT), Pour obtenir l'énergie totale d'un système électronique, les équations de Kohn et Sham sont employées. Ces équations décrivent le comportement des électrons dans le système. Cependant, elles contiennent un terme compliqué appelé potentiel d'échange-corrélation, qui est difficile à calculer précisément. Pour rendre les calculs possibles, on utilise des approximations pour ce terme. Ces approximations facilitent les calculs et permettent d'obtenir des résultats utiles sur les propriétés des matériaux et des molécules.

Le FP-LAPW, également désigné sous le nom de méthode des ondes planes augmentées linéarisées, est une technique hautement renommée dans le domaine de la physique des matériaux. Elle est souvent utilisée pour calculer précisément les propriétés physiques de divers matériaux, ce qui en fait l'une des méthodes ab initio les plus populaires. Pendant longtemps, la FP-LAPW a été incontestablement la technique la plus couramment utilisée et la plus performante dans le domaine de la physique des matériaux. Sa force réside dans sa capacité à traiter des systèmes avec un grand nombre d'atomes, offrant ainsi une précision exceptionnelle. À la différence des méthodes empiriques ou semi-empiriques, qui nécessitent l'ajustement des paramètres initiaux en fonction de données expérimentales, le FP-LAPW, utilisé dans le cadre de la DFT, repose entièrement sur les caractéristiques fondamentales des matériaux. Cela garantit des résultats plus fiables et une compréhension approfondie des propriétés des matériaux étudiés.

Les demi-métaux Heusler sont des matériaux très polyvalents qui trouvent de multiples applications, notamment dans les domaines des jonctions tunnel magnétiques, de la magnétorésistance et de la magnétorésistance géante. Ils sont largement exploités pour leurs propriétés spécifiques dans ces domaines. Le nom de ce groupe de matériaux, composés intermétalliques, vient de Friedrich Heusler. En 1903, Heusler a découvert que le composé  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  possédait des propriétés ferromagnétiques, même si ses éléments constitutifs ne le sont pas individuellement [1,2].

Ces composés d'Heusler, englobant une large gamme de plus de 1000 composés. Ils se manifestent sous la forme de composés ternaires, pouvant être semi-conducteurs ou métalliques, avec une composition 1:1:1, également connue sous le nom de « Half-Heusler »,

ou une composition 2:1:1, désignée sous le nom de « full Heusler ». Depuis la découverte de la demi-métallicité dans l'alliage NiMnSb par de Groot et son équipe en 1983 [3], Les alliages Heusler ont connu un regain d'intérêt scientifique, suscitant une grande fascination à la fois dans le domaine de la recherche théorique et expérimentale. En plus de NiMnSb, de nombreuses autres compositions d'alliages Heusler ont été prédites, grâce à des calculs ab initio, comme étant des demi-métaux avec une polarisation de spin à 100%. Parmi ces composés, on retrouve notamment les alliages Heusler à base de cobalt. En raison de leurs températures de Curie élevées, ces alliages sont des options prometteuses pour les applications commerciales de spintronique. De manière étonnante, on peut prédire les propriétés de nombreux composés Heusler en se référant uniquement au décompte du nombre d'électrons de valence [4]. À titre d'exemple, les alliages Heusler, non magnétiques et comportant environ 27 électrons de valence, démontrent des propriétés de supraconductivité. Une autre sous-classe importante est celle des semi-conducteurs, qui compte plus de 250 représentants et est considérée comme Ils représentent Une toute nouvelle gamme de matériaux pour les applications énergétiques, car il est possible de modifier aisément leurs bandes interdites de 0 à 4 eV en ajustant leur composition chimique. Cela offre une flexibilité remarquable pour concevoir des matériaux sur mesure adaptés à diverses applications énergétiques. Par conséquent, ils ont suscité un vif intérêt en tant que candidats prometteurs pour être utilisés dans le domaine des cellules solaires et de la thermoélectricité. Ces propriétés ajustables les rendent particulièrement attrayants pour des innovations dans l'énergie solaire et la conversion de chaleur en électricité. En réalité, les matériaux à base de TiNiSn ont récemment montré d'excellentes propriétés thermoélectriques [5]. La vaste gamme des composés magnétiques X<sub>2</sub>YZ offre une variété impressionnante de comportements magnétiques et de propriétés multifonctionnelles, comprenant des caractéristiques magnéto-optiques [6], magnétocaloriques [7], et magnéto-structurales [8]. Cette variabilité ouvre la voie à une multitude d'applications dans des domaines tels que l'optique, la réfrigération magnétique et les matériaux intelligents. Les composés d'Heusler ferromagnétiques demi-métalliques, faisant partie de cette famille, sont des matériaux semi-conducteurs pour les électrons avec une orientation de spin spécifique, tandis qu'ils se comportent en tant que métaux pour les électrons ayant une orientation de spin opposée. Cette dualité de comportement électrique offre des possibilités fascinantes pour les applications dans le domaine de la spintronique. Les phases L21 des alliages Heusler ont captivé l'attention à cause de leur moment magnétique substantiel et de leur température de Curie élevée [9-11]. De plus, les composés d'Heusler inverses sont actuellement un sujet de recherche très actif en raison de leurs caractéristiques novatrices et de leurs éventuelles applications., notamment en tant que

sources d'injection de spin [12]. Cette diversité de propriétés ouvre des perspectives passionnantes dans le domaine de la recherche sur les matériaux magnétiques. Néanmoins, les matériaux ferromagnétiques composés de métaux 3d ont généralement une injection de spin peu efficace, souvent inférieure à 60 %. C'est pourquoi l'on considère les demi-métaux ferromagnétiques (HMF) comme des candidats extrêmement prometteurs pour remplacer ces matériaux existants, car ils garantissent une polarisation de spin de 100 %. Cette caractéristique les positionne comme des alternatives très attractives dans le domaine de la spintronique.

Dans cette étude, Notre objectif central était d'explorer de nouveaux matériaux basés sur des alliages d'Heusler, dotés de propriétés spécifiques pour la spintronique. La quête de matériaux novateurs présentant des caractéristiques physiques ou chimiques particulières est un défi crucial dans de nombreux domaines d'application. Comme la micro-électronique, la spintronique, l'énergie et les matériaux. Actuellement, Dans le domaine de la spintronique, la recherche se focalise sur l'exploration de nouveaux matériaux capables de résoudre divers défis technologiques cruciaux pour le développement de dispositifs innovants. L'intérêt des chimistes et physiciens s'accroît à l'égard des alliages d'Heusler en raison de leurs propriétés physiques et magnétiques exceptionnelles fréquemment observées. Ce mémoire est structuré en deux chapitres. Le premier chapitre offre une synthèse des alliages Heusler, mettant en évidence leurs structures et leurs caractéristiques. Le deuxième chapitre est dédié à l'analyse des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermiques des composés  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  ( $Z=\text{Al, Si, Ga, Sn}$ ). Enfin, le dernier chapitre présente une synthèse des points clés discutés et résume les résultats les plus remarquables.

## Références bibliographiques

- [1] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt. Verh DPG; 5: 220-3(1903)
- [2] F. Heusler. Verh DPG; 5: 219 (1903)
- [3] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. V. Engen, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50,2024 (1983).
- [4] C. Felser, GH. Fecher, B. Balke. Angew Chem Int Ed; 46:668-99 (2007).
- [5] S. Sakurada, N. Shutoh. Appl Phys. Lett; 86:082105-8 (2005).
- [6] PG. van Engen, KHJ. Bushow, R. Jongebreuer, M. Erman. Appl Phys Lett; 42: 202-4 (1983).
- [7] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, EF. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa. Nat Mat; 4: 450-4 (2005).
- [8] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami. Nature; 439: 957-60 (2006).
- [9] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66,174429 (2002).
- [10] S. Picozzi, A. Continenza, A. J. Freeman, Phys. Rev. B66, 094421 (2002).
- [11] G. H. Fecher, H. C. Kandpal, S. Wurmehl, C. Felser, J. Appl. Phys. 99, 08J106 (2006).
- [12] [12] I. Galanakis, E. Şaşıoğlu, Appl. Phys. Lett. 99, 052509 (2011).

# *Chapitre I*

---

---

## **LES ALLIAGES HEUSLER**

---

---

## I.1 Introduction

La recherche de matériaux novateurs en spintronique a conduit à une catégorie de substances désignées sous le terme de composés Heuslers. Leur structure moléculaire simple et adaptable en fait des candidats privilégiés pour diverses applications. En plus de leurs nombreuses propriétés physiques fort intéressantes. Leurs caractéristiques exceptionnelles ouvrent la voie à la création de divers types de composés, notamment des semi-métaux ferromagnétiques [1, 2], des matériaux antiferromagnétiques parfaitement compensés [3], des semi-conducteurs non magnétiques [4, 5], voire même des supraconducteurs [6, 7]. au sein des exemples notables, citons des composés ferromagnétiques tels que  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  [8], des ferrimagnétiques comme  $\text{Mn}_2\text{VAl}$  [9], des semi-conducteurs comme  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  [10], des systèmes de fermions lourds tels que  $\text{Cu}_2\text{CeIn}$  [11], de supraconducteurs tels que  $\text{Ni}_2\text{ZrGa}$  [12] et de nombreux autres exemples. Actuellement, Cette catégorie exceptionnelle de substances Heusler englobe une diversité impressionnante de plus de 1000 composés. Concrètement, il s'agit de substances ternaires, pouvant être semi-conductrices ou métalliques, avec une composition de type 01:01:01 pour les alliages appelés "Half-Heusler" ou de type 02:01:01 pour les alliages appelés "full Heusler". **La figure I.1** offre un aperçu des multiples combinaisons d'éléments que ces matériaux peuvent engendrer. Les alliages Heusler ferromagnétiques semi-métalliques se distinguent par une particularité remarquable : ils se comportent en tant que semi-conducteurs dans une orientation de spin spécifique, mais adoptent une nature métallique dans l'orientation de spin opposée. Cette dualité en fonction de l'orientation du spin offre des perspectives innovantes dans la spintronique. De plus, les chercheurs ont été attirés par les alliages Heusler en vertu de leurs températures de transition magnétique (Curie) élevées [13]. À ce jour, ils sont utilisés dans les dispositifs de jonction tunnel [14]. De manière surprenante, en se fondant exclusivement sur le nombre d'électrons de valence, il est possible de prédire de nombreuses propriétés des composés Heusler [2]. Pour illustrer, les alliages Heusler non magnétiques, qui contiennent environ 27 électrons de valence, manifestent des caractéristiques de supraconductivité. Ces dernières années, de nouvelles sphères d'application ont vu le jour, notamment dans les technologies liées à l'environnement, liées aux propriétés thermoélectriques [15, 16] ainsi que dans le domaine des cellules solaires [17]. De plus, la récente découverte d'isolants topologiques a ouvert de nouvelles perspectives sur les états quantiques de la matière. Toutes ces applications fascinantes ouvrent de vastes horizons pour les technologies futures, offrant des possibilités inouïes d'utilisation des composés Heuslers [18, 19]. Dans ce chapitre, nous proposons une exploration approfondie des principes fondamentaux associés aux alliages Heusler. Nous visons également à offrir une perspective globale sur cette catégorie

exceptionnelle de matériaux, en mettant en lumière les liens entre leurs propriétés et en envisageant les multiples applications potentielles.

H																	He	
Li	Be	Composés Heusler $X_2YZ$										B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra																	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figure I. 1 : Classification périodique des éléments

## I.2 les Alliages Heuslers " Un Aperçu Global"

Les alliages Heusler représentent une classe de composés ternaires caractérisés par une diversité remarquable de propriétés électroniques et magnétiques.

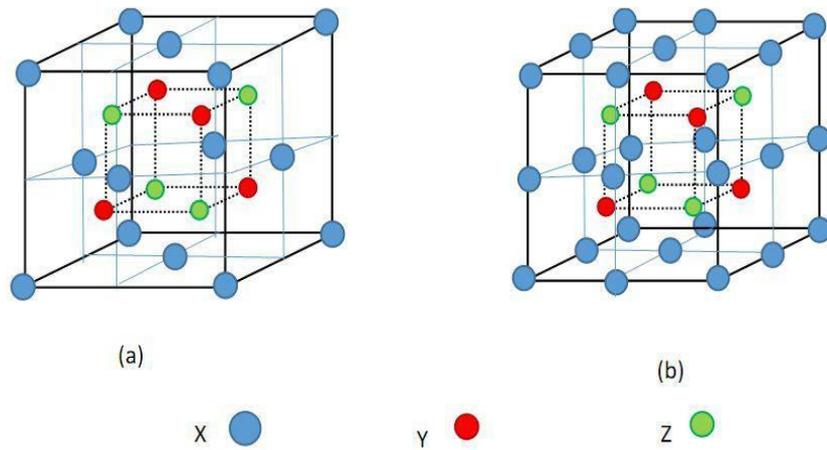
Depuis les années 1980 la semi-métallicité de certains composés de cette famille a été découverte, Plusieurs recherches expérimentales et théoriques ont confirmé que ces alliages présentent toutes les propriétés requises pour être utilisés en tant que matériaux magnétiques dans le contexte de la spintronique. Le terme "alliage Heusler" désigne une catégorie de composés dont sont identifiés environ 3000 composés. Fritz Heusler a fait la première découverte de ces composés remarquables en 1903 pendant qu'il étudiait les propriétés ferromagnétiques de l'alliage  $Cu_2MnAl$  [8]. Ces composés exhibent une vaste gamme de propriétés qui les rendent aptes à fonctionner à la fois en tant que semi-conducteurs, semi-métaux, supraconducteurs, Ainsi que de nombreux autres éléments. Les composés Heusler peuvent être divisés en deux catégories principales : Les demi-Heusler possèdent une formule chimique de type XYZ, tandis que les alliages Heusler complets présentent une composition stœchiométrique de type  $X_2YZ$ . Dans cette dernière catégorie, Les éléments X et Y appartiennent habituellement à la catégorie des métaux de transition, tandis que Z provient du groupe III à V des éléments. **Le tableau I.1** décrit les combinaisons fondamentales des composés Heusler.

### I.2.1 Alliages demi-Heuslers (Half-Heuslers)

La découverte importante de Groot et al [20]. En 1983 a marqué le début de l'intérêt scientifique pour les alliages Heusler. Ils avaient anticipé que l'alliage NiMnSb [21] était un demi-métal ferromagnétique, affichant une polarisation de spin de 100% au niveau de l'énergie de Fermi. Les demi-Heuslers se caractérisent par leur structure composée de deux parties distinctes : l'une covalente et l'autre ionique. Cette dualité de caractère rend ces matériaux particulièrement intéressants pour l'étude de leurs propriétés physiques et électroniques. Par conséquent, Les atomes X et Y exhibent des caractéristiques cationiques distinctes, tandis que l'atome Z peut être considéré comme un équivalent anionique [22]. Lorsque l'on nomme les demi-Heuslers, la convention utilisée dans la littérature se base sur l'électronégativité des éléments plutôt que sur un classement alphabétique ou aléatoire. En général, on place l'élément le plus électropositif en premier dans la formule chimique de l'alliage. Il peut faire partie du groupe principal, être un métal de transition ou appartenir à la famille des terres rares. Les éléments les plus électronégatifs qui viennent en dernier sont généralement des éléments du groupe principal situés à l'arrière du tableau périodique, tels que les alliages : ZrNiSn, LuAuSn [23-25].

### I.2.2 Alliages demi-Heuslers (Half-Heuslers)

Les alliages Full Heusler sont des composés intermétalliques ayant une structure cristalline de type Heusler. Ils se composent de trois éléments chimiques différents, notés X, Y et Z, où X et Y représentent généralement des atomes de métaux de transition, tandis que l'atome Z se situe dans le groupe III à V du tableau périodique (voir **figure I.1**). Dans certaines situations, On peut remplacer Y par un élément de terre rare ou un métal alcalino-terreux. Les éléments qui existent en double sont généralement placés en premier dans la formule, et les éléments des groupes III, IV ou V du tableau périodique sont placés en dernier (par exemple  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Val}$  [26,27]). Cependant, il existe quelques exceptions où l'ordre des éléments peut être modifié, en fonction de la position des éléments les plus électropositifs, comme dans les cas de  $\text{LiCu}_2\text{Sb}$  et  $\text{YPd}_2\text{Sb}$  [28]. Conformément aux règles de dénomination de UICPA (l'Union internationale de chimie pure et appliquée). Ces matériaux présentent des propriétés électroniques et magnétiques uniques.



**Figure I. 2:** Représentation schématique des mailles cubiques (-b- Full Heusler et -a- demi-Heusler ).

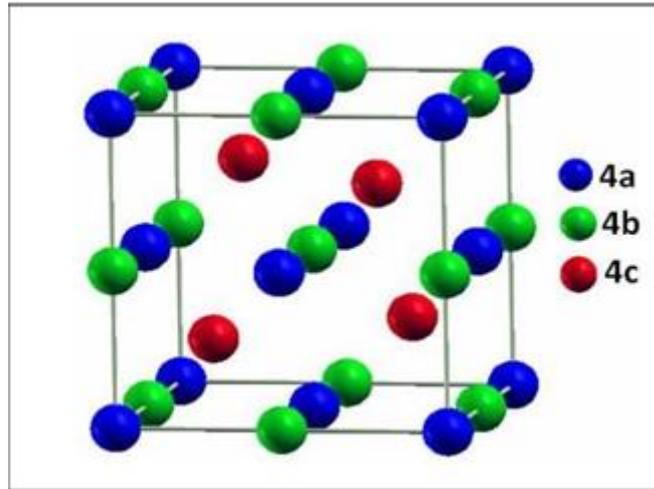
### I.3 La cristallographie des alliages d'Heusler

La classification des composées Heusler est basée sur deux principales formules chimiques : XYZ (stœchiométrie 1:1:1) et X<sub>2</sub>YZ (stœchiométrie 2:1:1). Les composées demi-Heusler, possèdent une configuration cristalline cubique (représentée dans la **figure I.2**) avec une répartition spécifique des X, Y et Z dans les sites de Wyckoff 4a, 4b et 4c dans le groupe spatial F 43m C1b (groupe N°216).

**Tableau I.1 :** Diverses configurations d'occupation des sites non équivalents dans la structure demi-Heusler C1b.

	X	Y	Z
1 <sup>er</sup> arrangement	4a	4b	4c
2 <sup>ème</sup> arrangement	4b	4c	4a
2 <sup>ème</sup> arrangement	4c	4a	4b

Ce genre de configuration peut être défini par la superposition en trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (CFC), où les atomes X, Y et Z occupent chacun de ces sous-réseaux. Les positions de Wyckoff associées sont les suivantes : 4a (0,0,0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4). Dans ce type de configuration, généralement, il existe trois arrangements atomiques distincts., comme indiqué dans le **tableau I.1**. La structure demi-Heusler C1b correspond au sous-réseau ZnS comprenant les emplacements 4a et 4c, où les emplacements octaédriques 4b sont également remplis. Cette explication décrit mieux les interactions covalentes entre les deux composants de cet alliage. D'après cette explication, les atomes présents sur les sites 4a et 4b constituent un sous-réseau de configuration Rock-Salt (NaCl), Dans ce sous-réseau, l'ordre ionique est déterminé par la composition chimique des éléments présents.



**Figure I. 3** : La structure demi-Heusler C1b.

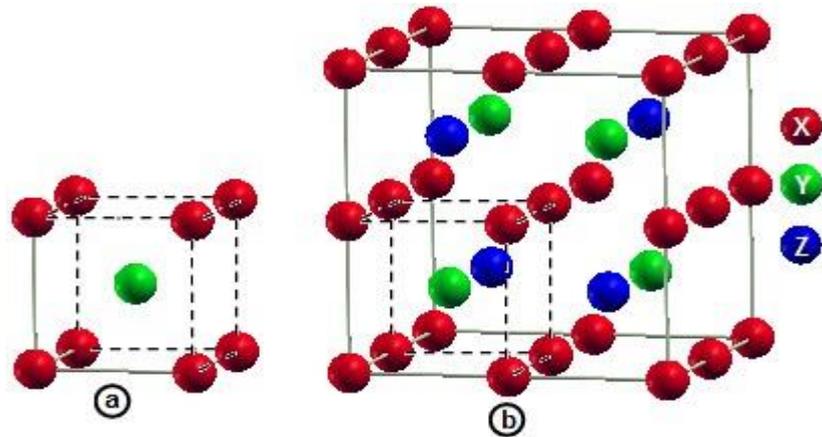
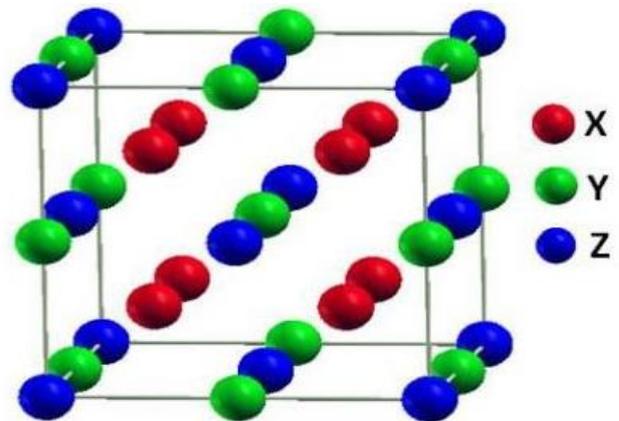
En réalité, la plupart des composés de demi-Heusler ont une structure similaire à celle du composé  $\text{MgCuSb}$  [29, 31]. Dans cette configuration, les composants Y et Z constituent un réseau covalent semblable à  $\text{ZnS}$ , et X (électropositif) et Y (électronégatif) forment un  $\text{NaCl}$ . Effectivement, dans le cas de  $\text{MgCuSb}$ , chaque atome de cuivre (Cu) est entouré par quatre atomes de magnésium (Mg) et quatre atomes d'antimoine (Sb) dans une disposition cubique idéale. En effet, la structure atomique que j'ai expliquée précédemment repose sur deux éléments clés. D'abord, il faut prendre en compte la disparité de taille entre les atomes formant la structure. Ensuite, la nature des interactions entre ces atomes joue un rôle crucial, que ce soit par le biais de liaisons covalentes, ioniques ou métalliques. Ces deux facteurs influencent la manière dont les atomes s'organisent dans la structure cristalline d'un matériau. Dans le contexte des alliages Heusler, cela signifie que certains éléments, comme le magnésium (Mg), l'argent (Ag), l'aluminium (Al), ont une propension naturelle à former des liaisons covalentes avec d'autres éléments dans la structure de type  $\text{ZnS}$ . Par exemple, dans le composé  $\text{LiMgSb}$ . Dans l'exemple  $\text{MgCuSb}$ , l'antimoniure (Sb) forme des liaisons ioniques avec quatre cations cuivre (Cu). Les atomes de cuivre se retrouvent chacun entourés par quatre anions et quatre cations, tandis que l'atome de magnésium (Mg) est également entouré de quatre cations. Ce schéma est fréquemment observé dans les composés demi-Heusler impliquant deux éléments de transition. Il est notable de noter que la plupart de ces mélanges demi-Heusler sont constitués de deux éléments de transition et sont souvent désignés dans la littérature par le modèle  $\text{MgAgAs}$  [30]. Cet arrangement particulier des éléments crée des caractéristiques électroniques et magnétiques spécifiques dans ces matériaux.

Dans la famille des alliages Heusler, la deuxième catégorie correspond aux alliages de formule générale  $\text{X}_2\text{YZ}$ , avec une stœchiométrie de 2 : 1 : 1, souvent appelés "full-Heusler". Leur structure cristalline correspond au groupe d'espace cubique  $\text{Fm-3m}$  (groupe d'espace numéro

225), avec une structure de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , fréquemment notée (L21) [32, 8, 33, 34]. Dans ce schéma, on trouve l'atome X localisé en  $8c$  ( $1/4, 1/4, 1/4$ ), pendant que les atomes Y et Z prennent place aux positions  $4a$  ( $0, 0, 0$ ) et  $4b$  ( $1/2, 1/2, 1/2$ ), respectivement. Cette disposition atomique spécifique confère à ces matériaux des propriétés électroniques et magnétiques distinctes.

La configuration L21 se compose de quatre réseaux cubiques à faces centrées (fcc) entrelacés, dont deux renferment des atomes X. Dans ce schéma, les éléments Y (moins électropositifs) et Z (plus électropositifs) forment une configuration similaire à celle du chlorure de sodium (NaCl), occupant les sites octaédriques. À l'inverse, Les emplacements tétraédriques sont exclusivement pour les atomes X, ce qui engendre une structure semblable à celle du sulfure de zinc (ZnS), comme illustré dans la figure I.4.

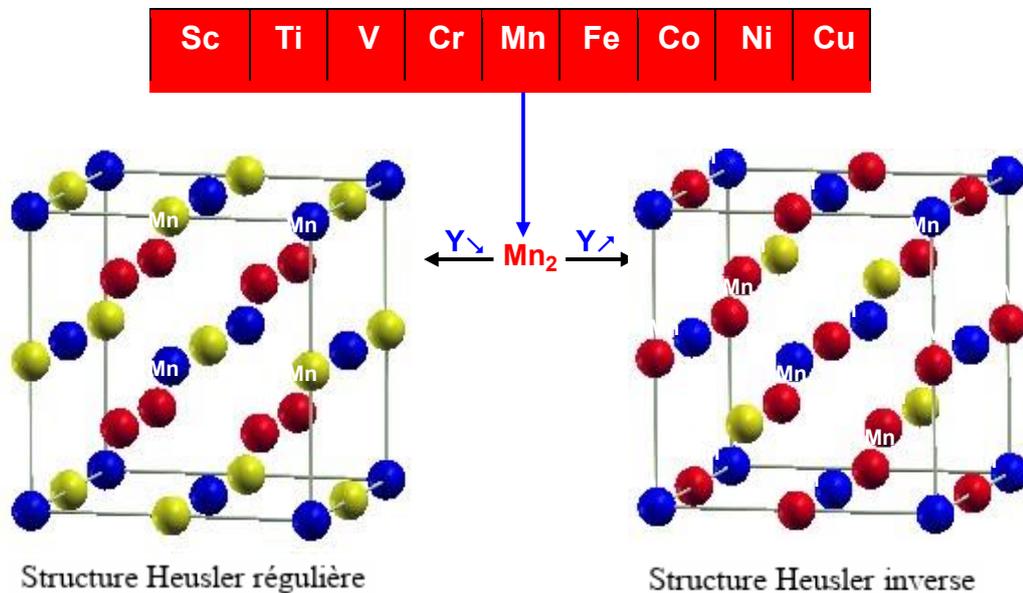
**Figure I. 4:** La structure Heusler L21 (Full-Heusler).



**Figure I. 5:**(a) la structure CsCl, (b) La structure L21 (Full-Heusler)

La structure L21, telle qu'illustrée dans la figure I.5, peut être envisagée comme une superstructure du CsCl. Ce schéma structural est obtenu en décalant les arêtes des cellules unitaires de l'alliage Heusler de  $(1/4, 1/4, 1/4)$  par rapport à la cellule  $\text{Fm-3m}$ . Ainsi, la combinaison de deux alliages binaires avec une structure CsCl conduit à la création d'un composé Heusler complet (Full-Heusler) [35].

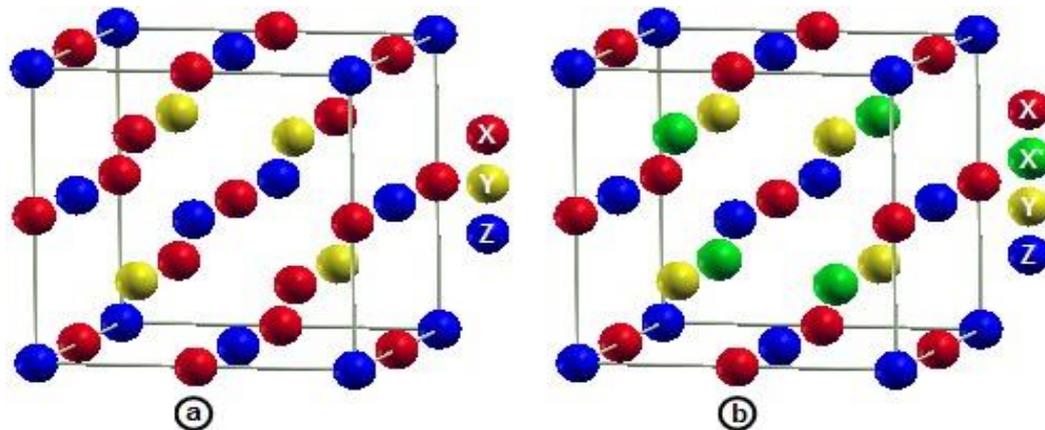
La structure L21 est particulièrement stable et courante dans de nombreux alliages Heusler. Cependant, Lorsque l'élément Y a un numéro atomique plus élevé que l'élément X ( $Z(Y) > Z(X)$ ), une configuration inversée distincte est observée [36]. Cette variation est due aux différences dans les tailles et les charges des atomes, ce qui impacte la disposition des atomes dans la structure cristalline. Dans la littérature, La configuration inverse de ce composé correspond au modèle CuHg<sub>2</sub>Ti. Dans cette configuration, la structure cristalline adopte le groupe spatial F-43m (numéro 216). Il est important de noter que l'élément X est plus électropositif que l'élément Y dans cette disposition. De plus, Les atomes X et Z adoptent une structure similaire à celle du NaCl, avec X occupant des positions octaédriques spécifiques. Les atomes restants, X et Y, occupent les positions tétraédriques en conservant une symétrie d'ordre 4. Cette disposition est caractérisée par quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées qui sont entrelacés. Les atomes X ne suivent pas une structure cubique classique. Au lieu de cela, on les trouve aux positions 4a (0, 0, 0) et 4d (3/4, 3/4, 3/4), tandis que les atomes Y et Z sont respectivement localisés aux positions 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4) [22]. Pour les alliages Heusler inverses et réguliers la formule qui les caractérise est (XY)X'Z. On retrouve souvent cette disposition dans les composés contenant du Mn<sub>2</sub> où  $Z(Y) > Z(\text{Mn})$ , tel que représenté dans la **figure I.7**. Un cas bien documenté serait l'alliage Mn<sub>2</sub>CoSn ou (MnCo)<sub>n</sub>Sn [37, 38].



**Figure I. 6 :** Alliages Heusler avec Mn<sub>2</sub> en variation de la position de l'élément Y.

Une famille distincte d'alliages Heusler se compose des composés quaternaires, où quatre atomes de natures chimiques différentes sont présents, On a deux éléments différents, X et X', qui se placent chacun aux positions 4a et 4d. L'élément Y est situé à la position 4b, tandis que

l'élément Z se trouve à la position 4c. Cette structure est illustrée par des exemples tels que LiMgPdSn, Cette structure cristalline est caractérisée par le groupe spatial F-43m (numéro d'espace 216) correspondant à un système cubique. La **figure I.8** illustre la structure inverse et quaternaire d'alliage Heusler.



**Figure I.7:** a-Structure inverse CuHg<sub>2</sub>Ti, b- structure quaternaire LiMgPdSn.

#### I.4. Les propriétés structurales et les phénomènes ordre-désordre

Les caractéristiques des composées Heusler sont étroitement liées à la façon dont leurs atomes sont disposés. Les variations subtiles dans leur arrangement atomique peuvent entraîner des changements significatifs dans leur structure électronique. Par exemple, les composés demi-Heusler adoptent une structure tétraédrique particulière qui est étroitement liée aux semi-conducteurs binaires. Dans ces composés, les liaisons covalentes entre les atomes jouent un rôle crucial, et leur ordre cristallin reste stable même à des températures proches de la composition chimique [39]. Il est peu fréquent qu'un composé demi-Heusler présente une structure désordonnée où les sites du réseau sont partiellement occupés. En revanche, les alliages X<sub>2</sub>YZ ont tendance à présenter des arrangements atomiques désordonnés.

##### I.4.1. Les alliages demi-Heusler

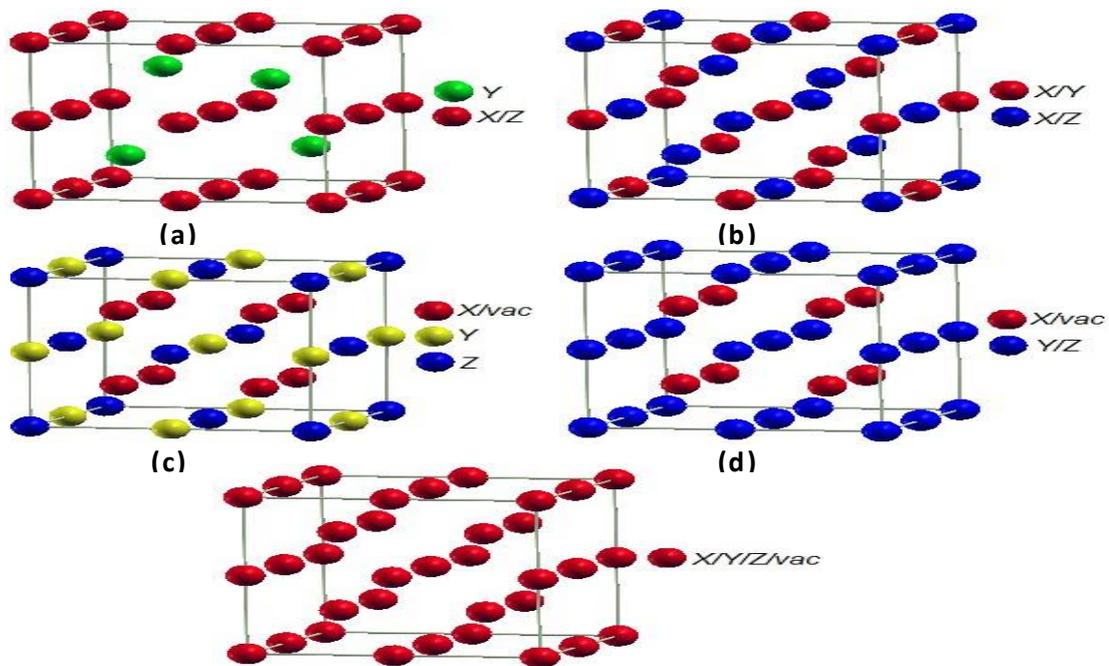
La structure C1b du demi-Heusler présente diverses formes de désordre atomique, le **tableau I.2** [40] répertorie diverses structures, associées à diverses annotations conformes à la base de données des structures cristallines inorganiques (ICSD). Il inclut également les rapports de structure selon "Strukturberichte" (SB), les données de la base Pearson, ainsi que le groupe spatial associé.

**Tableau I.2:** Répartition des atomes et formules génériques pour différentes configurations atomiques dans les alliages demi-Heusler.

Occupation des sites	Formule générale	Type de structure			
		ICSD	SB	Pearson	Groupe d'espace
4a, 4b, 4c	XYZ	LiAlSi	C1 <sub>b</sub>	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> MnAl	L21	cF16	Fm-3m (N°. 225)
4a= 4b, 4c=4d	XZ	CsCl	B2	cP2	Pm-3m (N°. 221)
4a= 4c, 4b=4d	YZ	NaTi	B32a	cF16	Fd-3m (N°. 227)
4a= 4b= 4c=4d	X	W	A2	cI2	Im-3m (N°. 229)

Ces divers types de désordres sont représentés par les différentes combinaisons de positions de Wyckoff, comme illustré dans la **figure I.8**.

L'inversion des positions des atomes aux emplacements de Wyckoff 4a et 4b produit une structure similaire à celle du fluorure de calcium (CaF<sub>2</sub>C1) dans le groupe spatial Fm-3m (n° 225). Dans le même temps, des positions vacantes peuvent être partiellement occupées, tandis que d'autres positions vacantes restent présentes dans les sous-réseaux correspondants. L'occupation partielle des sites 4d, combinée à des vides sur les sites 4c, crée une structure analogue à celle du composé Cu<sub>2</sub>MnAl (L21, groupe spatial Fm-3m, n° 225). Une disposition particulière des atomes aux positions 4a et 4b entraîne un désordre semblable à celui du CsCl (B2, Pm-3m, n° 221). Cependant, lorsque le site vacant du réseau est partiellement rempli d'atomes provenant du site 4b, avec une redistribution des positions des atomes de 4a et 4c, cela conduit à une structure similaire à celle du composé NaTi (B32a, Fd-3m, n° 227). Par ailleurs, le désordre comparable au tungstène (W, Im-3m, n° 229) résulte d'une répartition entièrement aléatoire des trois types d'atomes sur les quatre positions disponibles.



**Figure I.8:** Les différentes formes de désordre pouvant se produire dans la structure demi-Heusler : (a) type  $\text{CaF}_2$ , (b) type  $\text{NaTi}$ , (c) type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , (d) type  $\text{CsCl}$ , (e) type tungstène.

## I.4.2. Les alliages Heusler

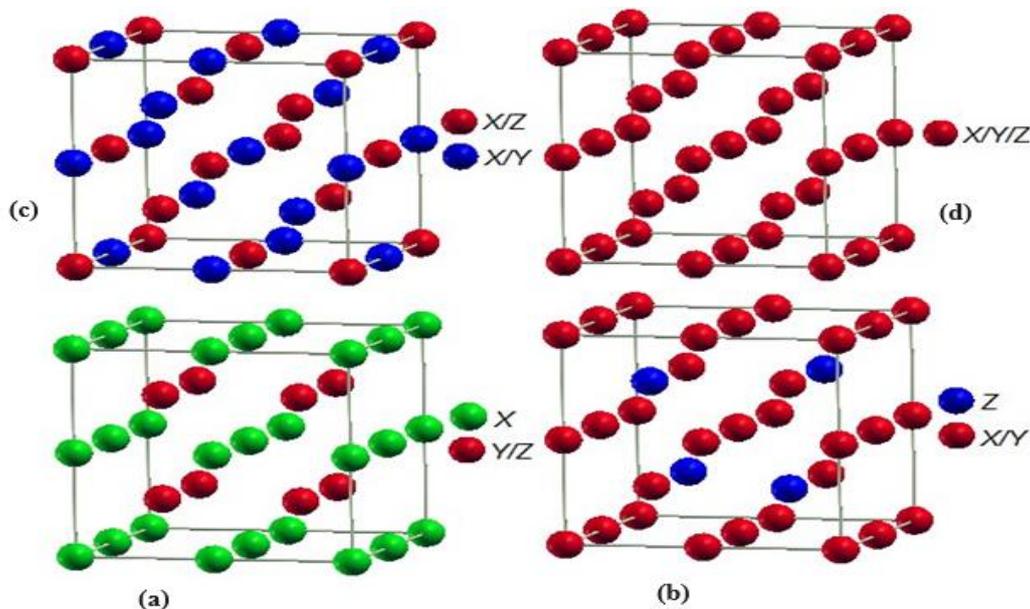
Les propriétés des composés Heusler sont également fortement influencées par la disposition atomique, tout comme les demi-Heusler. Même de petites anomalies dans la configuration atomique des sites cristallins induisent des altérations substantielles de leur structure électronique, ainsi que de leurs caractéristiques magnétiques et de transport [41-43].

Ainsi, dans le but d'approfondir notre compréhension de la corrélation entre les propriétés et la configuration structurale des alliages Heusler., il est crucial de mener une analyse approfondie de leur arrangement cristallin. La **Figure I.9** illustre diverses transitions potentielles, allant de la structure Heusler ordonnée (L21) à d'autres configurations désordonnées, soulignant l'importance de ces études pour décrypter les comportements des matériaux [40, 44-46]. Quand les atomes Y et Z sont répartis de manière homogène, les positions 4a et 4b deviennent équivalentes, formant ainsi une structure semblable à celle du  $\text{CsCl}$ , également désignée comme un désordre de type B2, caractérisée par le groupe spatial  $\text{Pm-3m}$ . Cependant, une distribution aléatoire d'atomes X et Y, ou d'atomes X et Z, entraîne un désordre de type  $\text{BiF}_3$  (groupe d'espace  $\text{Fm3m}$ , n° 216,  $\text{DO}_3$ ). Il existe d'autres formes de désordre, comme la structure  $\text{NaTi}$ , bien que celle-ci soit rarement détectée. Dans cette configuration particulière, les atomes X, situés dans l'un des sous-réseaux cubiques à faces centrées (CFC), se mêlent avec les atomes Y, tandis que les atomes X du deuxième sous-réseau CFC se mélangent avec les atomes Z. Ce type spécifique de désordre est identifié comme le désordre B32a, caractérisé par le groupe spatial

Fd-3m et l'indice 227 dans le système international de notation des groupes d'espace. Dans cette disposition, Les atomes X sont situés à la position de Wyckoff 8a, définie par les coordonnées (0, 0, 0), pendant que les atomes Y et Z se dispersent de manière aléatoire à la position 8b, avec des coordonnées (1/2, 1/2, 1/2). Contrairement à ces désordres partiels, dans la structure de type tungstène, toutes les positions se superposent, formant un réseau bcc avec une symétrie réduite (A2) (groupe spatial Im-3m, n° 229). Le tableau I.4 synthétise les divers types de structures des alliages Heusler [46].

**Tableau I.3 :** Les différentes structures des composés Heusler

Occupation des sites	Formule générale	Type de structure ICSD	SB	Pearson	Groupe d'espace
X, X', Y, Z	XX'YZ	LiMgPdSn	Y	cF16	F-43m (N°. 216)
X=X', Y, Z	X <sub>2</sub> YZ	Cu <sub>2</sub> MnAl	L21	cF16	Fm-3m (N°. 225)
X, X'=Y, Z	XX' <sub>2</sub> Z	CuHg <sub>2</sub> Ti	X	cF16	F-43m (N°. 216)
X=X'=Y, Z	X <sub>3</sub> Z	BiF <sub>3</sub>	DO <sub>3</sub>	cF16	Fm-3m (N°. 225)
X=X', Y=Z	X <sub>2</sub> Y <sub>2</sub>	CsCl	B2	cP2	Pm-3m (N°. 221)
X=Y, X'=Z	X <sub>2</sub> X' <sub>2</sub>	NaTl	B32	cF16	Fd-3m (N°. 227)
X=X'=Y=Z	X <sub>4</sub>	W	a A2	cI2	Im-3m (N°. 229)



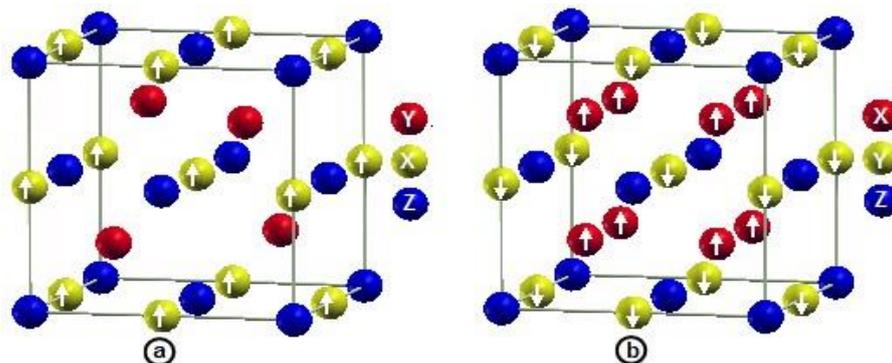
**Figure I. 9 :** Illustration des Divers Types de Désordre dans la Structure Heusler : (a) Type CsCl, (b) Type BiF<sub>3</sub>, (c) Type NaTl, et (d) Type Tungstène.

## I.5. Comportement Magnétique des Alliages Heusler

Depuis la première observation de l'alliage  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  de Heusler en 1903 par M. F. Heusler, celui-ci a observé que ce composé présentait des propriétés ferromagnétiques, bien que ses constituants individuels ne démontrent pas d'ordre ferromagnétique, de ce fait, La communauté scientifique s'est intéressée aux alliages Heusler [47]. Il a fallu trente ans avant que la nature cubique à faces centrées de la structure cristalline ne soit enfin reconnue [48, 49]. Hélas, au cours des décennies ultérieures, ces composés ont été négligés durant les années 1970, seuls quelques articles ont été publiés concernant la synthèse de nouveaux composés Heusler [50,51]. Les matériaux Heusler ont suscité un regain d'intérêt scientifique grâce aux prévisions de ferromagnétisme semi-métallique formulées par de Groot et d'autres pour l'alliage  $\text{MnNiSb}$  [20], ainsi que par Kübler et ses collègues pour l'alliage  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  [52] en 1983. Les alliages Heusler exhibent des caractéristiques magnétiques particulièrement fascinantes. Les alliages Heusler constituent un terrain d'étude fascinant pour les phénomènes magnétiques en raison de leur diversité. Au sein de cette famille, on peut observer différents types de comportements magnétiques, qui vont du magnétisme itinérant et localisé à l'antiferromagnétisme, ainsi qu'au paramagnétisme de Pauli. Cette variété de comportements magnétiques reflète la complexité des interactions d'échange présentes dans ces systèmes. Malgré cette diversité, la plupart des alliages Heusler exhibent un comportement ferromagnétique et atteignent la saturation à des champs magnétiques appliqués relativement faibles. Ces caractéristiques magnétiques riches en font des matériaux d'une grande importance pour les études sur le magnétisme. L'origine du ferromagnétisme et des propriétés semi-métalliques observées dans les alliages Heusler suscite des interrogations complexes et a été soigneusement examinée par Galanakis et son équipe [53]. La variation des mécanismes d'échange peut être attribuée à la quantité d'atomes magnétiques présents dans la cellule unitaire, et ces mécanismes peuvent interagir de manière complexe entre eux. Les composés demi-Heusler XYZ se caractérisent par la présence d'un sous-réseau magnétique où seuls les atomes occupant les positions octaédriques sont en mesure de posséder un moment magnétique, comme illustré dans la **figure I.10**. Les recherches expérimentales ont révélé la présence d'un léger moment magnétique induit dans le nickel ainsi que dans certains métaux de transition. La disposition des ions magnétiques dans la structure cristalline de type NaCl implique qu'ils sont assez éloignés les uns des autres. Cette configuration suggère que l'interaction magnétique entre ces ions est principalement basée sur un mécanisme appelé super-échange. Peu de publications traitent des composés demi-Heusler ferromagnétiques tels que  $\text{NdNiSb}$  et  $\text{VCoSb}$  dans la littérature [54,55]. Les alliages demi-Heusler avec l'élément Mn sont des demi-métaux ferromagnétiques à température de Curie élevée. En revanche, pour les

alliages Heusler  $X_2YZ$ , la structure diffère en raison de la présence de deux atomes X occupant les positions tétraédriques. Cette disposition favorise l'interaction magnétique entre les atomes X, ce qui résulte en la création d'un second sous-réseau magnétique plus étendu, tel que représenté dans la **figure I.10**.

En raison de la présence simultanée de ces deux sous-réseaux magnétiques distincts, les alliages de type full Heusler  $X_2YZ$  peuvent exhiber toute une gamme de phénomènes magnétiques, comprenant le ferromagnétisme, le ferrimagnétisme, ainsi que le ferromagnétisme demi-métallique.



**Figure I.10** : a- Alliages demi-Heusler (structure C1b),  
b- Alliages Heuser (str ucture L21)

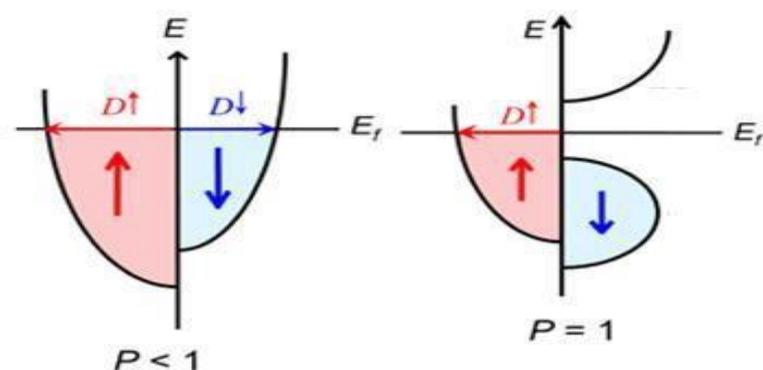
## I.6.Demi-métallicité des alliages Heusler

En 1983, Groot et ses collègues ont formulé une prédiction théorique concernant la demi-métallicité dans les alliages Heusler [56]. Leur recherche a établi les bases théoriques de la demi-métallicité dans ces matériaux, avec pour objectif de calculer la structure de bande de l'alliage demi-Heusler NiMnSb., une approche courante consiste à examiner la densité d'états électroniques ( $N(E_F)$ ) au niveau de Fermi pour le spin majoritaire ( $N_{\uparrow}(E_F)$ ) et le spin minoritaires ( $N_{\downarrow}(E_F)$ ). Cette analyse permet de définir la polarisation de spin, représentant l'asymétrie de spin, à travers l'expression suivante :

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

Les semi-métaux, caractérisés par une polarisation  $P=1$ , démontrent des particularités de conduction distinctes entre les spins majoritaires et minoritaires. Ces matériaux exhibent ainsi des caractéristiques métalliques pour une orientation de spin (Présentant une densité d'états non nulle au niveau de Fermi), Pendant qu'ils démontrent des caractéristiques semi-conductrices, ou même isolantes, dans l'autre orientation de spin, cela se traduit par un taux de polarisation de spin de 100%. (Comme illustré dans la **figure I.11**). Les recherches de Groot [20] ont permis de prédire que de nombreux matériaux, dont les alliages de Heusler le CrO2 [57] et le graphène

[58], sont des demi-métaux. Les caractéristiques de conduction des semi-métaux suggèrent qu'ils pourraient éventuellement atteindre une polarisation de spin de 100%. Ce qui ouvrirait la voie à des effets magnétorésistifs significatifs tels que la magnétorésistance tunnel et la magnétorésistance géante. Le rôle fondamental de la configuration électronique se manifeste dans les caractéristiques magnétiques et la semi-métallicité des alliages Heusler. Ainsi, les calculs de structure de bande deviennent essentiels pour comprendre leur comportement. Les premières réalisations d'alliages Heusler comprenant du cobalt dans les années 1970 ont été accompagnées des premiers rapports sur la semi-métallicité observée dans les couches des alliages  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  et  $\text{Co}_2\text{MnSn}$ , selon les observations de Kübler [59], ainsi que dans les alliages  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  et  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  par Ishida [60]. Le composé  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  [61-62] démontre également un comportement semi-métallique. Sur le plan expérimental et théorique, les alliages Heusler sont principalement étudiés sous forme de composés ternaires. Cependant, ils peuvent également se présenter sous cette forme, comme illustré par des exemples tels que  $\text{Co}_2\text{FeAlSi}$  [62] et  $\text{Co}_2\text{FeCrAl}$  [63,64]. Les études sur la demi-métallicité de  $\text{Co}_2\text{FeAl}$ , qu'il soit sous forme massive ou en couches minces, ont révélé une réduction de la demi-métallicité à mesure que la taille diminue. Cette diminution est souvent attribuée à des phénomènes de désordre chimique [63].



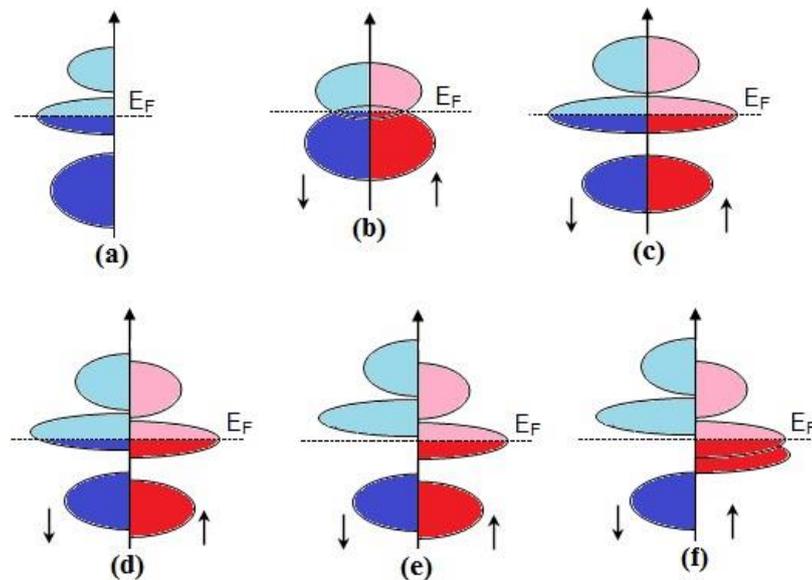
**Figure I. 11** : structures de bandes (a) un matériau ferromagnétique conventionnel et (b) un matériau semi-métallique.

## I.7. Ferromagnétisme semi-métallique

La découverte du ferromagnétisme semi-métallique [65] a été un jalon important dans le champ de la science des matériaux. Cette découverte remonte aux travaux pionniers menés dans les années 1980 par des chercheurs tels que de Groot et ses collègues. Leur étude a porté sur les alliages Heusler, une classe particulière de matériaux ternaires ou quaternaires.

Un matériau semi-métal magnétique (HMM) se démarque par l'absence de densité d'états au niveau de Fermi dédiée aux électrons de spin minoritaire, ce qui est également appelé un gap de spin. En d'autres termes, les électrons à spin majoritaire, qui sont à l'origine de l'aimantation,

Manifestent des propriétés métalliques, Tandis que les électrons de spin minoritaire démontrent des traits semi-conducteurs [66]. Cette configuration électronique spécifique permet la création de courants d'électrons entièrement polarisés en spin. On désigne cette particularité sous le terme de semi-métallique ferromagnétisme [64, 67]. **Le figure I.12** illustre différentes densités d'états (DOS) pour les cas suivants : (a) Un métal présentant une concentration d'états électroniques près du niveau de Fermi. (b) Un semi-métal avec des densités d'états légèrement superposées autour du niveau de Fermi. (c) Un métal prenant en considération la polarisation en spin, avec des états électroniques identiques dans les deux orientations de spin, (d) Un matériau ferromagnétique manifeste un décalage entre ses états majoritaires et minoritaires, créant ainsi une magnétisation observable, (e) Un ferromagnétique semi-métallique (HMF) adopte des propriétés d'isolant ou de semi-conducteur selon une orientation de spin particulière, tout en agissant comme un métal dans la direction opposée. (f) représente un demi-métal ferrimagnétique.



**Figure I. 12** : Comparaison de la densité d'états électroniques pour différents types de matériaux

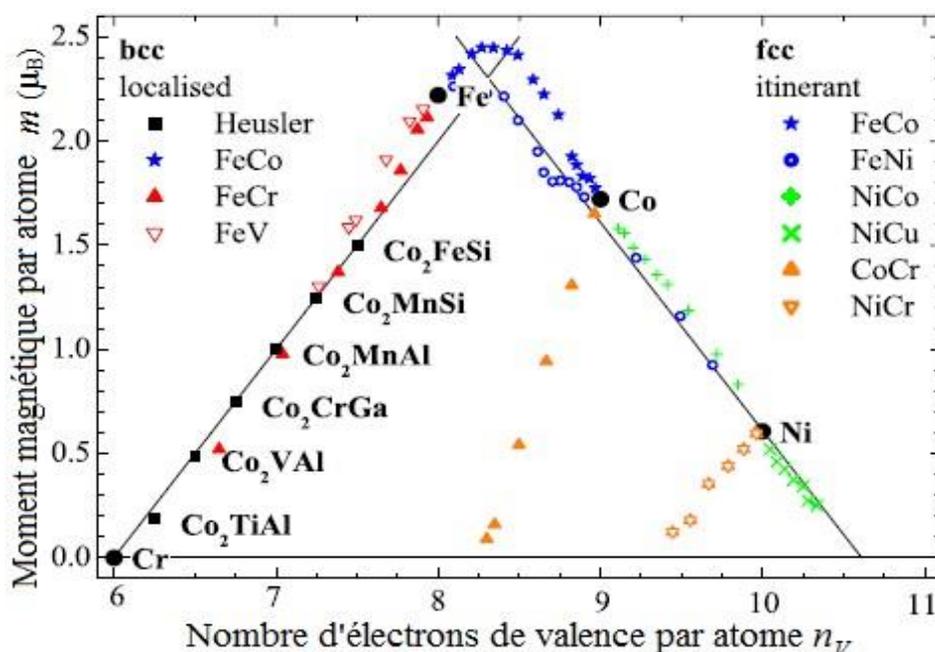
### I.8.Le comportement de Slater-Pauling

Le comportement de Slater-Pauling, également connu sous le nom de règle de Slater-Pauling, C'est une expression empirique qui établit une corrélation entre le moment magnétique global d'un matériau et le nombre total d'électrons de valence présents dans ses atomes constitutifs. Cette règle est souvent appliquée aux alliages Heusler pour prédire leurs propriétés magnétiques [68, 69]. La courbe de Slater-Pauling est un graphique qui exprime la corrélation entre le moment magnétique total par formule unitaire d'un alliage Heusler et le total des électrons de

valence présents dans ses atomes constitutifs. La courbe est généralement divisée en deux zones distinctes : La première région de cette courbe correspond à un nombre total d'électrons de valence plus faible ( $Nv \leq 8$ ) et se distingue par la présence d'un magnétisme localisé, associé à des structures de type bcc. Dans la seconde région, le nombre total d'électrons de valence des atomes dans l'alliage est assez élevé ( $Nv \geq 8$ ) et il se produit un magnétisme délocalisé, avec des structures cristallines de type fcc et hcp. Le fer, avec un nombre de valence  $Nv$  égal à 8, se situe au point central de cette courbe, marquant ainsi la frontière entre le magnétisme localisé et le magnétisme itinérant (**figure I.13**). Dans le contexte des alliages Heusler, ces matériaux se situent dans la région de magnétisme localisé de la courbe de Slater-Pauling, ce qui suscite un intérêt particulier pour les scientifiques. L'expression mathématique précise décrivant le moment magnétique dans ces matériaux est formulée par l'équation [70].

$$m = Nv - 6 \quad \text{I.2}$$

$Nv$  représente le nombre moyen d'électrons de valence par atome, calculé comme la moyenne des valences des atomes constituant le composé. Le chiffre "6" dans cette équation correspond à deux fois la moyenne des états minoritaires occupés.



**Figure I. 13 :** Le diagramme de Slater-Pauling illustre les métaux de transition 3d et leurs alliages.

Des données expérimentales sont disponibles pour divers alliages Heusler à base de  $Co_2$ , permettant ainsi des comparaisons (les alliages  $A_{1-x}B_x$  sont notés sous la forme AB) [70]. La corrélation entre la concentration d'électrons de valence et le moment magnétique dans les

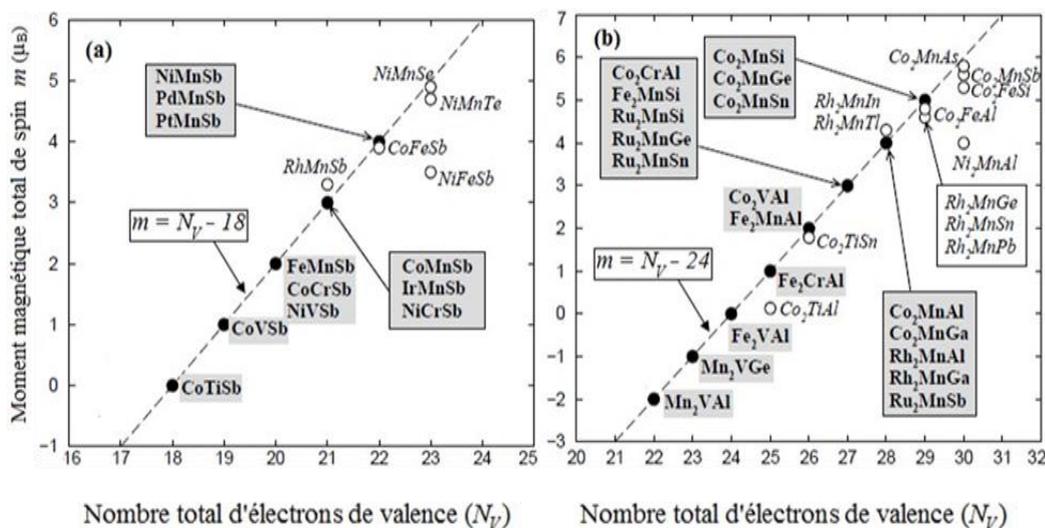
alliages ferromagnétiques peut être étudiée à l'aide de l'approche simplifiée de Slater-Pauling [71]. Les composés Heusler contenant du Co2 s'alignent sur la règle de Slater et Pauling pour prédire leur moment magnétique de spin, lequel varie de façon linéaire en fonction du nombre d'électrons de valence [72-74]. Ces alliages se situent dans la zone du graphique de Slater-Pauling dédiée au magnétisme localisé [73, 74], dans cette région, le moment magnétique croît de façon proportionnelle au nombre d'électrons de valence. Souvent, l'optimalité serait atteinte en regroupant tous ces atomes dans une seule cellule unitaire. Pour les alliages de Heusler avec quatre atomes par cellule unitaire, le moment magnétique par cellule unitaire ( $m$ ) peut être déterminé en soustrayant 24 du nombre d'électrons de valence  $N_V$  (incluant les électrons s et d pour les métaux de transition, et s et p pour les autres éléments) :

$$m = N_V - 24 \quad \text{I.3}$$

Où  $N_V$  le nombre d'électrons de valence de chaque cellule unitaire. Dans le cas des alliages Heusler, le nombre 24 provient du décompte des états minoritaires entièrement occupés, dont 12 sont présents dans un état semi-métallique. Ces états incluent un état s ( $a_{1g}$ ), trois états p ( $t_{1u}$ ) et huit états d [75, 76]. Le triplet dégénéré de symétrie ( $t_{2g}$ ) et le doublet dégénéré de symétrie ( $e_g$ ) se trouvent dans ce dernier. Kübler a également proposé une règle similaire pour les composés de type C1b, qui contiennent trois atomes par cellule unitaire [75].

$$m = N_V - 18 \quad \text{I.4}$$

Pour les deux cas (L21 et C1b), le moment magnétique total doit être un nombre entier, comme le montre la **figure I.14**. La ligne en pointillés dans le graphique représente le comportement prédit par la règle de Slater-Pauling. Les cercles vides indiquent les composés qui présentent un écart par rapport à la courbe [72].



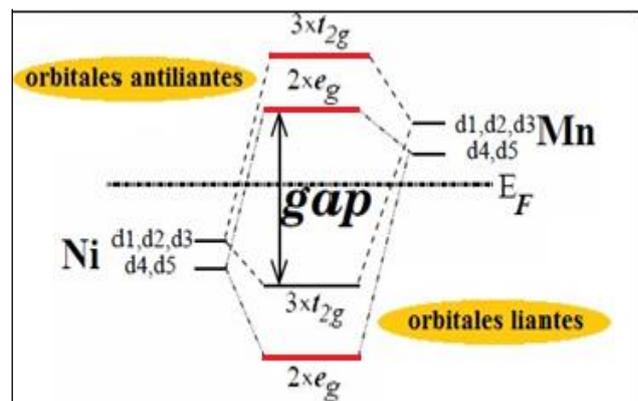
**Figure I. 14** : La courbe représente le moment magnétique total pour - (a) les alliages demi-Heusleret - (b) les alliages Heusler.

## I.9. Origine de gap des alliages Heusler

### I.9.1. Alliage demi-Heusler

Un semi-métal est un matériau qui présente un écart dans sa densité d'états (DOS) au niveau de Fermi. L'origine de cet écart diffère d'une structure à l'autre pour une telle orientation du spin. Pour un composé ayant la structure C1b, comme le NiMnSb, l'explication de l'origine du gap au niveau de Fermi peut être obtenue en étudiant les configurations électroniques des éléments constitutifs. Le nickel (Ni) possède une configuration électronique de  $(Ar\ 3d^8\ 4s^2)$  avec un total de dix électrons de valence, le manganèse (Mn) a une configuration électronique de  $(Ar\ 3d^5\ 4s^2)$  avec sept électrons de valence, et l'antimoine (Sb) a une configuration électronique de  $(Kr\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^3)$  avec cinq électrons de valence. En Principe, la bande de valence de ce composé devrait compter un total de 22 électrons, Selon la règle de Slater-Pauling, le moment magnétique de spin pour ce composé devrait être  $(22 - 18 = 4\ \mu_B)$ . Dans ce contexte, les interactions entre le manganèse (Mn) et les orbitales p de l'antimoine (Sb) divisent les orbitales d du manganèse (3d) en un triplet d'orbitales  $t_{2g}$  de faible énergie (d xy, d xz, d yz) et en deux orbitales eg de haute énergie (d  $x^2-y^2$ , d  $3z^2-r^2$ ). Les répulsions électrostatiques, particulièrement intenses pour les états eg dirigés directement vers les atomes de Sb, jouent un rôle prépondérant dans cette division ou dégénérescence des orbitales. Pour les électrons à spin majoritaire, les orbitales Mn-3d se déplacent vers des niveaux d'énergie inférieurs, se combinant ainsi avec les orbitales Ni-3d pour former une orbitale 3d commune. En revanche, Les électrons minoritaires voient les orbitales Mn-3d se déplacer vers des niveaux d'énergie plus élevés et rester inoccupées. Ceci conduit à la création d'une bande interdite d'énergie autour du niveau de Fermi  $E_F$ , séparant les orbitales liantes occupées des orbitales anti-liantes vides (voir **figure I.15**). Ainsi, le NiMnSb se qualifie en tant que demi-métal, avec une bande interdite au niveau de Fermi pour les électrons minoritaires, tandis que les électrons majoritaires présentent une densité d'états (DOS) métallique autour de ce même niveau.

**Figure I. 15** : L'origine du gap dans les états Minoritaires pour un alliage demi-Heusler



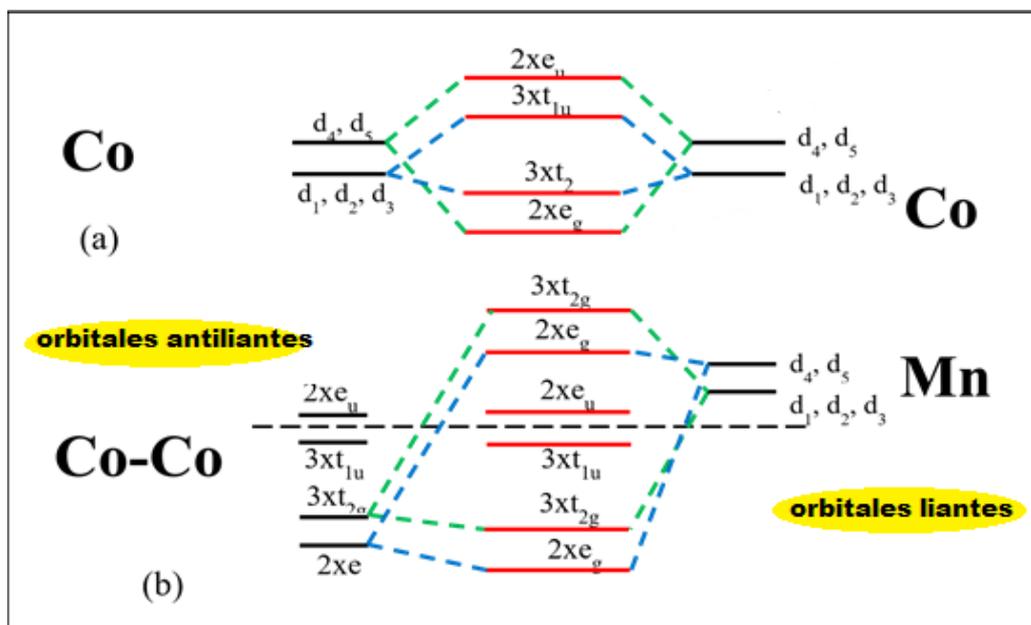
## I.9.2 Alliage Heusler complet (Full-Heusler)

Galanakis et son groupe ont lancé une enquête sur l'origine de la bande interdite (gap) dans les alliages complets de Heusler qui contenant du cobalt [72, 77]. Ils ont commencé leur approche en analysant comment les orbitales d, dans l'état minoritaire, se fusionnent suite à l'interaction entre les atomes de cobalt (Co-Co). Comme illustré dans la (voir **figure I.16 (a)**), Les indices d1 à d5 symbolisent, dans l'ordre, les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ,  $d_z^2$  et  $d_{x^2-y^2}$ . Les complexes chimiques se forment lorsque des atomes centraux sont liés à des groupes d'atomes, connus sous le nom de ligands. Les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{zx}$  sont positionnées entre les ligands. Quand un électron se trouve dans l'une de ces orbitales, Il subit une moindre répulsion des ligands, entraînant ainsi une diminution de l'énergie de ces orbitales. Les orbitales  $d_z^2$  et  $d_{x^2-y^2}$  sont orientées directement vers les ligands. Dans cette situation, un électron occupant l'une de ces orbitales sera soumis à une répulsion plus forte de la part des ligands. Cela provoquera une élévation de l'énergie de ces orbitales. La théorie du champ de ligands prend en considération le chevauchement des orbitales atomiques de valence des ligands et celles de l'atome central pour former des orbitales moléculaires, à la fois liantes et anti-liantes.

Les orbitales d4 et d5 se fusionnent pour former une paire d'orbitales dégénérées en double : eu (orbitale anti-liante) et eg (orbitale liante). Les orbitales d1, d2 et d3 se combinent pour donner naissance à une paire d'orbitales triplement dégénérées : t2g (orbitale liante) et t1u (orbitale anti-liante). Les termes  $e_g$ ,  $e_u$ ,  $t_{1u}$  et  $t_{2g}$  sont également employés dans la terminologie chimique pour caractériser la forme ou le moment angulaire des orbitales hybrides. La **figure I.16(a)** illustre la distinction entre ces orbitales pour deux atomes de cobalt adjacents. Par symétrie, il est important de remarquer que les orbitales eg du site Co s'apparient exclusivement avec celles du site Co ou du site Mn. C'est le même schéma pour les autres types d'orbitales. Les orbitales d du manganèse (Mn) subissent une hybridation similaire à celles des atomes de cobalt (Co-Co). L'orbitale doublement dégénérée  $e_g$  du Co-Co forme un couple d'orbitales liantes doublement dégénérées d'énergie plus faible ( $e_g$ ) et un couple d'orbitales anti-liantes doublement dégénérées d'énergie plus élevée ( $e_g$ ) comme illustré dans la **figure I.16(b)**. L'hybridation des orbitales d1, d2 et d3 avec  $t_{2g}$  donne naissance à une orbitale triplement dégénérée, créant ainsi six autres paires d'orbitales. Parmi celles-ci, trois sont liantes et se situent en dessous du niveau de Fermi, tandis que les autres sont anti-liantes et se trouvent à une énergie plus grande. L'interaction avec le manganèse (Mn) entraîne la formation de cinq orbitales hybridées Co-Co. Parmi celles-ci, trois orbitales  $t_{1u}$  se situent en dessous du niveau de Fermi, tandis que les deux orbitales  $e_u$  se trouvent au-dessus du niveau de Fermi. Dans la bande minoritaire, un gap se manifeste au niveau de Fermi en conséquence de ces interactions. La

largeur de cet écart est principalement influencée par l'interaction entre les atomes de cobalt (Co-Co).

L'élément Z, en l'occurrence le germanium (Ge), est complètement négligé, car les états des orbitales s et p les plus bas ne contribuent pas directement à la formation du gap minoritaire. Cependant, l'atome Z devient crucial pour déterminer la position du niveau de Fermi, car ces états contribuent au nombre total d'états occupés ou vides.



**Figure I. 16** : L'hybridation potentielle entre les orbitales "d" pour les états minoritaires de Co<sub>2</sub>MnGe - (a) interaction Co-Co - (b) interaction Mn-(Co-Co)

### I.10. Magnétisme et les alliages Heuslers

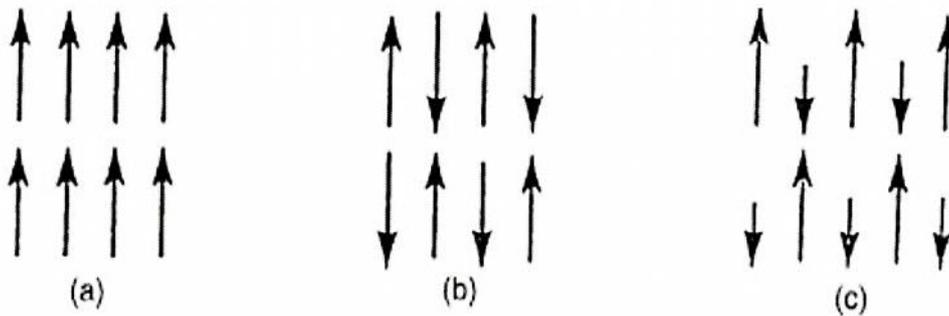
Au niveau de l'atome, la distribution des électrons suit les principes de Hund. Le caractère ferromagnétique est attribué aux électrons solitaires présents dans les orbitales partiellement remplies des couches électroniques 3d, 4d ou 5d. Dans un matériau en volume, le croisement de nombreuses orbitales atomiques donne lieu à la constitution de bandes de densité d'états électroniques. Le ferromagnétisme détecté dans le fer (Fe), le cobalt (Co) et le nickel (Ni) à l'état massif découle de phénomènes microscopiques. Cela découle des interactions de couplage et d'échange entre les moments magnétiques des atomes voisins. Le modèle des électrons itinérants explique ce phénomène, dans lequel les électrons de conduction, en mouvement à travers l'ensemble du matériau, sont responsables du magnétisme. Ce modèle s'avère particulièrement efficace pour décrire le magnétisme observé dans les métaux de transition. Les matériaux ferromagnétiques se distinguent par leur capacité à présenter une aimantation spontanée (M) sans avoir besoin d'un champ magnétique externe, et ce phénomène se produit en dessous d'une certaine température spécifique connue sous le nom de température

de Curie (TC). Heisenberg a découvert le principe qui explique cette caractéristique, basé sur le principe de Pauli. Selon ce principe, il est possible d'avoir deux électrons avec des spins parallèles dans la même orbitale, et la répulsion coulombienne est inférieure dans cette configuration par rapport à celle où les spins sont antiparallèles. Cette interaction est communément appelée "interaction d'échange". L'étude du ferromagnétisme peut être réalisée en utilisant les principes de la mécanique quantique non relativiste

### I.11. Catégorie des matériaux magnétiques

Le magnétisme trouve son origine dans les rotations des électrons et leur interaction mutuelle. La meilleure approche pour expliquer les divers types de magnétisme consiste à expliquer la réaction des matériaux face aux champs magnétiques. Il peut sembler surprenant, mais en fait, toute la matière est magnétique. Néanmoins, la magnétisation varie considérablement d'un matériau à un autre. La principale différence réside dans le fait que certains matériaux ne présentent pas d'interaction collective entre les moments magnétiques atomiques, en revanche, dans d'autres matériaux, cette interaction entre les moments atomiques est considérablement forte. Le magnétisme des matériaux peut être regroupé en cinq catégories principales en fonction de leur comportement magnétique :

1. Diamagnétisme
2. Paramagnétisme
3. Ferromagnétisme
4. Ferrimagnétisme
5. Antiferromagnétisme



**Figure I. 17** : Différents états magnétiques de la matière dépendent de l'alignement des moments magnétiques : a) Ferromagnétisme, b) Antiferromagnétisme, c) ferrimagnétisme.

### **I.11.1. Diamagnétisme**

Les matériaux diamagnétiques ne possèdent pas de moments magnétiques intrinsèques en l'absence d'un champ magnétique externe. Lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique, ils génèrent un moment magnétique dans la direction opposée au champ, ce qui entraîne une légère répulsion du matériau par rapport au champ magnétique appliqué. La réaction diamagnétique observée est due à une déformation des orbitales atomiques en réponse à un champ magnétique externe. Cette déformation est conforme à la loi de Lenz. Les matériaux diamagnétiques isotropes se distinguent par leur capacité à avoir une susceptibilité magnétique effectivement négative. Des exemples de ces matériaux comprennent le bismuth, le mercure et l'argent.

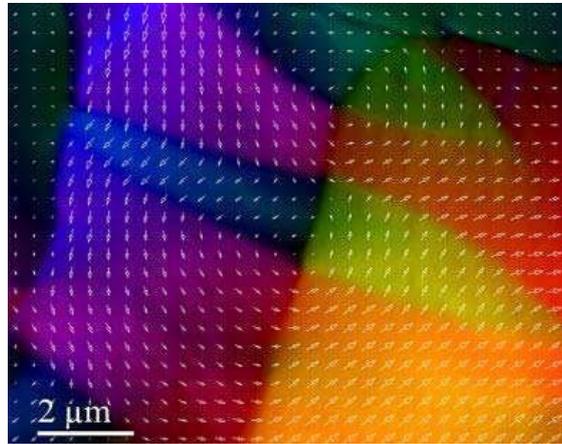
### **I.11.2. Paramagnétisme**

En l'absence d'un champ magnétique appliqué, les matériaux paramagnétiques ne présentent pas de moment magnétique net. À température ambiante, l'agitation thermique provoque un désordre dans l'alignement des moments magnétiques. Les moments magnétiques individuels se compensent les uns les autres, ce qui conduit à une aimantation globale nulle du matériau. Toutefois, ces moments magnétiques s'alignent dans la direction du champ magnétique lorsque celui-ci est appliqué. Par conséquent, les matériaux paramagnétiques se caractérisent par une susceptibilité magnétique positive, comme on peut l'observer avec l'aluminium, le manganèse et le tungstène.

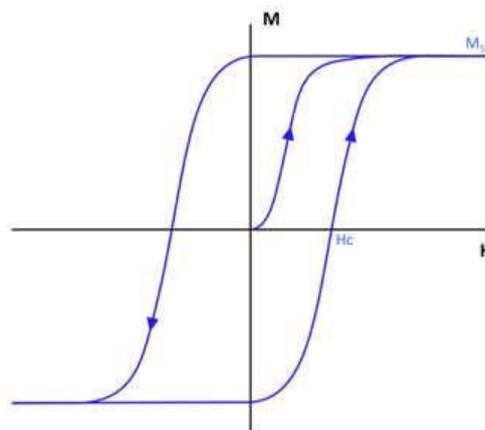
### **I.11.3. Ferromagnétisme**

Dans les matériaux ferromagnétiques, les moments magnétiques interagissent mutuellement, les poussant à s'aligner dans la même direction. Cette interaction est connue sous le nom d'interaction d'échange. En l'absence d'un champ magnétique externe, les moments magnétiques s'agencent en structures complexes connues sous le nom de domaines magnétiques (voir **figure I.18**). La réduction de l'énergie totale du système est rendue possible par cette disposition. Au sein de chaque domaine magnétique, de nombreux moments magnétiques sont alignés les uns avec les autres, et la direction de cet alignement change rapidement aux parois qui séparent les domaines. Lorsqu'un matériau ferromagnétique est soumis à l'influence d'un champ magnétique, les champs magnétiques s'orientent graduellement dans la direction du champ magnétique appliqué. Les matériaux qui s'alignent facilement avec un champ magnétique appliqué sont qualifiés de "doux". Ces matériaux se caractérisent par des boucles d'hystérésis étroites, ce qui se traduit par des champs coercitifs faibles (voir **figure I.19**). Généralement, les matériaux à caractère magnétique doux se caractérisent par des niveaux

élevés de susceptibilité, indiquant ainsi leur réactivité aux champs magnétiques appliqués. En revanche, les matériaux durs nécessitent des champs magnétiques importants pour aligner leur aimantation. Ces derniers se distinguent par des boucles d'hystérésis étendues et des valeurs élevées de champs coercitifs, les rendant ainsi des choix idéaux pour la production d'aimants permanents.



**Figure I. 18 :** Visualisation des domaines magnétiques par Microscopie Électronique en Transmission, selon le mode Lorentz, d'un échantillon ferromagnétique de  $\text{Co}_2\text{MnSi}$



**Figure I. 19 :** Représentation schématisée d'un cycle d'hystérésis illustrant la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique, où  $M_S$  désigne l'aimantation à saturation et  $H_c$  le champ coercitif.

La susceptibilité magnétique des matériaux isotropes est généralement positive et souvent significativement plus élevée que celle des matériaux paramagnétiques. Typiquement, la susceptibilité des matériaux paramagnétiques se situe dans la plage approximative de  $10^{-5}$  à  $10^{-3}$ . L'agitation thermique joue un rôle crucial dans le comportement des matériaux ferromagnétiques, de manière similaire à celle des matériaux paramagnétiques. Lorsque la température dépasse un seuil critique appelé température de Curie, l'interaction d'échange entre

les moments magnétiques ne parvient plus à maintenir leur alignement, ce qui conduit à un comportement paramagnétique du matériau.

#### **I.11.4. Antiferromagnétisme**

Les matériaux antiferromagnétiques se caractérisent par une interaction d'échange extrêmement forte, ce qui conduit à une division en deux sous-réseaux ferromagnétiques de polarité opposée. La susceptibilité magnétique de ces matériaux est positive, cependant elle est généralement de moindre ampleur par rapport aux matériaux ferromagnétiques. De la même manière que pour les matériaux ferromagnétiques, ces matériaux exhibent un comportement paramagnétique à des températures au-delà d'un seuil critique, connu sous le nom de température de Néel. Des exemples de matériaux antiferromagnétiques incluent les alliages FeMn et l'oxyde NiO.

#### **I.11.5. Ferrimagnétisme**

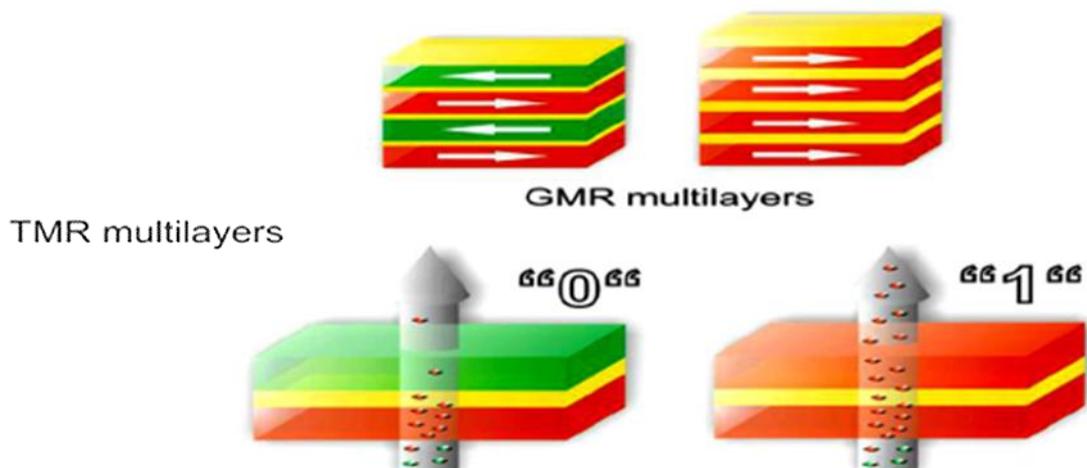
Les matériaux ferrimagnétiques, à l'instar des ferromagnétiques, se composent de deux sous-réseaux, cependant, la particularité réside dans le fait que le moment magnétique total de chaque sous-réseau diffère. Une fois que la température dépasse un seuil critique appelé température de Curie, la structure magnétique du matériau est perturbée, entraînant ainsi un changement vers un comportement paramagnétique.

### **I.12. Utilisation des alliages Heusler dans les dispositifs de magnétorésistances**

La découverte de l'effet de magnétorésistance géante (GMR) doit être attribuée en grande partie à P. Grünberg et A. Fert, qui ont joué un rôle précurseur en 1986. Ces avancées notables ont permis des progrès majeurs dans le domaine des technologies de l'information. En 2007, ils ont été honorés par le prix Nobel de physique. La spintronique représente un domaine à la fois scientifique et technologique de recherche exploitant les propriétés intrinsèques du spin des électrons en plus de leur charge électrique. La spintronique se distingue de l'électronique conventionnelle en exploitant non seulement la charge électrique des électrons, mais aussi leur orientation de spin, pour le stockage, le traitement et la transmission des informations. L'effet de magnétorésistance géante (GMR) est un phénomène physique. Il se produit dans des structures multicouches minces composées de matériaux ferromagnétiques et non magnétiques. Lorsque ces structures sont soumises à un champ magnétique externe, l'orientation relative des spins des électrons dans les couches ferromagnétiques influence la résistance électrique de la structure. Le schéma illustré (**figure I.21**) représente un exemple de système multicouche Fe-Cr-Fe [78]. Dans le cas de la structure Fr-Cr-Fr, les couches de fer sont ferromagnétiques, tandis que les couches de chrome sont non magnétiques lorsque les orientations magnétiques

des deux couches de fer sont parallèles, la résistance électrique est plus faible en raison d'une moindre interférence des électrons. En revanche, lorsque les orientations magnétiques sont antiparallèles, la résistance est plus élevée car les électrons rencontrent plus d'obstacles lors de leur passage à travers la structure avec les progrès technologiques rapides, les vannes de spin GMR sont progressivement remplacées par des dispositifs plus avancés, appelés jonctions tunnel magnétiques (MTJ) ou dispositifs à magnétorésistance tunnel (TMR). Ces nouveaux dispositifs utilisent un principe similaire, mais avec une structure différente. Au lieu d'entretoises métalliques, les MTJ incorporent un matériau isolant entre les couches ferromagnétiques. Cette barrière isolante, habituellement constituée d'oxyde, induit un phénomène d'effet tunnel quantique, permettant aux électrons de traverser la barrière en fonction de leur spin. L'utilisation de matériaux isolants dans les jonctions tunnel magnétiques (MTJ) présente plusieurs avantages par rapport aux dispositifs de vannes de spin basées sur l'effet GMR. Tout d'abord, l'effet tunnel quantique permet une augmentation significative de la magnétorésistance, jusqu'à dix fois celle des vannes de spin GMR. Cela se traduit par une sensibilité beaucoup plus élevée aux changements magnétiques, ce qui est essentiel pour les applications de stockage de données comme illustré à la **figure I.20**.

Les propriétés des matériaux Heusler à base de CO<sub>2</sub> ont suscité un vif intérêt dans la communauté scientifique en raison de leur potentiel considérable en tant que nouveaux matériaux d'électrode dans différents dispositifs de spintronique. Ces dispositifs incluent notamment les appareils à magnétorésistance géante (GMR)[80-84], les jonctions tunnel magnétiques (MTJs)[85,86-91], leur utilisation pour l'injection de spin depuis des électrodes ferromagnétiques dans des semi-conducteurs [92].



**Figure I. 20** : illustration de dispositifs fondamentaux utilisés en spintronique. - partie supérieure, des multicouches GMR. -partie inférieure, un dispositif TMR [93].

## Références bibliographiques

- [1] J.Kübler, A.R.Williams and C.B.Sommers, *Phys.Rev*, B28, pp. 1745–1755 (1983).
- [2] C.Felser, G.H.Fecher and B.Balke, *AngewChem, Int Ed* 46, pp. 668–699 (2007).
- [3] S.Wurmehl, H.C.Kandpal, G.H.Fecher and C.Felser, *J.Phys.Condens.Matter*, 18 pp. 6171–6181 (2006).
- [4] D.Jung, H.J.Koo and M.H.Whangbo, *J.Mol.Struct:Theochem*, 527, pp. 113–119 (2000).
- [5] J.Pierre, R.V.Skolozdra, J.Tobola, S.Kaprzyk, C.Hordequin, M.A.Kouacou, I.Karla, R.Currat, E.Lelievre-Berna, *J.Alloys.Compnd* ,262–263, pp. 101–107 (1997).
- [6] J.H.Wernick, G.W.Hull, T.H.Geballe, J.E.Bernadini and J.V.Waszczyk, *Mater Lett*, 2, pp. 90–92(1983).
- [7] J.Winterlik, G.H.Fecher, A.Thomas and C.Felser, *Phys.Rev*, B79, pp. 064508(1-9) (2009).
- [8] F.Heusler, *Verh DPG* 5, pp. 219 (1903).
- [9] H.Itoh, T.Nakamichi, Y.Yamaguchi and N.Kazama, *Trans.Japan.Inst.Met*, 24, pp. 265–271 (1983).
- [10] Y.Nishino, M. Kato, S. Asano, K.Soda, M. Hayasaki, and U.Mizutani, *Phys. Rev. Lett*, 79, pp.1909–1912 (1997).
- [11] H. Nakamura, Y. Kitaoka, K. Asayama, Y.Onuki, and T.Komatsubara, *J.Magn. Mater*, 76, pp. 466–467 (1988).
- [12] J.Winterlik, G.H.Fecher, C.Felser, M.Jourdan, K.Grube, F.Hardy, H.von Lohneysen, K.L.Holman and R.J.Cava, *Phys. Rev*, B78, pp. 184506 (1-9) (2008).
- [13] Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, *Appl Phys Lett* 88 (2006) 032503.
- [14] W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, *Phys Rev B* 81 (2010) 140402.
- [15] S.Sakurada and N.Shutoh , *Appl.Phys.Lett* ,86, pp. 082105 (1-3) (2005).
- [16] C.Uher, J.Yang, S.Hu, D.T.Morelli and G.P.Meisner, *Phys Rev*, B59, pp. 8615–8621(1999).
- [17] D.Kieven, R.Klenk, S.Naghavi, C.Felser and T.Gruhn , *Phys. Rev*, B81, pp. 075208(1–6)(2010).
- [18] S.Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser and S. C. Zhang, *Nat. Mat*, 9, pp. 541– 545(2010).

- [19] H.Lin, A.Wray, Y.Xia, S.Xu, S.Jia, R.J.Cava, A. Bansil and M.Z.Hasan, *Nat.Mater*, 9, pp.546–549(2010).
- [20] R. A. de Groot and F. M. Mueller, “New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets,” *Phys.Rev. Lett*, vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. (1983).
- [21] K.Watanabe, *Trans.Jpn.Inst.Met*, 17, pp. 220–226(1976).
- [22] H. ZENASNI, " Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler ", Université de Tlemcen, Thèse de doctorat (2013).
- [23] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, *Z Naturforsch B* 31, 1540, (1976).
- [24] H. Hohl, A.P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, E. Bucher, *J Phys Condens Matter* 11, 1697, (1999).
- [25] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Solid State Sci* 8,560, (2006).
- [26] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, *Phys Rev B* 68, 104330, (2003).
- [27] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, *Phys Rev Lett* 79,1909, (1997).
- [28] M. Morcrettea, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstromb, J.T. Vaugheyc, M.M. Thackerayc, *Electrochim Acta* 52, 5339, (2007).
- [29] H. Nowotny, W. Sibert, *Z. Metallkunde* 33 (1941) 391.
- [30] P. Villars, L.D Calvert. *Pearson’s handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. American Society of Metals; vol 1-3 (1991) 3258.
- [31] J. Nuss, M. Jansen, *Z Anorg Allg Chem* 628 (2002) 1152.
- [32] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verh DPG* 5 (1903) 220.
- [33] O. Heusler, *Ann Phys* 19 (1934) 155.
- [34] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, *Proc Roy Soc A* 144 (1934) 340.
- [35] W.H. Butler, C.K.A. Mewes, C. Liu, T. Xu, arXiv: vol 1 (2011) 3855.
- [36] M. Puselj, Z. Ban, *Croat Chem Acta* 41 (1969) 79.
- [37] V.V. Surikov, V.N. Zhordochkin, T.Y. Astakhova, *Hyperfine Interact* 59 (1990) 469.
- [38] N. Lakshmi, A. Pandey, K. Venugopalan, *Bull Mater Sci* 25 (2002) 309.
- [39] I. Skovsen, L. Bjerg, M. Christensen, E. Nishibori, B. Balke, C. Felser, B. B. Iversen, *Dalton Trans* 39 (2010) 10154.
- [40] G.E. Bacon, J.S. Plant, *J Phys F Met Phys* 1 (1971) 524.
- [41] Y. Miura, K. Nagao, M. Shirai, *Phys Rev B* 69 (2004) 144413.

- [42] H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, M. Wojcik, R. Seshadri, C. Felser, *J Phys D Appl Phys* 40 (2007)1587.
- [43] S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman, *Phys Rev B* 69 (2004) 094423.
- [44] P.J. Webster, *Contemp Phys* 10 (1969) 559.
- [45] R.A. Ziebeck, K.U. Neumann, *Landolt-Börnstein - group III condensed matter*, vol. 32C. Berlin: Springer; (2001). pp. 64-314.
- [46] T. Graf, F. Casper, J. Winterlik, B. Balke, G.H. Fecher, C. Felser, *Z Anorg Allg Chem* 635 (2009) 976.
- [47] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt and Verh, DPG 5, pp. 220–223(1903).
- [48] O. Heusler, *Ann Phys* 19 (1934) 155.
- [49] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, *Proc Roy Soc A* 144 (1934) 340.
- [50] P.J Webster, *J Phys Chem Solids* 32 (1971) 1221.
- [51] S. Brooks, J.M Williams, *Phys. Stat Sol A* 32 (1975) 413
- [52] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, *Phys Rev B* 28 (1983) 1745.
- [53] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, *J. Phys. Appl. Phys*, vol. 39, no. 5, pp. 765–775, (2006).
- [54] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, *Phys Rev B* 28 (1983) 1745.
- [55] L. Heyne, T. Igarashi, T. Kanomata, K.U. Neumann, B. Ouladdiaf, K.R.A.
- [56] M. Hehn, F. Montaigne, and A. Schuhl, “Magnétorésistance géante et électronique de spin.” *Techniques de l’Ingénieur l’expertise technique et scientifique de référence*, 10-Nov (2002).
- [57] J. M. D. Coey and M. Venkatesan , *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 10, p. 8345, (2002).
- [58] Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Nature*, vol. 444, no. 7117, pp. 347–349, (2006).
- [59] J. Kübler, A. William, and C. Sommers, “Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 28, no. 4, pp. 1745–1755, Aug. (1983).
- [60] S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii, and S. Asano, “Theoretical search for half-metallic films of  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Si}, \text{Ge}$ ),” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 245, no. 1, pp. 1–8, Jan. (1998).
- [61] K. Inomata, S. Okamura, A. Miyazaki, M. Kikuchi, N. Tezuka, M. Wojcik, and E. Jedryka, “Structural and magnetic properties and tunnel magnetoresistance for  $\text{Co}_2(\text{Cr}, \text{Fe})\text{Al}$  and  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  full-Heusler alloys,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 5, pp. 816–823, Mar. (2006).

- [62] Z. Gercsi and K. Hono, "Ab initio predictions for the effect of disorder and quaternary alloying on the half-metallic properties of selected Co<sub>2</sub>Fe-based Heusler alloys, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, no. 32, p. 326216, Aug. (2007).
- [63] X. Xu, Y. Wang, D. Zhang, and Y. Jiang, "Electronic structures and the spin polarization of Heusler alloy Co<sub>2</sub>FeAl surface," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 263, p. 012016, Jan. (2011).
- [64] Y. Miura, K. Nagao, M. Shirai, *Phys Rev B* 69, 144413, (2004).
- [65] J. M. D. Coey and M. Venkatesan, *J. Appl. Phys.*, Vol. 91, (2002) No. 10, 15
- [66] C.M. Fang, G.A. Wjjs and R.A. Groot, *J. Appl. Phys*, 91, pp. 8340–8344 (2002).
- [67] S.Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser and S. C. Zhang, *Nat. Mat*, 9, pp. 541– 545 (2010).
- [68] J.C. Slater, *Phys Rev* 49 (1936) 537.
- [69] L. Pauling, *Phys Rev* 54 (1938) 899.
- [70] B. Balke, S. Wurmehl, G. H. Fecher, C. Felser and J. Kübler, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 9 (2008) 014102 (13pp)
- [71] Slater J C *Phys. Rev.* 49 (1936) 931
- [72] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* 66, (2002) 174429.
- [73] Kübler J 2000 *Theory of Itinerant Electron Magnetism* (Oxford: Clarendon)
- [74] Fecher G H, Kandpal H C, Wurmehl S, Felser C and Schönhense G J. *Appl. Phys.* 99 (2006) 08J106
- [75] Kübler J *Physica B* 127 (1984) 257
- [76] Kübler J 2000 (Oxford: Oxford University Press)
- [77] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, "Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles," *J.Phys. Appl. Phys*, vol. 39, no. 5, pp. 765–775, Mar. (2006).
- [78] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, *Phys Rev Lett* 61, 2472(1988).
- [79] J.S. Moodera, J. Nassar, G. Mathon, *Annu Rev Mater* 29, 381, (1999).
- [80] K. Yakushiji, K. Saito, S. Mitani, K. Takanashi, Y.K. Takahashi, K. Hono, *Appl Phys Lett* 88, 222504 (2006).
- [81] T. Furubayashi, K. Kodama, H. Sukegawa, Y.K. Takahashi, K. Inomata, K. Hono, *Appl Phys Lett* 93, 122507 (2008).

- [82] Y. Sakuraba, T. Iwase, S. Mitani, K. Takanashi, *Appl Phys Lett* 94, 012511 (2009).
- [83] K. Kodama, T. Furubayashi, H. Sukegawa, T.M. Nakatani, K. Inomata, K. Hono, *J Appl Phys* 105, 07E905 (2009).
- [84] K. Nikolaev, P. Kolbo, T. Pokhil, X. Peng, Y. Chen, T. Ambrose, *Appl Phys Lett* 94, 222501(2009).
- [85] K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, N. Yezuka, *Jpn J Appl Phys* 42, L419 (2003).
- [86] S. Kämmerer, A. Thomas, A. Hütten, G. Reiss, *Appl Phys Lett* 85, 79 (2004).
- [87] H. Kubota, J. Nakata, M. Oogange, Y. Ando, A. Sakuma, T. Miyazaki, *Jpn J Appl Phys* 43, L984, (2004)..
- [88] T. Ishikawa, T. Marukame, H. Kijima, K. Matsuda, T. Uemura, M. Yamamoto. *Appl Phys Lett* 89, 192505 (2006).
- [89] S. Tsunegi, Y. Sakuraba, M. Oogane, N.D. Telling, L.R. Shelford, E. Arenholz, *J Phys D Appl Phys* 42, 195004 (2009).
- [90] T. Taira, T. Ishikawa, N. Itabashi, K. Matsuda, T. Uemura, M. Yamamoto, *J Phys D Appl Phys* 42, 084015 (2009).
- [91] C. Herbot, E.A. Jorge, M. Jordan, *Appl Phys Lett* 94, 142504 (2009).
- [92] C. Dong, X.Y. Adelman, J.Q. Xie, C.J. Palmstrom, L.X.J. Strand, P.A. Crowell, *Appl Phys Lett* 86, 102107 (2005).
- [93] T. Graf, C Felser, S. Parkin, *J, Progress in Solid State Chem* 39, 1-50 (2011).

# *Chapitre II*

---

## **RÉSULTATS ET DISCUSSIONS**

---

## Introduction

Le terme "Heusler" est associé à Friedrich Heusler, un scientifique allemand spécialisé en ingénierie minière et en chimie, reconnu pour sa première découverte des composés de Heusler en 1903 [1]. Ces composés contiennent deux pourcentages de cuivre, un pourcentage de manganèse et une proportion d'étain, ce qui donne la composition  $\text{Cu}_2\text{MnSn}$ . Les propriétés magnétiques Les propriétés des alliages Heusler peuvent considérablement varier en fonction de la température et de la composition. En 1934, Bradley et Rogers ont réalisé une découverte majeure en mettant en évidence la relation entre la structure ferromagnétique observée à température ambiante et un arrangement cristallin bien ordonné de type L21[2].

La structure cristalline des composés de Heusler se définit par un arrangement des atomes de cuivre en une configuration cubique primitive, caractérisée par un paramètre de maille de 5,95 Angströms. Dans cette structure, les positions centrales sont occupées de manière alternative par des atomes de Mn et Al. Cette organisation cristalline forme une structure ordonnée de type L21, telle que démontrée par Bradley et Rogers en 1934. Les alliages Heusler ont attiré l'attention des chercheurs au fil des années en raison de leurs propriétés physiques distinctives, qui offrent des applications potentielles dans des domaines tels que la demi-métallicité[3-5], la supraconductivité [6,7], la spintronique [8], et la thermoélectricité [9-11]. Une autre caractéristique fascinante des alliages de Heusler est leur prédictibilité en termes de propriétés physiques, grâce à des relations empiriques telles que la règle de Slater-Pauling (SP). Il est possible de prédire ces propriétés en se basant uniquement sur le nombre d'électrons de valence, l'ordre atomique dans le réseau, le degré de désordre atomique, ainsi que l'intensité des interactions d'échange [12-13]. L'évaluation des caractéristiques des matériaux thermoélectriques revêt une importance cruciale pour de multiples applications pratiques, car elle permet de comprendre leur comportement en termes de transfert de chaleur et d'électricité. Les matériaux thermoélectriques captent un intérêt croissant grâce à leur aptitude à convertir la chaleur en électricité, ouvrant ainsi des perspectives d'applications potentielles dans les secteurs de la réfrigération et de la génération d'électricité. Du fait de leur capacité à exploiter la chaleur excédentaire, ces matériaux sont considérés comme des ressources énergétiques alternatives précieuses pour aider à réduire les émissions de gaz à effet de serre. Ces propriétés en font des candidats prometteurs pour répondre aux besoins croissants en énergie de manière plus écologique [14-17]. Le facteur de mérite ZT est souvent utilisé pour évaluer l'efficacité d'un matériau thermoélectrique dans sa capacité à convertir efficacement la chaleur excédentaire en énergie électrique exploitable. Il est défini comme suit [18-22] :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k_e + k_l} \quad (\text{III.1})$$

Où :

- **S** est le coefficient Seebeck, qui mesure la capacité d'un matériau à générer une différence de tension en réponse à une différence de température.
- **$\sigma$**  est la conductivité électrique du matériau.
- **K** est la conductivité thermique, qui caractérise la capacité du matériau à transporter la chaleur.
- **T** est la température absolue à laquelle le matériau fonctionne.

Un ZT élevé indique une meilleure capacité du matériau à convertir l'énergie thermique en énergie électrique de manière efficace.

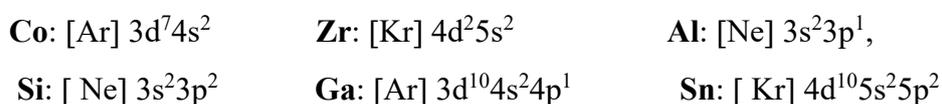
Effectivement, Les alliages de type Heusler se caractérisent par une formule chimique générale de X<sub>2</sub>YZ, où les éléments X et Y proviennent des métaux de transition, tandis que Z peut être un élément des colonnes III, IV ou V. En effet, La disposition cristalline des alliages Heusler implique quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées (CFC) avec des positions atomiques déterminées par les coordonnées de Wyckoff : **A** (0, 0, 0), **B** (1/4, 1/4, 1/4), **C** (1/2, 1/2, 1/2) et **D** (3/4, 3/4, 3/4). En réalité, il existe deux structures potentielles pour les alliages de Heusler. La première correspond à la structure de type L21 de Cu<sub>2</sub>MnAl, qui représente le Heusler standard. Elle est caractérisée par le groupe spatial Fm-3m (No. 225), où les atomes X occupent les positions (A, C). La seconde est la structure L21 de type Hg<sub>2</sub>CuTi (l'alliage de Heusler inverse) avec le groupe spatial F-43m (No. 216), où les atomes X occupent les sites (A, B) définis par les coordonnées de Wyckoff. Cette étude a porté sur l'analyse des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques et thermoélectriques des alliages Heusler Co<sub>2</sub>ZrZ (Z=Al, Si, Ga et Sn) en utilisant des calculs de premier principe. Il convient de souligner qu'aucune donnée expérimentale ou théorique préalable n'est répertoriée dans la littérature pour ces composés. Ainsi, notre analyse repose sur des données originales générées à partir de simulations informatiques. Par conséquent, ces résultats peuvent être adoptés comme données de référence.

## II.2 Détails de la procédure de calcul

Au cours de cette étude, nous avons investigué la stabilité structurale de deux configurations possibles : la structure de type L21 de Hg<sub>2</sub>CuTi et de Cu<sub>2</sub>MnAl. Dans cette perspective, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) intégrée dans le logiciel WIEN2K [23] pour effectuer des calculs et examiner la

structure électronique des alliages Heusler  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  ( $Z=\text{Al, Si, Ga et Sn}$ ). Cette méthode s'appuie sur la théorie de la fonctionnelle de la densité [24] et utilise l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew, Burke et Ernzerhof [25] pour le potentiel d'échange et de corrélation, ainsi que le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ) [26].

Nous avons opté pour un maillage de  $12 \times 12 \times 12$  points de Monkhorst-Pack pour représenter la zone de Brillouin, en particulier pour son coin irréductible (ZB), ce qui équivaut à 72 k-points (2000 k-points dans la ZB complète) dans nos calculs [27]. Dans la région interstitielle Nous avons appliqué un paramètre de coupure des ondes planes équivalent à  $\text{RMT} \times \text{Kmax} = 8,0$ , Ici, RMT représente le plus petit rayon muffin-tin et Kmax désigne la valeur maximale du vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin. Pour le développement des fonctions d'onde et le nombre d'ondes planes, nous avons fixé lmax à 10 à l'intérieur des sphères de muffin. La convergence d'énergie pour atteindre l'auto-cohérence dans nos calculs a été établie à  $10^{-4}$  Ry. Les rayons muffin-tin (RMT) utilisés étaient de 2,3 (en unités atomiques) pour Co, Zr, et Sn, et de 2,2 (en unités atomiques) pour Al, Si, et Ga. Lors de nos calculs, nous avons décidé de fixer la limite du vecteur d'onde maximal utilisé pour l'expansion en ondes planes de la densité de charge à  $12 \text{ a.u.}^{-1}$  [28]. Pour étudier les propriétés thermoélectriques des alliages de Heusler  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  ( $Z=\text{Al, Si, Ga et Sn}$ ), Nous avons employé la théorie semi-classique de Boltzmann [29] en utilisant le logiciel BoltzTraP. [30]. Les configurations des électrons de valence des atomes Co, Zr, Al, Si, Ga et Sn dans les composés sont considérées comme suit :



### II.3 Structure cristalline

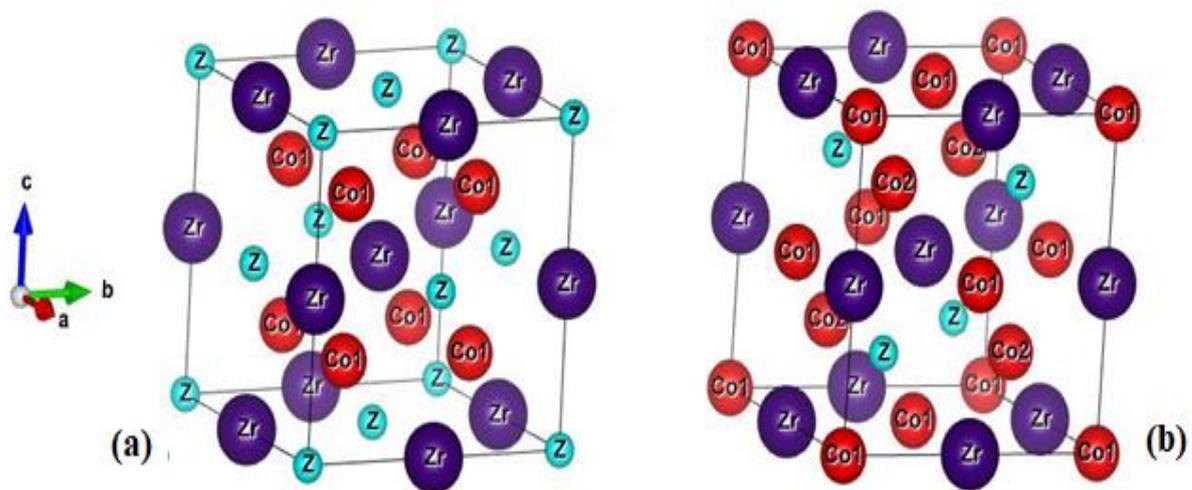
Les alliages Full-Heusler font partie d'une classe d'intermétallique ternaires de formule générale  $\text{X}_2\text{YZ}$ , composés de métaux de transition X et Y ainsi que d'un élément Z du groupe III, IV ou V. Ils ont généralement une structure fcc avec quatre positions atomiques A ( $1/4, 1/4, 1/4$ ), B ( $1/2, 1/2, 1/2$ ), C ( $3/4, 3/4, 3/4$ ) et D (0, 0, 0). Il existe deux types de structures principales : l'alliage de Heusler normal (comme  $\text{AlCu}_2\text{Mn}$ ) où l'atome X est en position A ou C, et l'alliage de Heusler inverse (comme  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$ ) où l'atome X est en position A ou B.

Dans les alliages Heusler de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , L21 régulier, la structure cristalline appartient au groupe spatial (SG) 225. Cette structure englobe trois positions Wyckoff incontournables : 8c ( $1/4, 1/4, 1/4$ ) où deux atomes de Co sont présents, ainsi que les positions 4b ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) et 4a (0, 0, 0) occupées respectivement par des atomes de Zr et Z (Al, Ga, Si, Sn), où Z représente un élément du groupe principal. La structure de type  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$ , également connue sous le nom de Heusler inversé, appartient au groupe d'espaces 216 (type Xa). Cette structure est dérivée de

La structure Heusler standard est altérée en remplaçant la moitié des atomes à la position 8c par l'élément habituellement présent à la position 4b. Dans ce cas, la symétrie de la cellule est réduite, créant quatre positions inéquivalentes dans la cellule unitaire.

Ces positions sont occupées par Co à 4d ( $1/4, 1/4, 1/4$ ), Zr à 4c ( $3/4, 3/4, 3/4$ ), Co à 4b ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) et Z (Al, Ga, Si, Sn) à 4a ( $0, 0, 0$ ). Les structures cristallines de  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  ( $Z=\text{Al, Ga, Si, Sn}$ ) adoptent des arrangements de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  et  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$ , comme illustré dans les **figures II.1(a) et II.1(b)** respectivement.

Nous avons vérifié la structure la plus stable en effectuant une optimisation du volume dans des configurations ferromagnétiques (FM), Antiferromagnétiques (AFM) et non magnétiques (NM).



**Figure II. 6:** Structure cristalline optimisée de  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  (Al, Ga, Si, Sn) dans (a) le type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  et (b) le type  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$ .

## II.4 Propriétés structurales

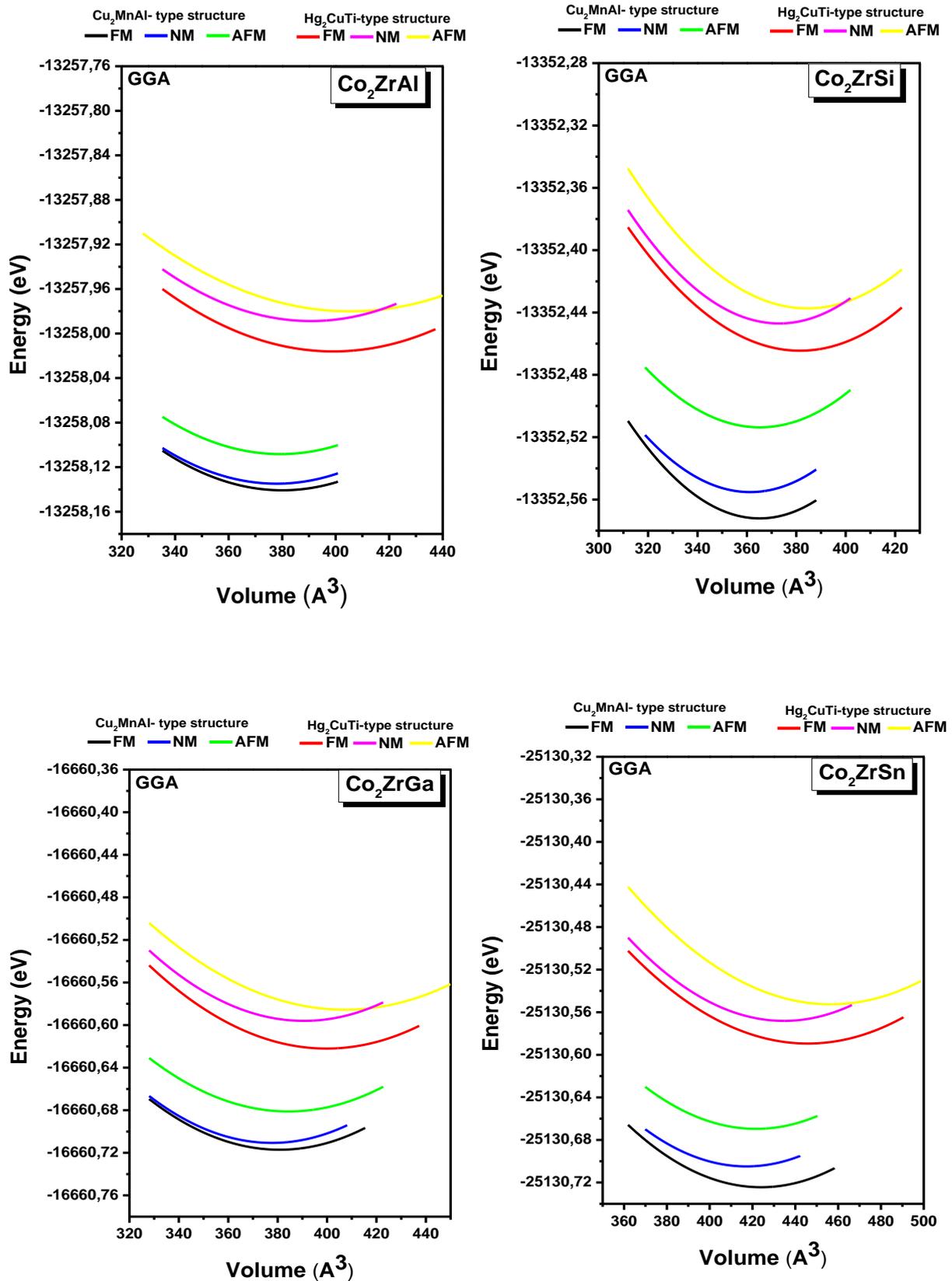
Effectivement, déterminer les propriétés structurales est la première étape cruciale avant de calculer les propriétés physiques, comme les propriétés électroniques et élastiques, d'un matériau sont déterminées à partir de sa structure microscopique. Cette étape revêt donc une importance cruciale pour la précision des prédictions des autres propriétés. À l'heure actuelle, il est possible d'obtenir des calculs précis de l'énergie totale des solides en utilisant diverses approximations, dont l'approximation du gradient généralisé (GGA) développée par Perdew, Burke et Ernzerhof. De plus, déterminer les structures d'équilibre représente l'étape fondamentale de toute simulation. En variant le paramètre de maille et en calculant l'énergie totale en fonction du volume, nous pouvons obtenir des propriétés d'équilibre statique telles que le module de compressibilité  $B$ , le volume d'équilibre  $V_0$  (et donc la constante du réseau  $a$ ), et également la première dérivée du module de compressibilité  $B'$ . Pour améliorer l'énergie cristalline dans la structure cubique, nous menons des calculs sur une grille de valeurs de

volume  $V$ . À chaque point de cette grille, nous réalisons une minimisation concernant la géométrie interne des cellules. En déduisant les courbes  $E(V)$ , nous obtenons par la suite le module de compressibilité, la géométrie d'équilibre et l'équation d'état. Afin d'étudier les variations de l'énergie totale en fonction du volume, nous avons mené des optimisations structurelles pour les trois phases : non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM). Les calculs ont été effectués pour déterminer les énergies totales en relation avec le volume de la cellule unitaire des alliages de Heusler  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  ( $Z=\text{Al, Si, Ga}$  et  $\text{Sn}$ ) pour les deux structures :  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  et  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$ . Ces énergies ont été représentées pour les trois phases (FM, AFM et NM) en appliquant l'approximation GGA, comme le montre la **figure II.2**.

Selon cette figure, la configuration la plus stable parmi les matériaux analysés est la structure  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  dans l'état ferromagnétique (FM), en raison de son énergie totale calculée la plus basse. Par conséquent, nous utilisons cette configuration pour la suite de nos calculs sur tous les cristaux. Nous avons étudié les variations de l'énergie totale en fonction du volume de la cellule unitaire du cristal. Cette analyse nous a permis de déterminer les paramètres du réseau à l'état fondamental, tels que la constante de réseau ( $a_0$ ), le module de compression à l'équilibre ( $B$ ), ainsi que sa dérivée par rapport à la pression ( $B'$ ). Ces variations ont été adaptées à l'équation d'état de Birch-Murnaghan (EOS) suivante : [31,32]

$$E_T(V) = E_0 + \frac{B \cdot V}{B'} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{B'}{B}} + 1 \right] - \frac{B \cdot V_0}{B' - 1} \quad (\text{III.2})$$

Le module de compression à l'équilibre est représenté par  $B$ , la dérivée du module de compression par rapport à la pression est désignée par  $B'$ , et  $V_0$  correspond au volume de la maille cristalline à une pression nulle. Les valeurs de  $V_0$ , de l'énergie  $E_0$  et de la constante de réseau à l'équilibre  $a_0$  sont obtenues en identifiant le minimum de la courbe de l'énergie totale  $E_T(V)$ . Les approximations GGA et mBJ-GGA ont été utilisées pour calculer les valeurs du paramètre de réseau, du module de compressibilité et de sa dérivée pour la structure Heusler régulière L21 des composés  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  ( $Z=\text{Al, Si, Ga, Sn}$ ), sont résumés dans le **tableau II.1**.



**Figure II. 7:** Évolution de l'énergie totale des alliages Heusler  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  ( $Z = \text{Al, Si, Ga et Sn}$ ) en fonction du volume de la cellule unitaire pour les deux structures  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  et  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$ , dans les états FM, NM et AFM, utilisant l'approximation GGA.

**Tableau II.1** : Les valeurs du paramètre de maille  $a_0$ , du module de compressibilité  $B_0$ , de sa première dérivée  $B'$ , et de l'énergie totale  $E_0$  (Ry).

Alloys	Study	$a_0$	$B$	$B_p$	$E_g$	$\rho\uparrow(E_F)$	$\rho\downarrow(E_F)$	P%
Co <sub>2</sub> ZrAl	GGA	6,06	166,19	4,47	0,17	1.39	0	100%
	mBJ	-	-	-	0,96	1.42	0	100%
Co <sub>2</sub> ZrSi	GGA	5,97	181,02	4,64	0,77	0.88	0	100%
	mBJ	-	-	-	1,52	0.80	0	100%
Co <sub>2</sub> ZrGa	GGA	6,05	166,19	4,47	0,15	1.41	0	100%
	mBJ	-	-	-	1,00	1.38	0	100%
Co <sub>2</sub> ZrSn	GGA	6,25	157,16	4,15	0,52	0.91	0	100%
	mBJ	-	-	-	1,44	0.82	0	100%

En outre, des calculs ont été effectués pour déterminer l'énergie de formation  $E_f$  à l'état d'équilibre. Les conclusions de ces calculs pour l'ensemble des composés Heusler Co<sub>2</sub>ZrZ (Z=Al, Ga, Sn, Si) sont résumées dans le **tableau II.2**. La configuration électronique des composés contenant des métaux de transition revêt une importance capitale dans leurs caractéristiques. L'énergie moyenne de formation d'un matériau désigne l'énergie requise pour décomposer ses constituants en atomes individuels libres. L'énergie de formation moyenne est un indicateur de la force qui maintient les atomes liés dans leur arrangement structural de base. Cela reflète la stabilité de l'état fondamental du matériau. L'énergie de formation par cellule unitaire est déterminée par [33] :

$$E_f = E_{formation}^{Co_2ZrZ} = E_{total}^{Co_2ZrZ} - (2E_{Bulk}^{Co} + E_{Bulk}^{Zr} + E_{Bulk}^Z) \quad (III.3)$$

Dans cette équation  $E_{total}^{Co_2ZrZ}$  représente l'énergie totale à l'équilibre pour les composés Heuslers Co<sub>2</sub>ZrZ,  $E_{Bulk}^{Co}$ ,  $E_{Bulk}^{Zr}$  et  $E_{Bulk}^Z$  sont les énergies totales des atomes de Co, Zr et Z (Z=Al, Si, Ga et Sn) respectivement, dans leurs phases cristallines. En examinant les stabilités structurales des alliages Co<sub>2</sub>ZrZ, il est essentiel de calculer l'énergie de formation des composés Heuslers à l'état d'équilibre. Les résultats, tels qu'explicités dans le **tableau II.2**, montrent que pour tous les composés, les valeurs de l'énergie de formation sont négatives. Cette observation indique

que ces composés sont énergétiquement stables, renforçant ainsi leur viabilité en tant que matériaux structurellement robustes.

D'autre part, pour évaluer la cohésion des composés Heuslers  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  ( $Z = \text{Al, Si, Ga}$  et  $\text{Sn}$ ), Nous avons déterminé l'énergie de cohésion  $E_{\text{Coh}}$  en appliquant la formule suivante :

$$E_{\text{Coh}} = (2E_{\text{Atom}}^{\text{Co}} + E_{\text{Atom}}^{\text{Zr}} + E_{\text{Atom}}^{\text{Z}}) - E_{\text{TOTAL}}^{\text{Co}_2\text{ZrZ}} \quad (\text{III.4})$$

Dans cette formule,  $E_{\text{TOTAL}}^{\text{Co}_2\text{ZrZ}}$  représente l'énergie totale d'équilibre pour les alliages  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  ( $Z = \text{Al, Ga}$ ), tandis que  $E_{\text{Atom}}^{\text{Co}}$ ,  $E_{\text{Atom}}^{\text{Zr}}$ ,  $E_{\text{Atom}}^{\text{Z}}$  sont les énergies totales des atomes isolés de cobalt (Co), zirconium (Zr) et l'élément  $Z$  respectivement.

L'énergie de cohésion d'un matériau représente l'énergie requise pour dissocier les atomes constitutifs et les convertir en un ensemble d'atomes neutres indépendants. Dans le cadre de notre analyse, les énergies de cohésion des alliages Heusler  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  ( $Z=\text{Al, Sn, Ga, et Si}$ ) ont été déterminées. Toutes ces valeurs, exposées dans le **tableau II.2**, sont en territoire négatif, signifiant la stabilité structurelle de ces composés.

**Tableau II.2:** Les énergies de formations et de cohésions des composées  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  ( $Z= \text{Al, Si, Ga et Sn}$ ).

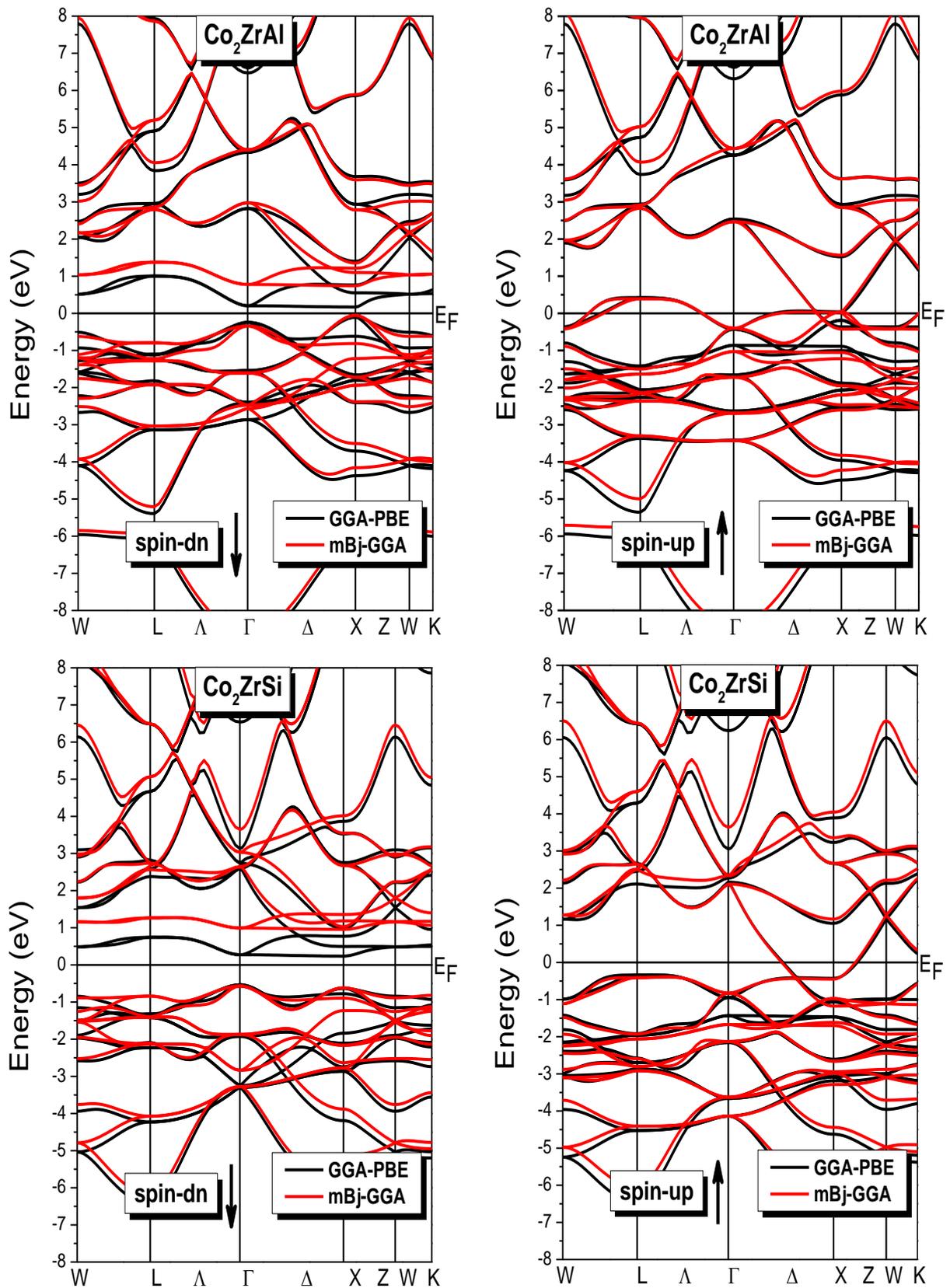
Matériau	$E_f$ (Ry)	$E_{\text{coh}}$ (Ry)
$\text{Co}_2\text{ZrAl}$	-0,16	-1,72
$\text{Co}_2\text{ZrSi}$	-0,20	-1,80
$\text{Co}_2\text{ZrGa}$	-0,13	-1,62
$\text{Co}_2\text{ZrSn}$	-0,11	-1,629

offrent des indications précieuses sur la manière dont les éléments constitutifs de ce matériau interagissent entre eux. Dans le contexte des systèmes magnétiques, l'approche implique l'utilisation du concept d'électrons à spin majoritaire et à spin minoritaire séparément lors des calculs de spins polarisés. Ces propriétés incluent la structure de bande et la densité d'états (DOS) en se basant sur l'approximation GGA.

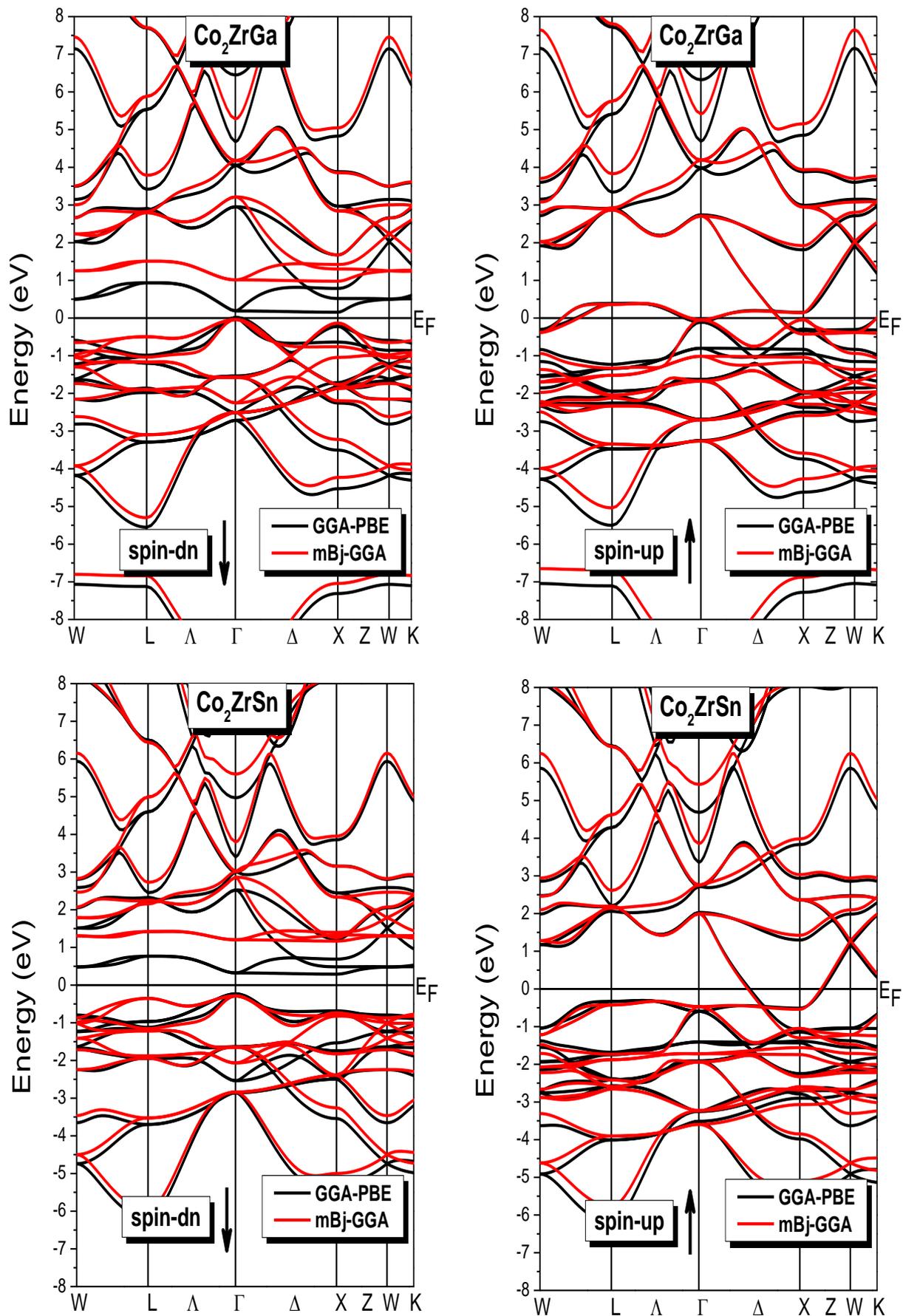
### II.5.1. Structure de bande électronique

Dans l'objectif d'acquérir une compréhension plus détaillée de la structure de bande, des calculs de structure de bande avec polarisation de spin ont été effectués sur les alliages Heusler  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  ( $Z=\text{Al, Si, Ga et Sn}$ ) dans leur état ferromagnétique stable, en utilisant la structure de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ . En utilisant les constantes de réseau d'équilibre, nous avons effectué des calculs en appliquant les approximations GGA et mBJ-GGA. Les conclusions de nos calculs sont

visibles dans **les figures II.3 et II.4** pour les spins majoritaires et minoritaires, dans cet ordre. D'après nos calculs, Il a été remarqué que les alliages  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  ( $Z=\text{Al, Ga, Si et Sn}$ ) affichent des propriétés typiques des demi-métaux ferromagnétiques, avec une bande interdite observée à proximité de l'énergie de Fermi (EF) dans le spin minoritaire. Il est clair que pour tous les alliages, des bandes interdites directes sont présentes dans le canal du spin minoritaire. Dans ces situations, le sommet de la bande de valence (VB) et le creux de la bande de conduction (CB) sont localisés au point  $\Gamma$ , un point de haute symétrie dans la zone de Brillouin, Sauf dans le cas de  $\text{Co}_2\text{ZrAl}$ , où le sommet de la bande de valence (VB) et le creux de la bande de conduction (CB) se trouvent au point X, caractérisé par une haute symétrie. Dans la bande de spin majoritaire, les bandes d'énergie traversent le niveau de Fermi (EF), ce qui est caractéristique d'un comportement métallique. En revanche, dans le canal de spin minoritaire, il y a une nature semi-conductrice avec une polarisation de spin à 100 % autour du niveau de Fermi, suggérant un comportement semi-conducteur dans ce canal. Cela conduit à la conclusion que  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  ( $Z=\text{Al, Si, Ga et Sn}$ ) exhibe un comportement semi-métallique. L'approximation GGA réduit souvent la bande interdite, Pour améliorer la précision de nos calculs, nous avons opté pour la version révisée de la méthode de Becke et Johnson, élaborée par Tran et Blaha (TB-mBJ). Cette approche a été préférée en raison de sa capacité démontrée à produire des résultats étroitement alignés avec les observations expérimentales [34]. L'usage de l'approximation mBJ-GGA engendre un élargissement de la bande. En somme, avec les approximations GGA et mBJ-GGA, on peut conclure que les alliages Full-Heusler maintiennent leur caractère semi-métallique. L'énergie de gap ( $E_g$ ) désigne la différence d'énergie entre le sommet de la bande de valence et le creux de la bande de conduction dans un matériau, et elle est essentielle pour déterminer la conductivité électrique de ce matériau.



**Figure II. 8:** Structure de bande électronique des alliages Heusler  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Si}$ ) en utilisant l'approximation GGA et mBj-GGA dans le cas de spin haut et de spin bas.



**Figure II. 9:** Structure de bande électronique des alliages Heusler  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  ( $Z = \text{Ga}, \text{Sn}$ ) en utilisant l'approximation GGA et mBj-GGA dans le cas de spin haut et de spin bas.

Les résultats concernant l'énergie de gap ( $E_g$ ) des alliages  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  ( $Z=\text{Al, Si, Ga et Sn}$ ) de la famille Heusler, obtenus par les approches GGA et mBJ-GGA, sont répertoriés dans le **tableau II.1**. La polarisation du spin ( $P$ ) au niveau de Fermi ( $E_F$ ) mesure l'asymétrie du spin dans un matériau. Son calcul a été effectué en utilisant l'expression suivante: [35]

$$P = \frac{\rho^{\uparrow}(E_F) - \rho^{\downarrow}(E_F)}{\rho^{\uparrow}(E_F) + \rho^{\downarrow}(E_F)} \times 100 \quad (\text{III.6})$$

Où  $\rho^{\uparrow}(E_F)$  et  $\rho^{\downarrow}(E_F)$  représentent respectivement les densités d'états de spin au niveau de Fermi pour les états majoritaire et minoritaire. Dans le cas où  $\rho^{\uparrow}(E_F)$  ou  $\rho^{\downarrow}(E_F)$  est égal à zéro, cela signifie que les électrons à l'énergie de Fermi ( $E_F$ ) sont complètement polarisés en spin ( $P = 100\%$ ). Les résultats des calculs de la polarisation du spin ( $P$ ),  $\rho^{\uparrow}(E_F)$  et  $\rho^{\downarrow}(E_F)$  pour les composés de Heusler sont affichées dans le **tableau II.1**.

Les résultats obtenus démontrent une polarisation du spin à 100 % au niveau de Fermi pour tous les alliages, confirmant ainsi leur caractère semi-métallique. Il est important de noter qu'aucune donnée expérimentale ou théorique comparable n'est actuellement disponible dans la littérature scientifique.

### II.5.2. La densité d'état électronique :

La densité d'états (DOS) est un paramètre crucial en physique des matériaux., car elle offre des informations cruciales sur les propriétés électroniques des substances. Comprendre la densité d'états (DOS) est essentiel pour déduire la plupart des caractéristiques électroniques d'un matériau. De plus, cela permet de saisir la nature des liaisons chimiques présentes dans le matériau, cela rend la compréhension du transfert de charge entre les atomes plus accessible. La stabilité d'une phase cristalline est étroitement associée à la corrélation entre les états "p" des éléments du groupe principal et les états "d" des métaux de transition présents dans le système [36]. Pour élucider la nature de la structure de bande électronique de ces matériaux et obtenir la densité totale d'états (TDOS) ainsi que la densité d'états partielle (PDOS), nous avons effectué des calculs des densités d'états pour les alliages de Heusler  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  ( $Z=\text{Al, Si, Ga et Sn}$ ) en utilisant les méthodes d'approximation GGA et mBJ-GGA dans leur configuration ferromagnétique (FM), en se référant à la constante de réseau à l'équilibre. Cette analyse nous éclaire sur l'hybridation des états et permet d'expliquer la contribution respective des différents états dans les structures de bande. Les densités d'états projetées entre -5 et 5 eV sont représentées dans les **figures II.5**, le niveau de Fermi ( $E_F$ ) étant établi à une énergie de 0 eV pour référence.

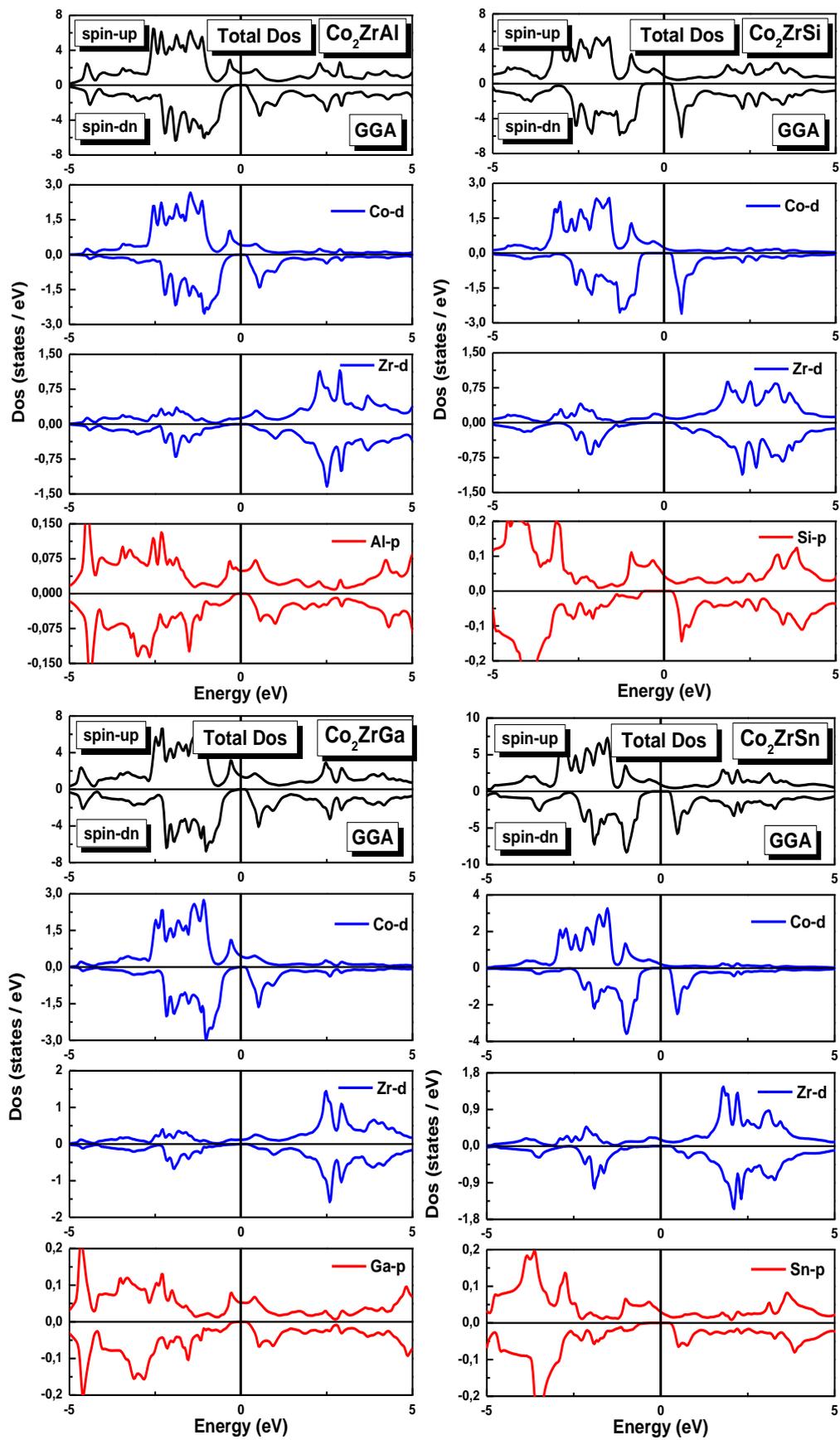


Figure II. 10 : Calcul des densités d'états totales et partielles pour les alliages Heusler  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  ( $\text{Z}=\text{Al}, \text{Sn}, \text{Ga}, \text{Si}$ )

D'après les **figures II.5**, Il est évident que les alliages de Heusler  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  démontrent une propriété métallique dans le canal de spin majoritaire et une nature semi-conductrice dans le canal de spin minoritaire, comme indiqué par la structure de bande. Il est notable que la densité totale d'états (TDOS) proche du niveau de Fermi (EF), obtenue à la fois par GGA et mBJ-GGA, est principalement due aux électrons 3d du métal de transition (TM) : Co et Zr, indiquant la nature ionique de leur interaction, avec une contribution secondaire des états Z-p (Z=Al, Si, Ga et Sn). Il est évident, à partir des résultats de la TDOS dans le canal de spin majoritaire, que ces alliages Heusler présentent un comportement métallique. Cependant, dans le canal de spin minoritaire, un écart d'énergie clair est observé, confirmant ainsi les calculs antérieurs des structures de bandes (voir **figure II. 3 et 4**). Cette observation confirme que les quatre alliages Heusler adoptent un comportement demi-métallique (HM), caractérisé par une polarisation du spin de 100 % au niveau de Fermi.

## II.6 Propriétés magnétiques

les alliages Heusler sont connus pour leurs propriétés magnétiques fascinantes. au sein de la famille des alliages Heusler, on peut étudier une variété de phénomènes magnétiques, qu'ils soient itinérants (impliquant des électrons se déplaçant à travers le matériau) ou localisés (impliquant des moments magnétiques localisés sur des atomes spécifiques). La variété de comportements observée témoigne de la complexité des interactions d'échange dans les alliages Heusler, même si la plupart d'entre eux présentent des propriétés ferromagnétiques. Les moments magnétiques totaux, locaux et interstitiels des composées  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  (Z=Al, Si, Ga et Sn) avec une structure de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , obtenus à l'état d'équilibre, calculés avec les méthodes d'approximation GGA et mBJ-GGA, sont exposés dans **le tableau II.3**. Nos calculs ont abouti à des valeurs de moments magnétiques totaux par unité de cellule qui sont des nombres entiers :  $2\mu_B$  pour les composés  $\text{Co}_2\text{ZrAl}$  et  $\text{Co}_2\text{ZrGa}$ , et  $1\mu_B$  pour les composés  $\text{Co}_2\text{ZrSn}$  et  $\text{Co}_2\text{ZrSi}$ . Ces résultats renforcent le caractère demi-métallique de ces matériaux, Cela les place comme des candidats prometteurs pour des applications en spintronique. Ces résultats sont conformes à la règle de Slater-Pauling, qui stipule que les moments magnétiques totaux des composés de Heusler sont généralement des nombres entiers. En outre, la somme de ces moments magnétiques totaux est linéairement liée au nombre total d'électrons de valence [37, 38] :

$$\mu_{tot} = N_V - 24 \quad (\text{III.7})$$

Où  $N_V$  représente le nombre d'électrons de valence par cellule. Nos calculs démontrent que les moments magnétiques totaux sont principalement attribués aux atomes de cobalt (Co), avec des contributions négligeables des atomes de zirconium (Zr) et Z (Z=Al, Si, Ga et Sn). En utilisant également l'approche mBJ-GGA, nous avons confirmé que le caractère semi-métallique de ces composés persiste, avec des moments magnétiques totaux identiques.

**Tableau II. 3** : Moments magnétiques partiels, interstitiels et totaux (en  $\mu_B$ ) des composés  $Co_2ZrZ$  (Z = Al, Ga, Sn, Si) utilisant l'approximation GGA et mBJ-GGA

Alloys	Study	$\mu_{tot}$	$\mu_{int}$	$\mu_{Co1}$	$\mu_{Co2}$	$\mu_{Zr}$	$\mu_Z$
Co <sub>2</sub> ZrAl	GGA	1.00	-0.143	0.624	0.624	-0.090	-0.013
	mBj	1.00	-0.295	0.743	0.743	-0.155	-0.036
Co <sub>2</sub> ZrSi	GGA	2.00	-0.099	1.058	1.058	-0.057	0.027
	mBj	2.00	-0.223	0.160	0.160	-0.117	0.021
Co <sub>2</sub> ZrGa	GGA	1.00	-0.139	0.621	0.621	-0.100	-0.007
	mBj	1.00	-0.328	0.777	0.777	-0.196	-0.030
Co <sub>2</sub> ZrSn	GGA	2.00	-0.121	1.095	1.095	-0.077	0.011
	mBj	2.00	-0.290	1.228	1.228	-0.173	0.006

## II.7 Propriétés élastiques

Les caractéristiques élastiques d'un matériau revêtent une importance capitale en fournissant des détails clés sur sa stabilité, sa ductilité et sa rigidité. Ces caractéristiques sont également responsables de la manière dont le matériau peut changer de forme ou de taille en réaction à des forces extérieures qui s'y exercent.

Dans le contexte de cette analyse, il est essentiel de confirmer la stabilité des matériaux examinés. Cela nous conduit à explorer les propriétés élastiques et mécaniques du matériau, ce qui revêt une importance significative dans les domaines scientifiques et technologiques. Ces caractéristiques jouent un rôle essentiel dans l'évaluation de la stabilité, de la ductilité, de la rigidité et de l'anisotropie des matériaux. En outre, elles sont cruciales pour appréhender la dilatation thermique, la température de Debye et le point de fusion. Ces informations sont cruciales pour diverses applications et pour les avancées dans la recherche scientifique et

technologique. Comme les composés  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  ( $Z=\text{Al, Si, Ga et Sn}$ ) adoptent une structure cubique, seuls trois constants élastiques indépendants doivent être calculés :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . Ces constantes ont des significations spécifiques :  $C_{11}$  exprime la capacité du cristal à résister à la compression dans une direction spécifique, tandis que  $C_{12}$  relie la contrainte appliquée dans une direction à la déformation observée dans une autre direction, et  $C_{44}$  représente la capacité à résister à la contrainte de cisaillement appliquée dans le plan du matériau. Pour comprendre la nature élastique d'un matériau, il est essentiel de calculer les constantes élastiques  $C_{ij}$ . Les constantes élastiques sont obtenues en calculant l'énergie totale selon les déformations de volume, en utilisant la méthode de Mehl [39]. Les résultats à 0 GPa obtenus via l'approche GGA sont récapitulés dans le **tableau II.4**. Il est évident que les matériaux analysés se distinguent par des valeurs élevées de  $C_{11}$  par rapport à  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , indiquant ainsi leur résistance accrue aux variations de volume (compression) par rapport aux déformations de forme (cisaillement). Dans le cas d'un cristal cubique, Les constantes élastiques doivent respecter les critères de stabilité mécanique de Born-Huang, à savoir [40-42] :

$$C_{11} > C_{12}, C_{11} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{11} > B > C_{12} \quad (\text{III.8})$$

Selon le **tableau II.4**, Les constantes élastiques des mélanges  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  ( $Z= \text{Al, Si, Ga et Sn}$ ) satisfont aux conditions mentionnées ci-dessus, indiquant ainsi que les structures étudiées sont mécaniquement stables. De plus, des propriétés mécaniques fondamentales des matériaux ont été évaluées, notamment le module de compressibilité ( $B$ ), le module de cisaillement ( $G$ ), le module d'Young ( $E$ ), le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) et le degré d'anisotropie ( $A$ ). À partir des constantes élastiques  $C_{ij}$  calculées précédemment, ces propriétés peuvent être dérivées en utilisant la méthode de Voigt-Reuss-Hill [43-45], spécifiquement pour les structures cubiques :

$$B = B_R = B_V = \frac{(C_{11}+2C_{12})}{3} \quad (\text{III.9})$$

Où  $B_V$  et  $B_R$  représentent respectivement le module de Voigt et le module de Reuss.

$$G = \frac{G_V+G_R}{2} \quad (\text{III.10})$$

Où  $G_V$  et  $G_R$  correspondent respectivement au module de cisaillement de Voigt et de Reuss [46, 47] :

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

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

En outre, le module d'Young (E) et le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) ont été déterminés par [48, 49] :

$$E = \frac{9BG}{(3B + G)} \quad (\text{III.13})$$

$$\nu = \frac{(3B - 2G)}{2(3B + G)} \quad (\text{III.14})$$

De plus, le facteur anisotrope (A) a été évalué à l'aide de la relation suivante :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III.15})$$

Les valeurs relatives au module de compression (B), au module de cisaillement (G), au rapport B/G, au module d'Young (E), au coefficient de Poisson isotrope ( $\nu$ ), et au degré d'anisotropie (A) pour les alliages Heusler Co<sub>2</sub>ZrZ (Z=Al, Si, Ga et Sn) ont été obtenues via la méthode GGA et sont résumées dans le **tableau II.4**. Selon les recherches de Pugh, la capacité d'un matériau à être fragile ou ductile peut être prédite en utilisant le rapport B/G [50]. Si le rapport est inférieur à 1,75 (cette valeur étant le point de séparation entre les matériaux fragiles et les matériaux ductiles), le matériau est catégorisé comme fragile. En revanche, Le matériau est considéré comme ductile s'il dépasse la valeur de 1,75. Selon les données du **tableau II.4**, on constate que toutes les valeurs du rapport B/G sont supérieures à la valeur critique de 1,75. Cela suggère que tous les composés étudiés sont ductiles. Le module de Young (E) est un paramètre clé qui évalue la rigidité d'un matériau en mesurant sa résistance à la déformation élastique sous l'effet d'une contrainte de traction. Il se définit comme le rapport entre la contrainte appliquée et la déformation obtenue. Une hausse du module de Young signifie une plus grande rigidité du matériau. D'après les valeurs calculées de E égale à : 215.93, 232.41, 215.37, 192.19 (GPa) pour Co<sub>2</sub>ZrZ (Z=Al, Ga, Sn, Si) respectivement, l'alliage Co<sub>2</sub>ZrSi est le plus solide parmi les alliages étudiés. En outre, Le coefficient de Poisson  $\nu$  est employé non seulement pour évaluer la compressibilité des matériaux, mais aussi pour clarifier la nature des forces de liaison des solides. En effet, la valeur du coefficient de Poisson  $\nu$  est une indication clé des propriétés des

liaisons présentes dans les matériaux solides. En effet, pour les cristaux ioniques, La valeur du coefficient de Poisson  $\nu$  est habituellement supérieure ou égale à la valeur critique de 0,25 [51]. Pour les matériaux covalents, le coefficient de Poisson  $\nu$  est bas (environ 0,1), tandis que pour les matériaux métalliques, il est d'environ 0,33 [52]. La valeur calculée de  $\nu$  des alliages  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  ( $Z=\text{Al}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ga}$  et  $\text{Sn}$ ) étant supérieure à 0,25, cela indique la présence de liaisons ioniques dans ces composés. Parmi les paramètres mécaniques importants, il existe un facteur anisotrope de cisaillement qui est une mesure du degré des propriétés élastiques du matériau. Pour les cristaux isotropes,  $A$  équivaut à la valeur critique de 1,0. Toute valeur en-dessous ou au-dessus de 1,0 indique une anisotropie. Dans notre cas, les résultats suggèrent que le facteur anisotrope  $A$  dépassé la valeur critique de 1,0 ( $A > 1$ ) pour tous les composés examinés, ce qui confirme qu'ils sont des matériaux anisotropes. Dans la littérature, ni les expériences ni les calculs théoriques sur les propriétés élastiques ne sont disponibles pour la comparaison.

**Tableau II. 4** : Constantes élastique  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  et les module ( $B$ ), ( $G$ ), ( $E$ ), le coefficient de poisson ( $\nu$ ), anisotropie ( $A$ ) pour les composés  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  ( $Z=\text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Si}$ ).

Alloys	$C_{11}(\text{GPa})$	$C_{12}(\text{GPa})$	$C_{44}(\text{GPa})$	$B(\text{GPa})$	$G(\text{GPa})$	$B/G$	$E(\text{GPa})$	$\nu$	$A$
<b>Co<sub>2</sub>ZrAl</b>	255.32	131.17	101.56	172.55	83.36	2.07	215.93	0.29	1.63
<b>Co<sub>2</sub>ZrSi</b>	281.80	154.30	111.65	196.80	89.17	2.20	232.41	0.30	1.75
<b>Co<sub>2</sub>ZrGa</b>	258.12	134.30	101.25	175.58	83.12	2.11	215.37	0.30	1.63
<b>Co<sub>2</sub>ZrSn</b>	236.86	144.24	98.95	175.11	72.96	2.40	192.19	0.32	2.13

## II.8. Propriétés thermoélectriques

Le développement de technologies énergétiques propres et non polluantes est l'un des principaux intérêts des chercheurs pour créer un avenir de ressources énergétiques durables. Les développements récents en recherche scientifique ont créé la possibilité de combiner les sources de chaleur perdue avec des matériaux à l'échelle nanométrique, créant ainsi des dispositifs thermoélectriques (TE) novateurs et fiables. Les matériaux thermoélectriques (TE) jouent un rôle crucial en convertissant l'énergie thermique en énergie électrique, et inversement. Au fil des dernières décennies, ces matériaux ont suscité un intérêt grandissant. Les chercheurs scientifiques ont consacré leurs efforts à développer différentes méthodes afin d'améliorer les

performances des matériaux TE. Un facteur clé dans cette quête est le facteur de mérite, appelé ZT. Le ZT est un paramètre fondamental utilisé pour évaluer les performances globales d'un matériau thermoélectrique, En prenant en considération des aspects tels que la conductivité électrique, la conductivité thermique et le coefficient de Seebeck. L'objectif est d'obtenir un ZT élevé, ce qui indique une meilleure efficacité de conversion entre la chaleur et l'électricité, et cela ouvre la possibilité d'être appliqué dans de nombreux contextes liés à l'énergie et à la récupération de chaleur. En fonction des propriétés électroniques, nous avons constaté que les alliages de Heuslers  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}$  et  $\text{Sn}$ ) ont un comportement semi-métallique. Comme il a été constaté que de nombreux composés demi-métalliques sont des matériaux thermoélectriques potentiels [53-56], Cela nous a motivés à calculer les propriétés thermoélectriques de ces composés en appliquant la méthode semi-classique de Boltzmann avec l'approximation du temps de relaxation continu (CRTA), comme mise en œuvre dans le logiciel BoltzTraP [57,58]. Dans ce travail, nous avons déterminé les paramètres thermoélectriques tels que le coefficient de Seebeck (S), la conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ ), la conductivité thermique électronique ( $\kappa_e/\tau$ ) et le facteur de mérite (ZT). Ces valeurs ont été obtenues en appliquant les équations semi-classiques de transport de Boltzmann, comme décrit ci-dessous [59] :

$$\sigma_{\alpha,\beta}(T, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha,\beta}(\varepsilon) \left[ -\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (\text{III.16})$$

$$S_{\alpha,\beta}(T, \mu) = \frac{1}{eT\Omega\sigma_{\alpha,\beta}(T, \mu)} \int \sigma_{\alpha,\beta}(\varepsilon) (\varepsilon - \mu) \left[ -\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (\text{III.17})$$

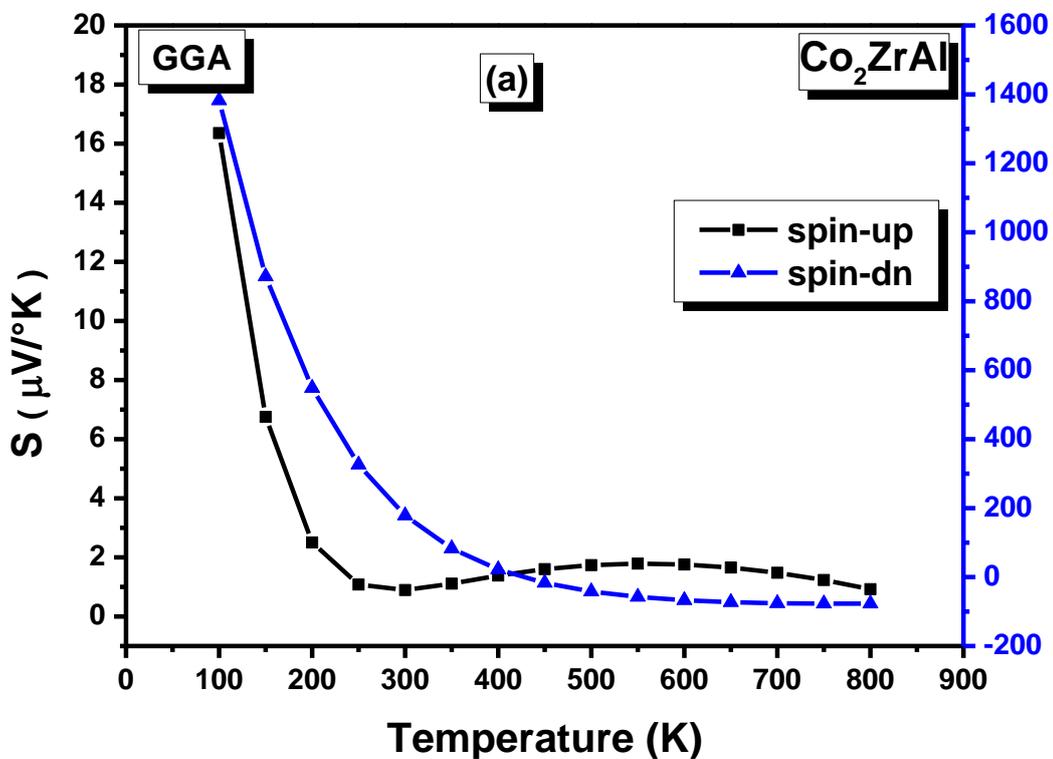
$$k_{\alpha,\beta}^e(T, \mu) = \frac{1}{e^2T\Omega} \int \sigma_{\alpha,\beta}(\varepsilon) (\varepsilon - \mu)^2 \left[ -\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (\text{III.18})$$

Les symboles utilisés représentent respectivement la conductivité électrique ( $\sigma$ ), le coefficient de Seebeck (S), la conductivité thermique ( $\kappa$ ), le potentiel chimique ( $\mu$ ), les indices tensoriels ( $\alpha, \beta$ ), le volume de la maille unitaire ( $\Omega$ ), la charge d'un électron (e), et la fonction de distribution de Fermi-Dirac ( $f_{\mu}$ ).

Les propriétés thermoélectriques des alliages Heusler  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  complets (où Z représente Al, Si, Ga et Sn) sont représentées en fonction de la température (T) pour les deux canaux de spin, comme indiqué dans les figures III (6, 7, 8 et 9). Selon les **figures II. 6.a** et **6.d**, pour les composés  $\text{Co}_2\text{ZrAl}$  et  $\text{Co}_2\text{ZrSn}$ , le coefficient de Seebeck diminue à mesure que la température augmente. Ce coefficient reste positif sur toute la gamme de température dans le canal de spin

haut, confirmant la prédominance des porteurs de charge de type P. Cependant, dans le canal de spin bas, le coefficient de Seebeck décroît de manière exponentielle et approche presque zéro à 428 °K pour Co<sub>2</sub>ZrAl et à 356,6 °K pour Co<sub>2</sub>ZrSn. Après cela, il devient négatif, indiquant la présence de porteurs de charges de types P et N. Pour Co<sub>2</sub>ZrSi (**figure II.6.b**), le coefficient de Seebeck diminue avec l'élévation de la température dans le canal de spin haut et demeure positif sur toute l'étendue de la gamme de température. Ceci confirme la prédominance des porteurs de charge de type P. Cependant, dans le canal de spin bas, le coefficient de Seebeck croît avec l'élévation de la température et demeure négatif sur toute l'étendue de cette dernière, ce qui suggère la prédominance de porteurs de charge de type N. Pour Co<sub>2</sub>ZrGa (**figure II.6.c**) dans le canal de spin haut, Le coefficient de Seebeck augmente de manière progressive et atteint sa valeur maximale de 6,11 μV/°K à une température de 600 °K, puis commence à décroître jusqu'à son minimum à 800 °K. Dans le canal de spin bas, S reste constant dans l'intervalle [150 °K - 250 °K] avant de diminuer presque de manière linéaire jusqu'à pratiquement zéro à 636 °K, pour ensuite devenir négatif. La **figure II.7 (a-d)** présente l'évolution de la conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ ) en fonction de la température pour tous les matériaux dans les configurations de spin haut et de spin bas. Les **figures II .7.c** et **7.d** montrent clairement que la conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ ) pour le canal spin haut augmente avec la température jusqu'à  $4.07 \times 10^{20}$  ( $\Omega.m.s$ )<sup>-1</sup> at 400 °K and  $3.67 \times 10^{20}$  ( $\Omega.m.s$ )<sup>-1</sup> à 300°K pour Co<sub>2</sub>ZrGa et Co<sub>2</sub>ZrSn respectivement, Ensuite, il décroît légèrement jusqu'à atteindre son point le plus bas à 800 °K pour l'alliage Co<sub>2</sub>ZrAl (voir **figure II.7.a**).la ( $\sigma/\tau$ ) augmente de façon monotone jusqu'à la valeur de  $4,4 \times 10^{20}$  ( $\Omega.m.s$ )<sup>-1</sup> à 500°K, Après cette température, l'augmentation devient presque linéaire alors que pour l'alliage Co<sub>2</sub>ZrSi (**figure.II.7.b**), la ( $\sigma/\tau$ ) diminue progressivement jusqu'à la valeur de  $3,56 \times 10^{20}$  ( $\Omega.m.s$ )<sup>-1</sup> à 300°K puis se stabilise pratiquement à cette valeur avec l'augmentation de la température. Ainsi, cette nature contradictoire de l'évolution de ( $\sigma/\tau$ ) confirme la nature métallique de ces matériaux dans le canal spin haut. Dans le canal de spin bas, on constate une augmentation de la conductivité électrique avec la température pour tous ces alliages, ce qui confirme le caractère semi-conducteur de ces composés. Cette constatation est également corroborée par la structure de bande électronique. En synthèse, la variation générale de la conductivité électrique confirme la nature semi-métallique de ces alliages. La variation de la conductivité thermique des électrons ( $\kappa_e/\tau$ ) en relation avec la température pour les composés Heusler complets Co<sub>2</sub>ZrZ (Z=Al, Si, Ga et Sn) est représentée dans la **figure II.8 (a-d)** pour les deux canaux de spin. Il est clair que ( $\kappa_e/\tau$ ) augmente de manière linéaire dans le canal de spin haut, tandis qu'elle augmente de manière exponentielle dans le canal de spin bas. Ainsi, on peut affirmer que la conductivité thermique des électrons ( $\kappa_e/\tau$ ) augmente en fonction

de la température dans les deux canaux de spin. En résumé, nous avons calculé le facteur de mérite thermoélectrique (ZT) en relation avec la température pour l'ensemble des alliages examinés dans les deux canaux de spin, comme le montre la **figure II.9 (a-d)**. Dans le canal de spin haut, le graphique révèle une diminution exponentielle du facteur de mérite thermoélectrique (ZT) avec l'augmentation de la température pour les alliages Co<sub>2</sub>ZrAl, Co<sub>2</sub>ZrSi et Co<sub>2</sub>ZrSn, tandis qu'il augmente pour l'alliage Co<sub>2</sub>ZrGa. Il prend des valeurs très faibles dans la gamme de température de 150 à 800°K. De même que dans le canal de spin bas, le facteur de mérite thermoélectrique (ZT) décroît avec l'élévation de la température. Il atteint son pic à des valeurs de 0,91, 0,98, 0,82 et 0,97 pour les alliages Co<sub>2</sub>ZrAl, Co<sub>2</sub>ZrSi, Co<sub>2</sub>ZrGa et Co<sub>2</sub>ZrSn respectivement, à des températures basses (100-150 °K). Ce faisant, et sur la base du critère exclusif de facteur de mérite, qui est le critère le plus pertinent et le plus adapté pour évaluer les performances thermoélectriques des matériaux étudiés, En conclusion, les matériaux full-Heusler Co<sub>2</sub>ZrZ (Z=Al, Si, Ga et Sn) démontrent d'excellentes propriétés pour les applications thermoélectriques, notamment dans le canal de spin bas et à des températures basses (100-150 °K). Ceci est attribuable à la proximité de la valeur de ZT à l'unité dans cette gamme de température, ce qui les distingue d'autres alliages Heusler qui sont plus efficaces et adaptés aux hautes températures. [60].



**Figure II.6. a** : Coefficient de Seebeck en fonction de la température d'alliage Heusler Co<sub>2</sub>ZrAl

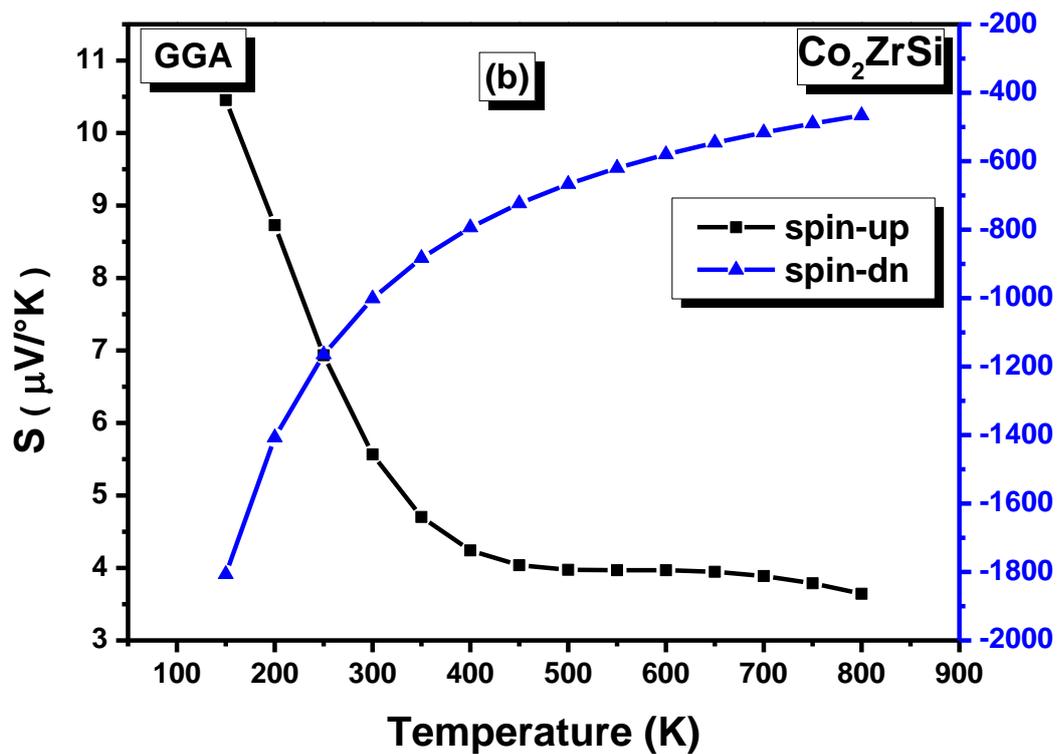


Figure II.6. b : Coefficient de Seebeck en fonction de la température des alliages Heusler  $\text{Co}_2\text{ZrSi}$

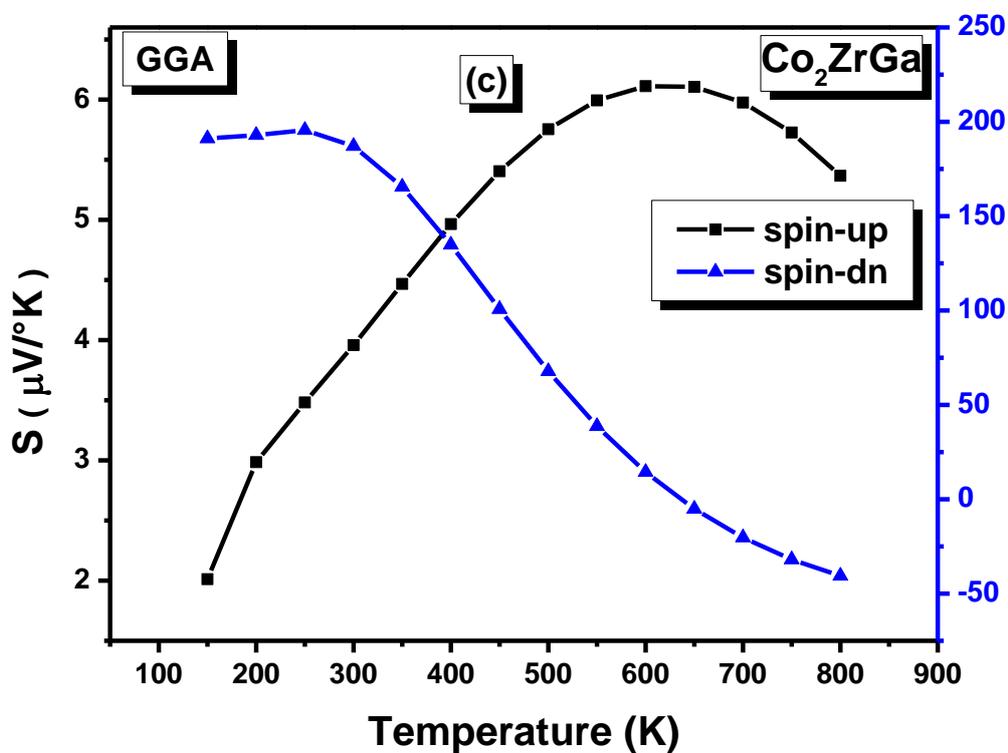


Figure II.6. c : Coefficient de Seebeck en fonction de la température des alliages Heusler  $\text{Co}_2\text{ZrGa}$ .

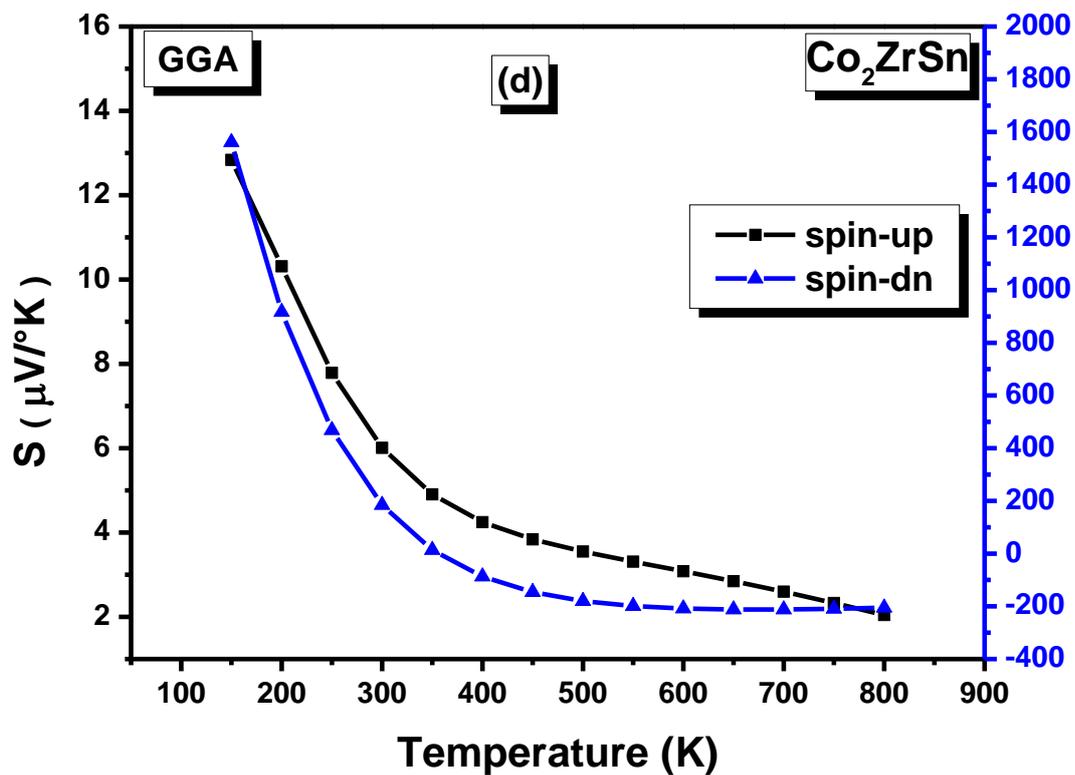


Figure II.6. d : Coefficient de Seebeck en fonction de la température des alliages Heusler Co<sub>2</sub>ZrSn

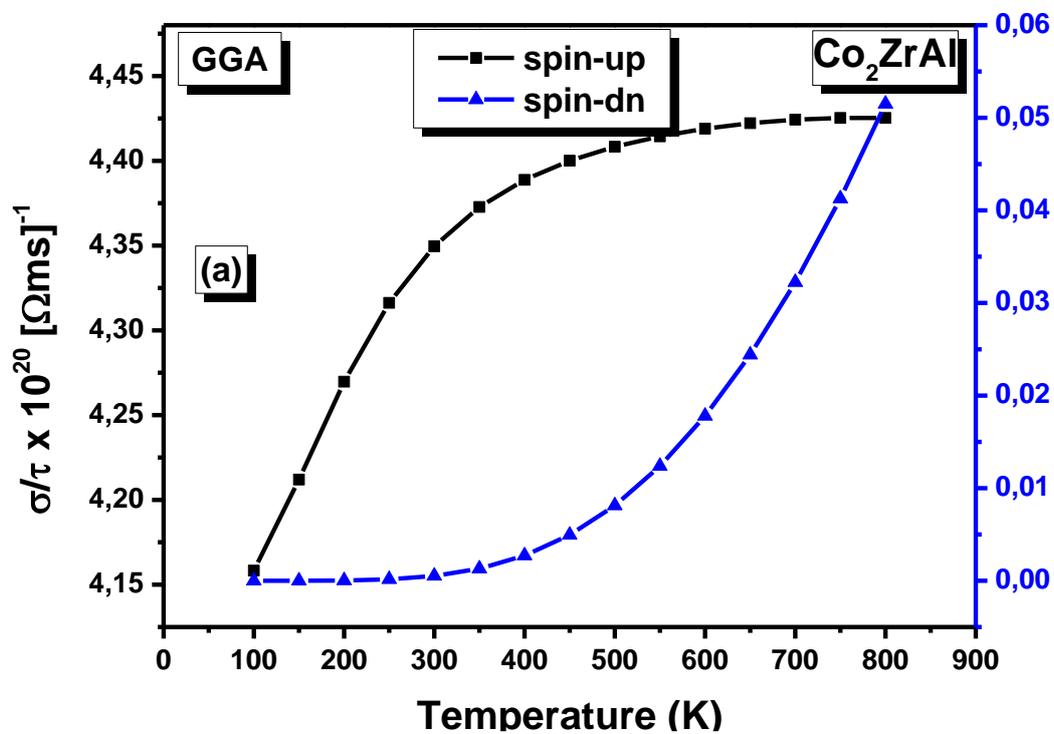


Figure II.7. a : La variation de la conductivité électrique en fonction de la température pour Co<sub>2</sub>ZrAl

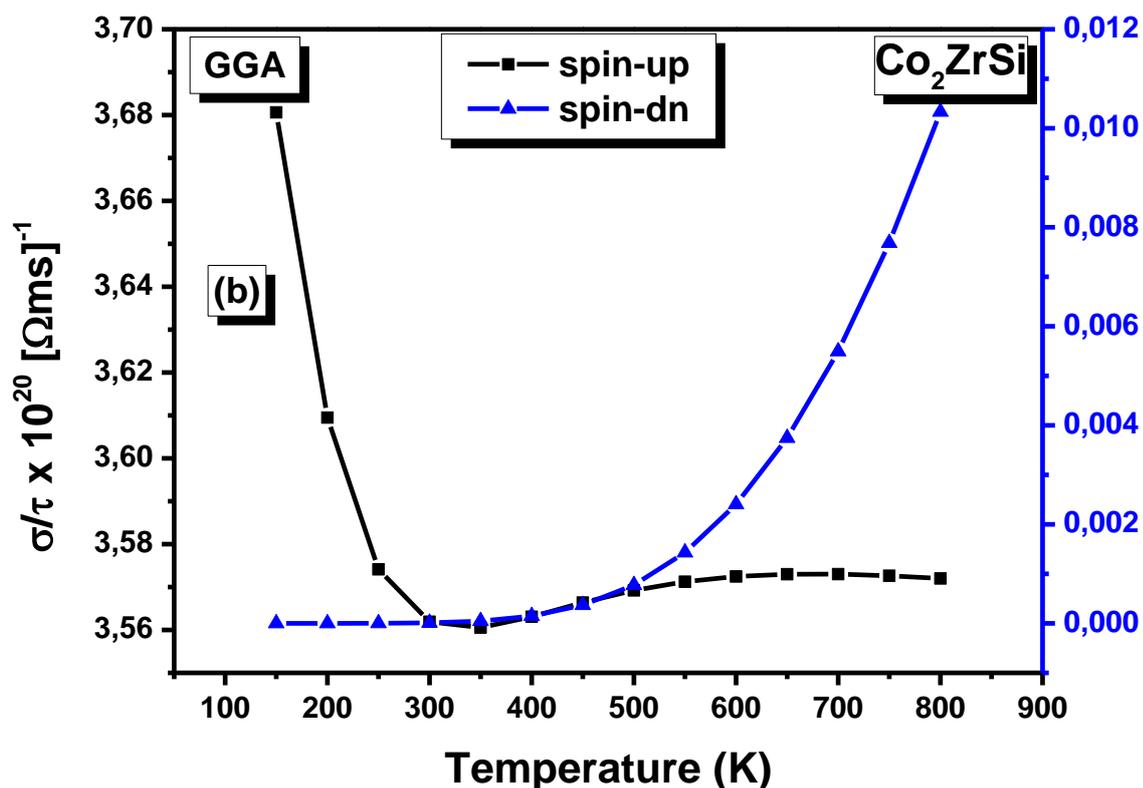


Figure II.7. b : La variation de la conductivité électrique en fonction de la température pour  $\text{Co}_2\text{ZrSi}$

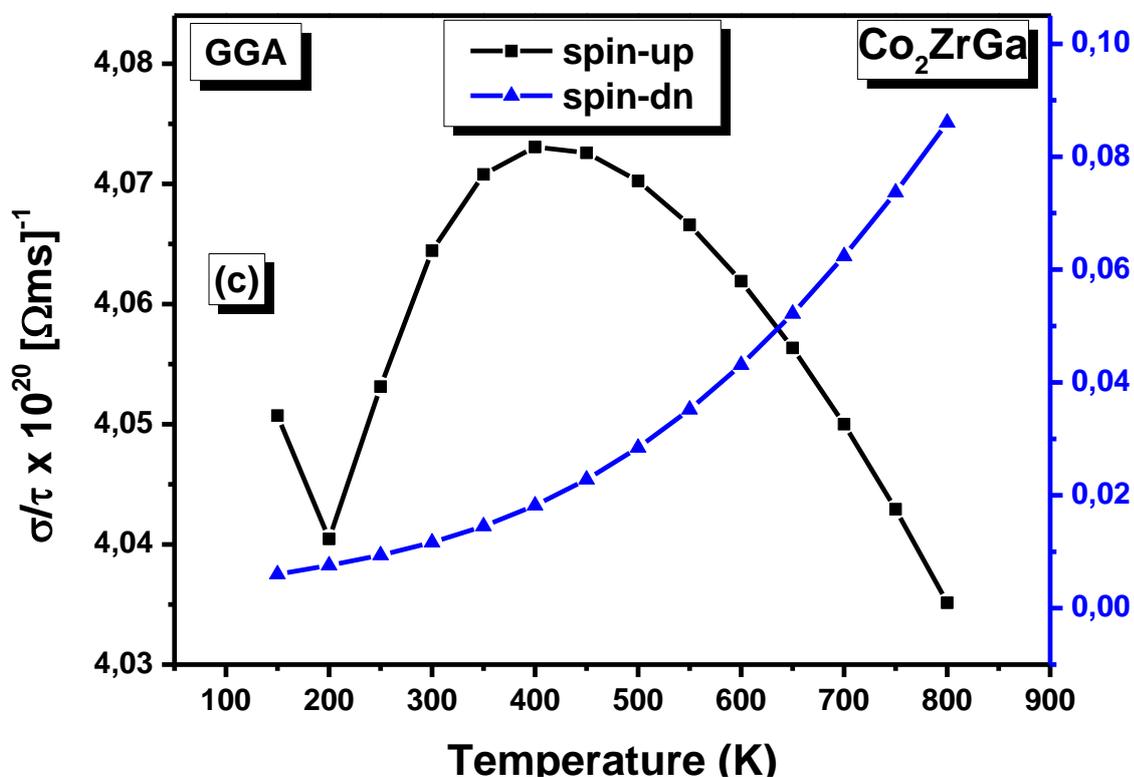


Figure II.7. c : La variation de la conductivité électrique en fonction de la température pour  $\text{Co}_2\text{ZrGa}$

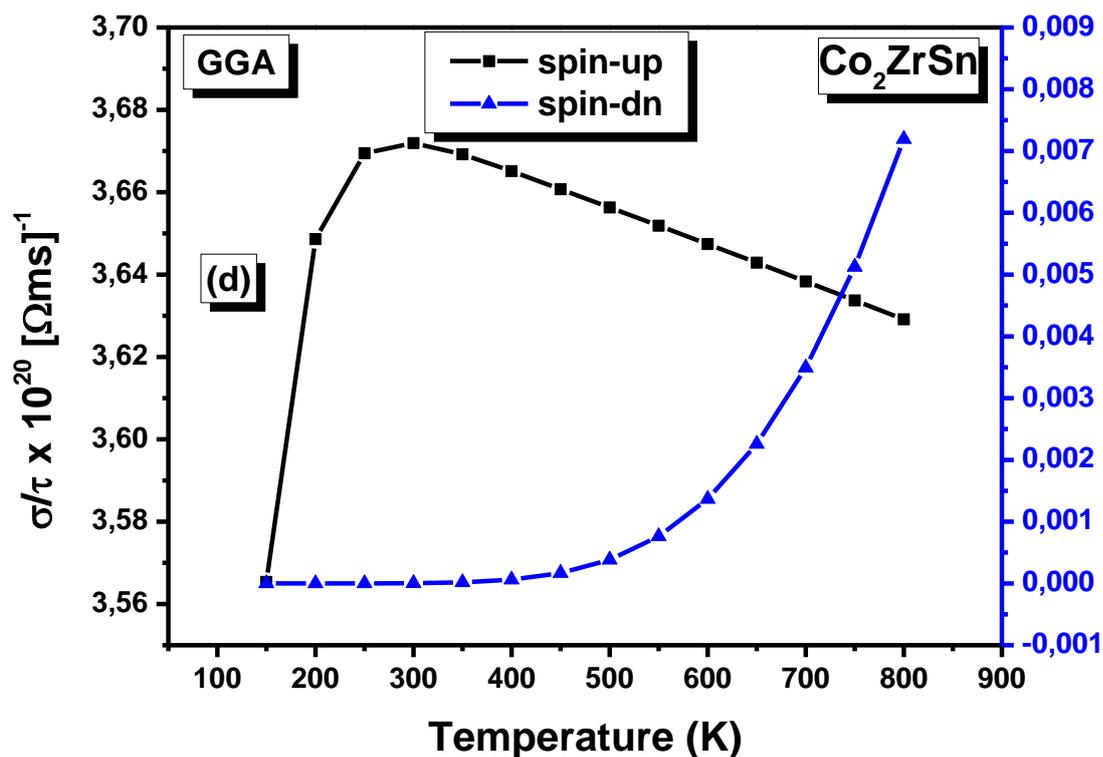


Figure II.7. d : La variation de la conductivité électrique en fonction de la température pour Co<sub>2</sub>Zr Sn.

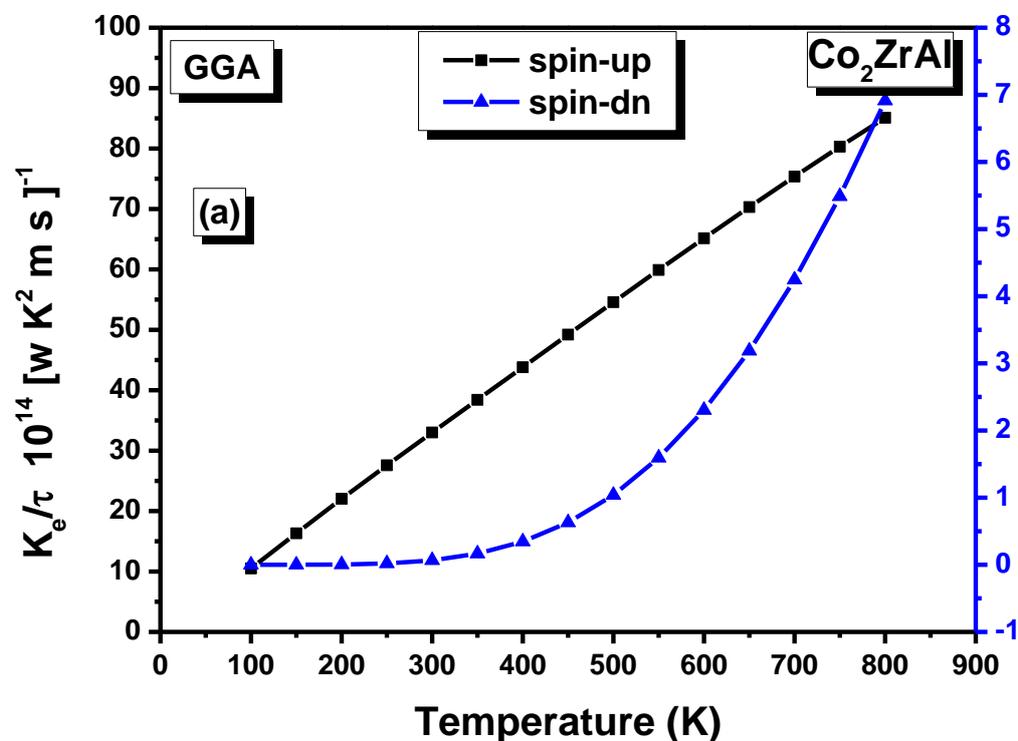


Figure II.8. a : La variation de la conductivité thermique en fonction de la température d'alliage Heusler Co<sub>2</sub>ZrAl.

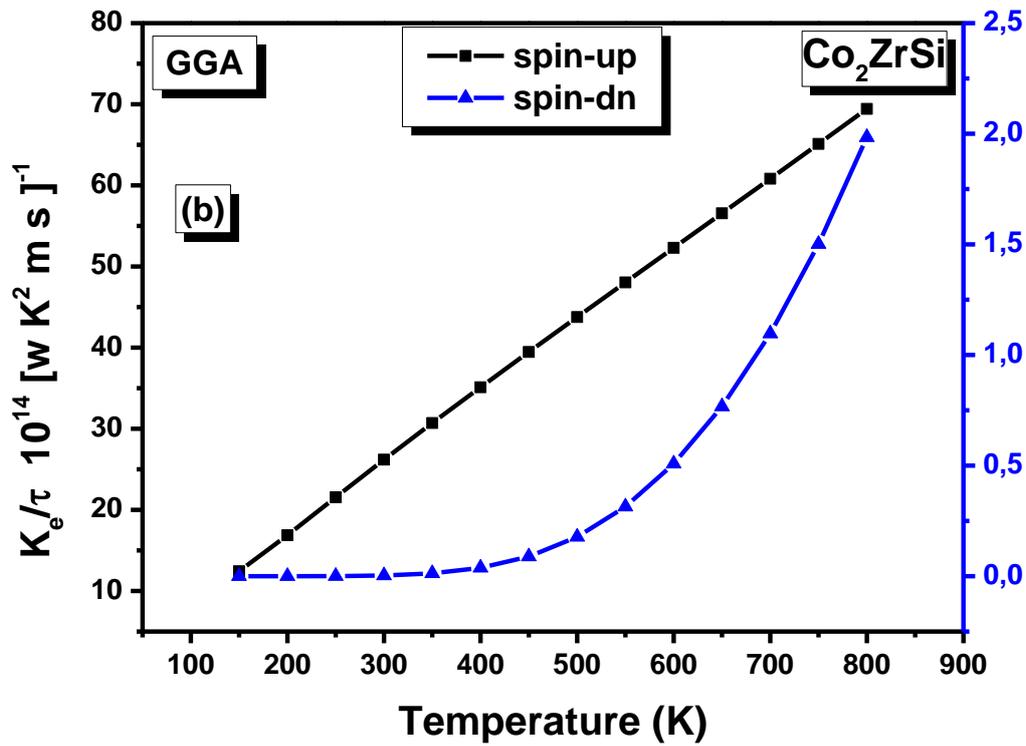


Figure II.8. b : La variation de la conductivité thermique en fonction de la température d'alliage Heusler  $\text{Co}_2\text{ZrSi}$ .

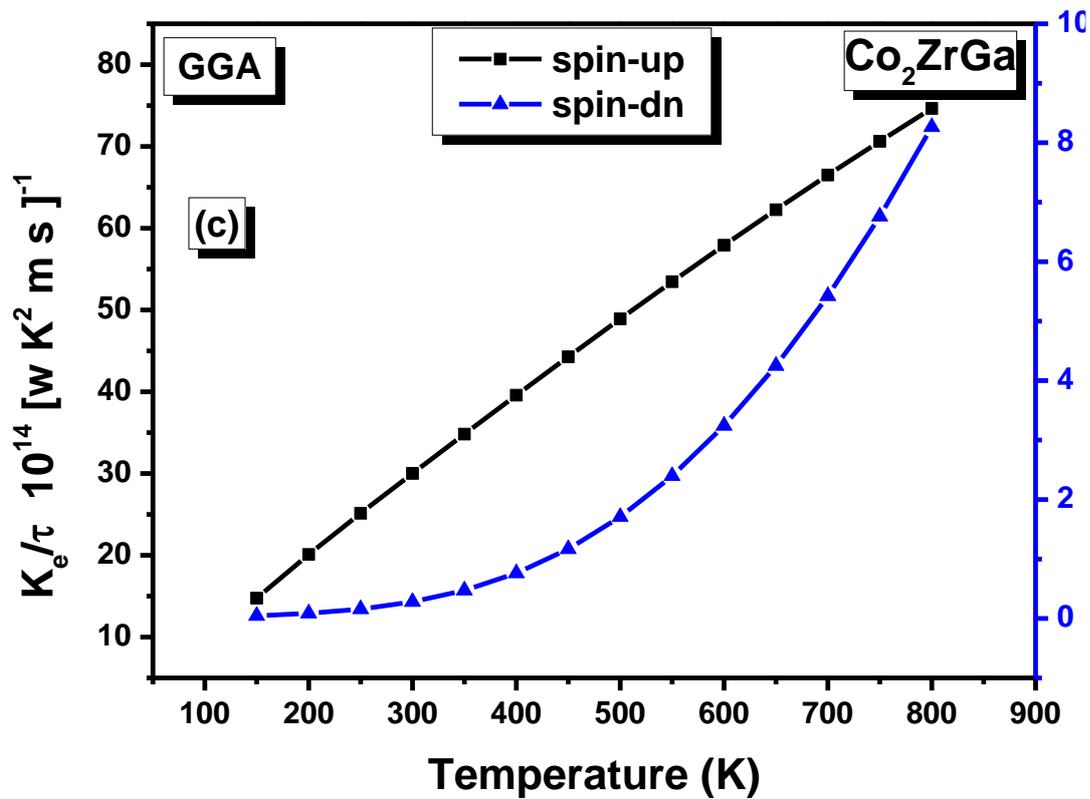


Figure II.8. c : La variation de la conductivité thermique en fonction de la température d'alliage Heusler  $\text{Co}_2\text{ZrGa}$ .

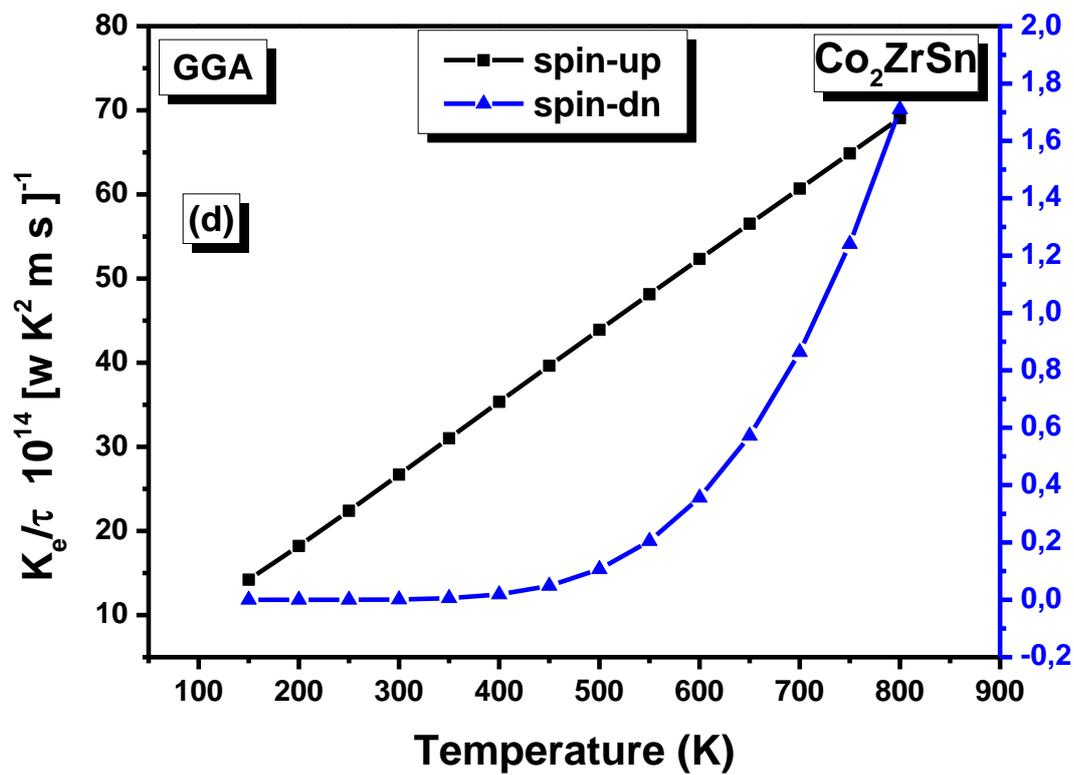


Figure II.8. d : La variation de la conductivité thermique en fonction de la température d'alliage Heusler Co<sub>2</sub>ZrSn.

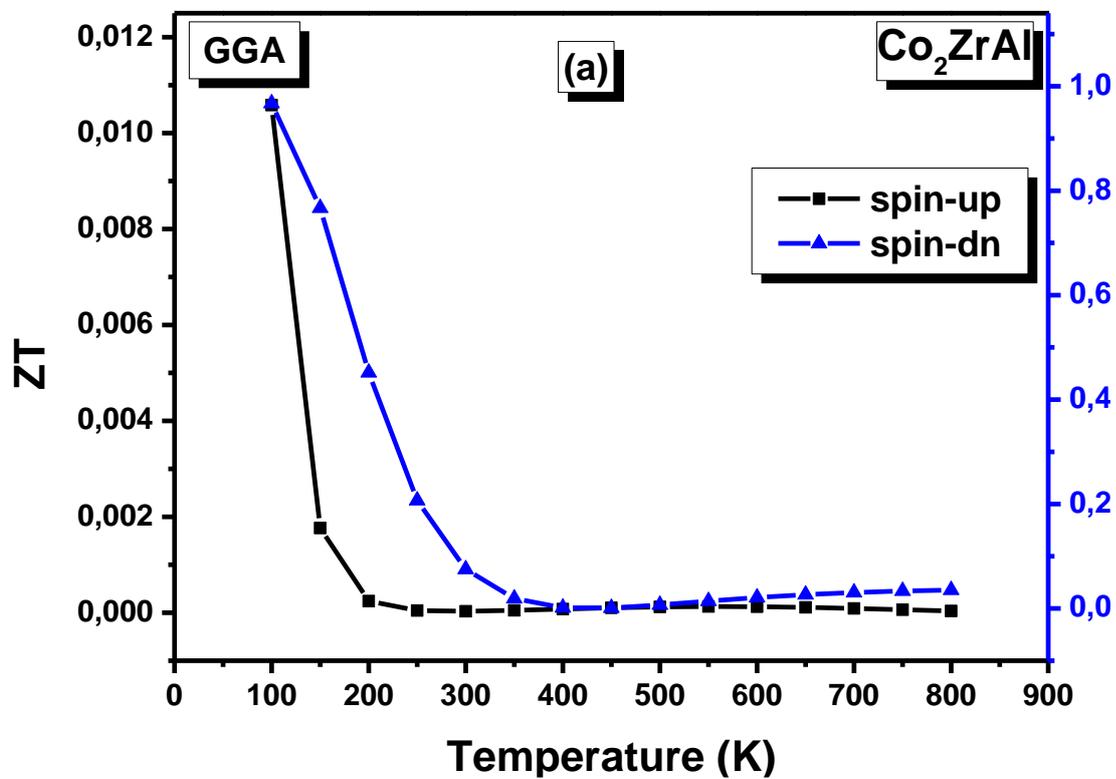


Figure II.9. a : La variation du facteur de mérite en fonction de la température d'alliage Heusler Co<sub>2</sub>ZrAl

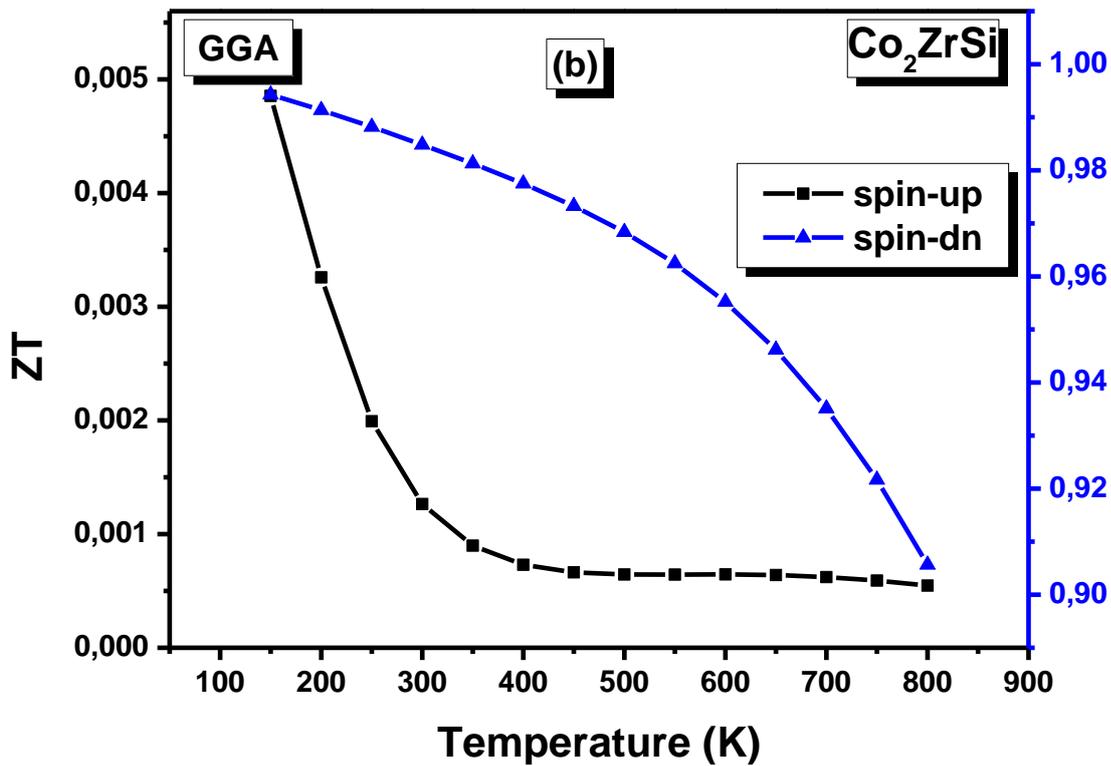


Figure II.9. b : La variation du facteur de mérite en fonction de la température d'alliage Heusler  $\text{Co}_2\text{ZrSi}$ .

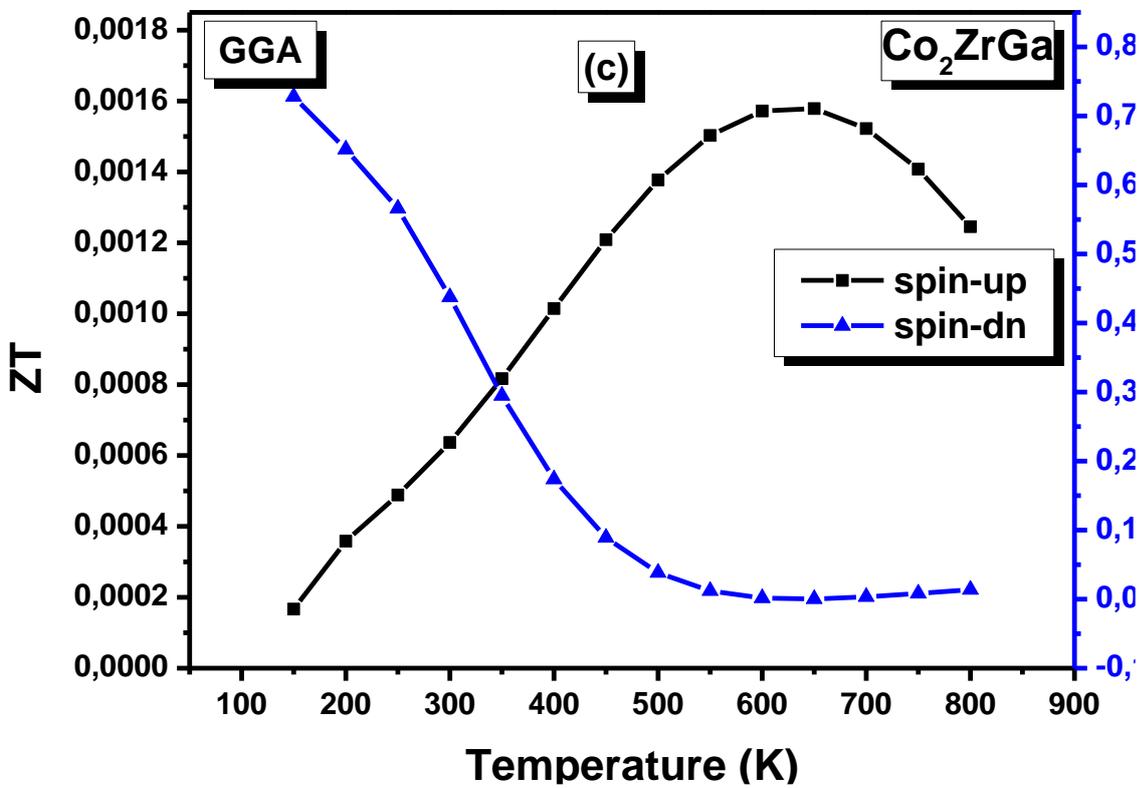


Figure II.9. c : La variation du facteur de mérite en fonction de la température d'alliage Heusler  $\text{Co}_2\text{ZrGa}$ .

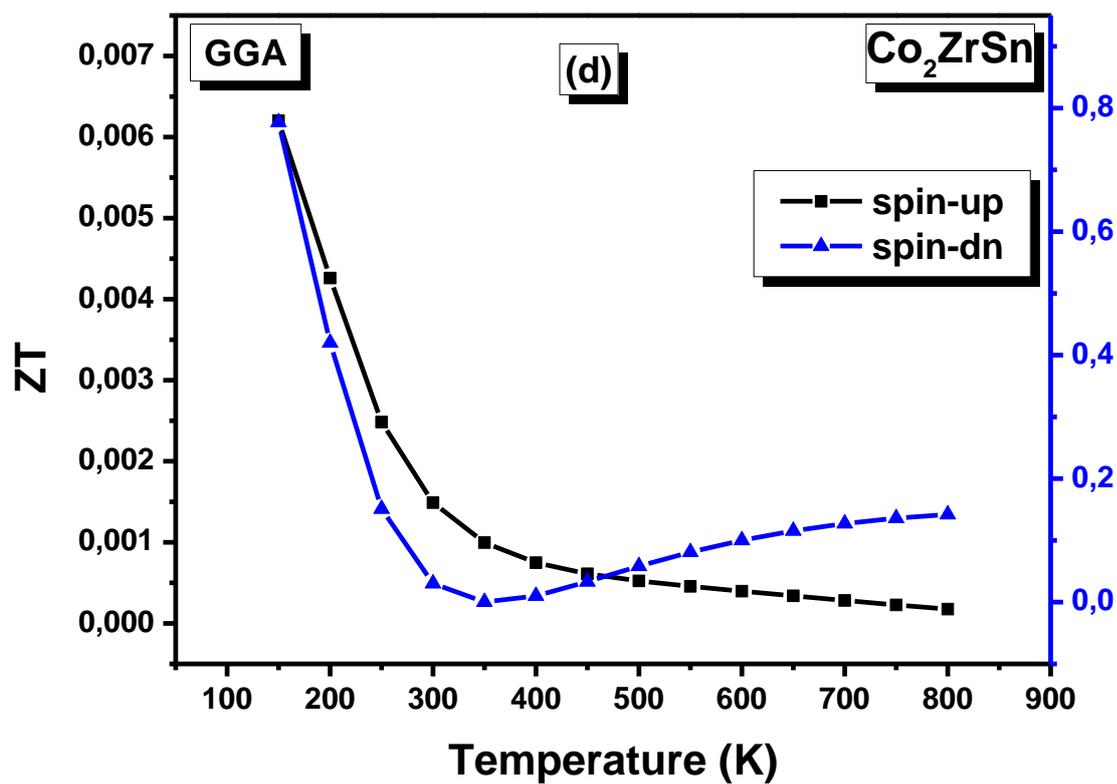


Figure II.9. d : La variation du facteur de mérite en fonction de la température d'alliage Heusler  $\text{Co}_2\text{ZrSn}$ .

## Conclusion

Dans notre étude, nous avons employé des calculs de premiers principes pour analyser en détail les propriétés des composés Heusler complets  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  ( $Z=\text{Al}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ga}$  et  $\text{Sn}$ ). Nous avons adopté la méthode FP-LAPW, intégrée dans le logiciel Wien2k, fondée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) selon la formulation de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), afin d'analyser les caractéristiques structurales. Nos résultats indiquent que ces composés présentent une stabilité accrue dans la structure de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  à l'état ferromagnétique (FM) par rapport à la structure de type  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$ . Concernant les propriétés électroniques, nous avons calculé les structures de bandes en utilisant deux approximations, GGA-PBE et mBJ-GGA. Ces calculs ont révélé que ces composés présentent un comportement semi-métallique, affichant un comportement métallique dans le canal de spin-up et un comportement semi-conducteur dans le canal de spin-down, cela se caractérise par une bande interdite directe. De plus, nous avons observé un moment magnétique total important, Cela est conforme à la règle de Slater-Pauling. Par conséquent, Ces matériaux se révèlent être des candidats prometteurs pour les applications spintroniques. Au cours de notre étude, nous avons intégré l'approximation mBJ-GGA (mbj modifiés par la GGA) pour améliorer la précision de la bande interdite. Cette méthode nous a permis d'obtenir des résultats extrêmement proches des observations expérimentales. En appliquant mBJ-GGA, nous avons réussi à reproduire de manière plus précise les caractéristiques des bandes d'énergie des matériaux étudiés. Cette précision accrue renforce la fiabilité de nos prédictions, nous rapprochant ainsi davantage des comportements observés dans les expériences réelles. Les propriétés élastiques calculées indiquent que tous les matériaux sont mécaniquement stables et ductiles. Enfin, nous avons examiné les propriétés thermoélectriques de  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  ( $Z=\text{Al}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ga}$  et  $\text{Sn}$ ) en appliquant la théorie semi-classique de Boltzmann avec le code BoltzTraP et Wien2k, Nous avons obtenu des résultats prometteurs, notamment un coefficient de Seebeck exceptionnellement élevé, une conductivité électrique élevée et un facteur de mérite proche de l'unité, particulièrement à basses températures et dans le canal de spin-down. Les résultats obtenus suggèrent que les alliages Heusler complets  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  ( $Z=\text{Al}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ga}$  et  $\text{Sn}$ ) ont un fort potentiel en tant que sources d'énergie à basse température pour la production d'électricité. En outre, ces matériaux pourraient être appliqués dans le domaine de la spintronique. Les propriétés thermoélectriques et magnétiques favorables des alliages Heusler complets, ainsi que leur stabilité structurale, en font des candidats prometteurs pour ces applications spécifiques. Nous précisons que, comme ce travail n'a été initié ni par d'autres théories ni par d'autres tests expérimentaux, nos résultats sont ouverts aux vérifications expérimentales.

## Références bibliographiques

- [1] F. Heusler, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* **12**, 219 (1903).
- [2] A. J. Bradley and J. Rodgers, *Proc. Royal Society of London. Series A* **144**, 340 (1934).
- [3] E. Sasioglu, L.M. Sandratskii, P. Bruno and I. Galanakis, *Physical review B* **72**, 184415 (2005).
- [4] K. Belkacem , Y. Zaoui, S. Amari, L. Beldi and B. Bouhafs, *Spin* **10**, 2050022 (2020).
- [5] Y. Wang , J. Zheng , Z. Ni , R. Fei , Q. Liu , R. Quhe and J. Lu , *Nano* **7**, 1250037 (2012).
- [6] T. Klimczuk, C.H. Wang, K. Gofryk, F. Ronning, J. Winterlik, G.H. Fecher, J.- C. Griveau, E. Colineau, C. Felser, J.D. Thompson, D.J. Safarik, R.J. Cava, *Physical review B* **85**, 174505 (2012).
- [7] B. Wiendlocha, M.J. Winiarski, M. Muras, C. Zvoriste-Walters, J.-C. Griveau, S. Heathman, M. Gazda and T. Klimczuk, *Physical review B* **91**, 024509 (2015).
- [8] C. Felser, G.H. Fecher and B. Balke, *Angewandte Chemie International Edition* **46**, 668 (2007).
- [9] D. Comtesse, B. Geisler, P. Entel, P. Kratzer and L. Szunyogh, *Physical review B* **89**, 094410 (2010).
- [10] A.H. Reshak, *RSC Advances* **4**, 39565 (2014).
- [11] K. Kirievsky, M. Shlimovich, D. Kuks and Y. Gelbstein, *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 20023 (2014).
- [12] C.S. Birkel, J.E. Douglas, B.R. Lettiere, G. Seward, N. Verma, Y. Zhang, T. M. Pollock, R. Seshadri and G.D. Stucky, *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 6990 (2013).
- [13] I. Galanakis, P. Mavropoulos and P. H. Dederichs, *Journal of Physics D: Applied Physics* **39**, 765 (2006).
- [14] K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu and I. Galanakis , *Journal of Applied Physics* **113** , 193903 (2013).
- [15] G.J. Snyder and E.S. Toberer, *Nature Materials* **7**, 105 (2008).
- [16] H. Wang, Y. Pei, A.D. Lalonde and G.J. Snyder, *Thermoelectric Nanomaterials*, Springer Series in Material Science 182, (2013).
- [17] J.R. Sootsman, D.Y. Chung and M.G. Kanatzidis, *Angewandte Chemie International Edition* **48**, 8616 (2009).

- [18] M. Matougui, B. Bouadjemi, M. Houari, S. Haid, T. Lantri, A. Zitouni, S. Bentata, B. Bouhafs, Z. Aziz, *Chinese journal of physics* **57**,195(2019).
- [19] G. Chen, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J.P. Fleurial and T. Caillat, *International Materials Reviews* **48**, 45 (2003).
- [20] J.R. Sootsman, D.Y. Chung and M.G. Kanatzidis, *Angewandte Chemie International Edition* **48**, 8616 (2009).
- [21] A M. Houari, B. Bouadjemi, T. Lantri, M. Matougui, S. Haid, S. Mesbah, A. Zitouni, S. Bentata, Z. Aziz, B. Bouhafs, *SPIN***10**, 2150009 (2020).
- [22] S.Yousuf,D.C.Gupta,*Materials Chemistry and Physics* **192**, 33 (2017).
- [23] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran and L. D. Marks, *WIEN2k, an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties*, Vienna University of Technology Institute of Materials Chemistry, Austria, ISBN 3- 9501031-1-2, (2001).
- [24] P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical review* **136**, B864 (1964).
- [25] J.P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *PhysicalReview Letters* **78**, 1396 (1997).
- [26] F. Tran and P. Blaha, *Physical Review Letters* **102**, 226401 (2009).
- [27] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *Physical Review B* **13**, 5188 (1976).
- [28] A. Zitouni, W. Benstaali, A. Abbad, T. Lantri, B. Bouadjemi and Z. Aziz, *Journal of the Korean Physical Society* **72**, 1337 (2018).
- [29] P.B. Allen, J.R. Chelikowsky and S.G. Louie, *Quantum Theory of Real Materials*. (1996),219-250.
- [30] G.K.H. Madsen and D. Singh, *Computer Physics Communications* **175**, 67 (2006).
- [31] F. Birch, *Physical Review* **71**, 809 (1947).
- [32] F.D. Murnaghan, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **30**, 244 (1944).
- [33] A. Zitouni, G. Remil, B. Bouadjemi, W. Benstaali, T. Lantri, M. Matougui, M. Houari, Z. Aziz and S. Bentata, *JETP Letters* **112**, 290 (2020).
- [34] F. Tran and P. Blaha, *Physical Review Letters* **102**, 226401 (2009).
- [35] B. Bouadjemi, T. Lantri, M. Matougui, M. Houari, R. Bentata, Z. Aziz, S. Bentata, *SPIN* **10**,2050010 (2020).
- [36] C.D. Gelatt Jr. , A.R. Williams , V.L. Moruzzi , *Phys. Rev. B* **27** (1983) 2005
- [37] J. Kübler, *Physica B+C* **127**, 257 (1984).
- [38] I. Galanakis, P.H. Dederichs and N. Panaikolaou, *Physical Review B* **66**, 174429 (2002).

- [39] M.J.Mehl, B.K. Klein and D.A. Papaconstantopoulos, *Intermetallic Compounds* **1**, 19 (1994).
- [40] M. Houari, B. Bouadjemi, S. Haid, M. Matougui, T. Lantri, Z. Aziz, S. Bentata, B. Bouhafs, *Indian Journal of Physics* **94**, 455 (2020).
- [41] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory and Experiment I* (Berlin: Springer) (1982).
- [42] O. Beckstein, J. E. Klepeis, G. L. W. Hart, and O. Pankratov, *Physical Review B* **63**, 134112 (2001).
- [43] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik* (Teubner, Leipzig, 1928) **962** (1908).
- [44] A. Reuss and *Z. Angew. Math. Mech.* **9**, 49 (1929).
- [45] R. Hill, *Proceedings of the Physical Society. Section A* **65**, 349 (1952).
- [46] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Leipzig, Taubner, (1928).
- [47] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* **9**, 49 (1929).
- [48] M. Houari, B. Bouadjemi, M. Matougui, S. Haid, T. Lantri, Z. Aziz, S. Bentata, B. Bouhafs, *Optical and Quantum Electronics* **51**,234 (2019).
- [49] J. Duan, T. Zhou, L. Zhang, J. G. Du, G. Jiang and H. B. Wang *Chinese Physics B* **24**, 096201 (2015).
- [50] S.F. Pugh, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **45**, 823 (1954).
- [51] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnádi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov and L. Hultman. *Physical Review B* **79**, 125122 (2009).
- [52] J. haines, J. Leger and G. Bocquillon, *Annual Review of Materials Research* **31**, 1 (2001).
- [53] M. Matougui, B. Bouadjemi, M. Houari, A. Zitouni, T. Lantri, S. Haid, S. Bentata, B. Bouhafs, Z. Aziz, R. Khenata, *Indian Journal of Physics* (2021).
- [54] B. Balke, S. Ouardi, T. Graf, J. Barth, C. G. F. Blum, G. H. Fecher, A. Shkabko, A. Weidenkaff and C. Felser, *Solid State Communications* **150**, 529 (2010).
- [55] S. Ahmad Khandy and J.D. Chai, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **502**, 166562 (2020)
- [56] D. J. Mokhtari, InshadJum'h, H. Baaziz, Z. Charifi, T. Ghellab, Ahmad Telfah and Roland Hergenröder, *Philosophical Magazine* **100**, 1636 (2020)
- [57] G.K.H. Madsen and D.J. Singh, *Computer Physics Communications* **175**, 67 (2006).
- [58] G.K.H. Madsen, *Journal of the American Chemical Society* **128**, 12140 (2006).

- [59] Tahir Mohiuddin Bhat, Dinesh C. Gupta. nalysis of electronic, thermal, and thermoelectric properties of the half Heusler CrTiSi material using density functional theory. *J. Phys. Chem. Solids* 119 (2018) 281–287.
- [60] S. Ahmad Khandy and J.D. Chai, *Journal of applied physics* 127, 165102 (2020).

---

---

# **Conclusion Générale**

---

---

Dans le cadre de cette recherche, nous avons mené une analyse approfondie des caractéristiques structurales, électroniques et thermiques des alliages  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  ( $Z=\text{Al}, \text{Sn}, \text{Ga}, \text{Si}$ ) en utilisant la méthode *ab initio*. Notre approche s'est appuyée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et a implémenté la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées dans le logiciel Wien2k. Pour tenir compte des effets d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) basée sur le paramètre de Perdew, Burke et Ernzerhof, ainsi que le potentiel de Becke-Johnson modifié (mBJ). Ces méthodes ont permis d'obtenir des résultats précis et cohérents, renforçant ainsi la fiabilité de nos conclusions. Pour commencer, notre analyse a porté sur les propriétés structurales, élastiques et dynamiques des alliages complets Heusler  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Sn}, \text{Ga}$  et  $\text{Si}$ ). Nous avons débuté cette étude en identifiant leurs états les plus stables grâce à l'optimisation énergétique en fonction du volume. Les résultats de cette optimisation, qui ont pris en considération les phases ferromagnétiques (FM), antiferromagnétiques (AFM) et non magnétiques (NM) des alliages mentionnés, ont été adaptés à l'équation d'état de Birch-Murnaghan afin d'optimiser la structure. Nos conclusions indiquent que ces composés atteignent leur niveau de stabilité maximal dans la configuration correspondant à la phase ferromagnétique (FM). Les résultats des calculs d'énergies de formation et de cohésion indiquent que ces composés sont structurellement stables, suggérant ainsi qu'ils peuvent être synthétisés expérimentalement. Par la suite, en utilisant le paramètre de réseau obtenu, nous avons calculé les propriétés magnétiques et électroniques des composés étudiés en appliquant les approximations GGA et GGA+mBJ. Les résultats mettent en évidence une amélioration significative de la polarisation et des écarts d'énergie avec l'approximation GGA+mBJ. Pour les composés analysés avec GGA+mBJ, une demi-métallicité est clairement observée. Cette caractéristique se reflète dans la structure de bande des spins minoritaires, qui présente un profil similaire à celui d'un semi-conducteur avec un gap demi-métallique. Il est important de noter que la densité totale d'états (TDOS) autour du niveau de Fermi ( $E_F$ ), est principalement attribuable aux électrons 3d des métaux de transition tels que le cobalt (Co) et le zirconium (Zr). Cela souligne la nature ionique de leur interaction, avec une contribution secondaire provenant des états Z-p ( $Z=\text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}$  et  $\text{Sn}$ ).

Pour confirmer l'existence du phénomène de demi-métallicité ferromagnétique (HMF) dans les composés Heuslers étudiés, nous avons calculé les moments magnétiques, qui se sont avérés être des valeurs entières pour tous nos composés examinés. Le magnétisme observé dans nos alliages Heusler trouve son origine principalement dans les éléments Co et Zr. De plus, nous avons calculé la polarisation en utilisant les niveaux de Fermi, obtenant ainsi une polarisation de 100% pour tous nos composés. Ceci confirme indiscutablement la présence du phénomène

HMF dans les Heusler complet, caractérisé par des moments magnétiques entiers et une polarisation à 100%. Cette propriété les qualifie comme des candidats idéaux pour être employés dans des jonctions tunnel magnétiques.

Par la suite, notre attention s'est portée sur les propriétés élastiques de ces composés. Nous avons évalué les constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ) et, à partir de ces résultats, nous avons déterminé d'autres paramètres élastiques. En conséquence, l'évaluation des paramètres élastiques, y compris les constantes élastiques et leurs dérivées, a démontré que ces matériaux sont stables du point de vue élastique. Ils sont également anisotropes et peuvent être classifiés comme des matériaux ductiles. Par la suite, nous nous sommes penchés sur les propriétés de transport de ces composés en fonction de la température, examinant leur conductivité électrique, leur coefficient Seebeck, leur conductivité thermique totale et leur facteur de mérite  $ZT$ . Il est confirmé que les matériaux full-Heusler  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  ( $Z=\text{Al}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ga}$  et  $\text{Sn}$ ) démontrent des caractéristiques exceptionnelles pour les applications thermoélectriques, particulièrement dans le domaine du canal de spin bas et à des températures basses (100-150°C). Cette performance remarquable est due à leur facteur de mérite  $ZT$  qui s'approche de l'unité dans cette plage de température.

Pour les recherches futures, nous recommandons d'explorer cette étude selon trois axes différents :

1. Effectuer des calculs phononiques pour confirmer la stabilité de ces matériaux.
2. Investiguer de nouveaux composés Heusler quaternaires ainsi que les alliages Heusler inverses.
3. Entreprendre des travaux expérimentaux pour élaborer et caractériser ces matériaux.

## PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES

### PUBLICATIONS INTERNATIONALE

[1] Insight into Structural, Electronic, Magnetic, and Elastic Properties of Full-Heusler Alloys  $\text{Co}_2\text{YPb}$  ( $Y = \text{Ti, V, Fe, and Mo}$ ): Ab Initio Study. JETP Letters, 2020, Vol. 112, No. 5, pp. 290–298.

A. Zitouni, **G. Remil**, B. Bouadjemi, W. Benstaali, T. Lantri, M. Matougui, M. Houari, Z. Aziz, and S. Bentata.

[2] A potential full Heusler thermoelectric material  $\text{CO}_2\text{ZrZ}$  ( $Z = \text{Al, Si, Ga and Sn}$ ) in low temperature: An Ab-initio investigation. Solid State Communications 336 (2021) 114422.

**G. Remil**, A. Zitouni, B. Bouadjemi, M. Houari, A. Abbad, W. Benstaali, S. Cherid, M. Matougui, T. Lantri, S. Bentata.

### 1. COMMUNICATIONS INTERNATIONALE

[1] INVESTIGATION ON STRUCTURAL, OPTOELECTRONIC, MAGNETIC AND ELASTIC PROPERTIES OF  $\text{CrNiZ}$  ( $Z = \text{Al, Si, Ge and As}$ ) HALF-HEUSLER COMPOUND USING FIRST PRINCIPLES METHODS. The 1st International Symposium 'Environment & Sustainable Development', held between 10 and 11 February 2020 in Reliazne / Algeria.

Ali Zitouni, **R. Gherici**, B. Bouadjemi T. Lantri, M. Houari, S. Cherid, Y. Sefir.

[2] Investigation on structural, optoelectronic, magnetic and elastic properties of  $\text{CrNiZ}$  ( $Z = \text{Al, Si, Ge and As}$ ) Half-Heusler compound using first principles methods. XIII<sup>èmes</sup> Journées Maghrébines des Sciences des Matériaux - JMSM'2020. Oran, Algérie, 09-11 Mars 2020.

Ali Zitouni, **Remil Gherici**, Bouabdellah Bouadjemi Tayeb Lantri, Mohamed Houari, Samira Cherid, Yamina Sefir.

[3] Structural, electronic and magnetic properties of  $\text{Co}_2\text{YPb}$  ( $Y = \text{Ti, V, Fe and Mo}$ ) full Heusler compound: A first principle study. 1st International Conference on Sustainable Energy and Advanced Materials IC-SEAM'21 April 21-22, 2021, Ouargla, ALGERIA (Virtual conference).

**Gherici Remil**, Ali Zitouni, Bouabdellah Bouadjemi, Mohamed Houari, Tayeb Lantri

[4] Investigation of the thermodynamic properties of new full-Heusler  $\text{Co}_2\text{YPb}$  ( $Y=\text{Ti}$  and  $\text{V}$ ) by using first principles calculations. SÉMINAIRE INTERNATIONAL SUR LES SCIENCES DE LA MATIERE (PHYSIQUE ET CHIMIE) en ligne (webinaire), organisé par Algerian Journal of Engineering, Architecture and Urbanism le 17 et 18 Septembre 2021.

Ali Zitouni, **Gherici Remil**, Samira Cherid

[5] Ab-initio study of the magnetic and thermal properties of the electronic structure of full Heusler alloys  $\text{CO}_2\text{ZrAl}$ . SÉMINAIRE INTERNATIONAL SUR LES SCIENCES DE LA MATIERE (PHYSIQUE ET CHIMIE) en ligne (webinaire), organisé par Algerian Journal of Engineering, Architecture and Urbanism le 17 et 18 Septembre 2021.

**Gherici Remil**, A. Zitouni, B. Bouadjemi

## 2. COMMUNICATIONS NATIONALE

[1] Etude de premier principe des propriétés thermoélectriques de demi-Heusler  $\text{CrNiGe}$ . Journée Nationale d'Etude du Génie des Procédés (*JNEGP 2021*) Mostaganem 03 JUIN 2021.

ZITOUNI. A., **REMIL. G.**, CHERID.S, BOUADJEMI. B, HOUARI. M, MATOUGUI. M.

[2] Etude des propriétés thermodynamiques des alliages demi-Heusler  $\text{CrNiZ}$  ( $Z = \text{Al}$  et  $\text{Si}$ ): par les Méthodes de Premier Principe. Journée Nationale d'Etude du Génie des Procédés (*JNEGP 2021*) Mostaganem 03 JUIN 2021.

**REMIL. G.**, ZITOUNI. A, CHERID.S, BOUADJEMI. B, HOUARI. M, MATOUGUI. M, BENATMANE. S, YESREF. F. Z, FARES. Z.

[3] Etude par simulation des propriétés structurale, magnétique et élastique d'un composé Heusler. Journée Nationale d'Etude du Génie des Procédés (*JNEGP 2021*) Mostaganem 03 JUIN 2021. YESREF. F. Z, CHERID.S, BENATMANE. S, ZITOUNI. A, BENTATA. S, FARES. Z, BESBES. A, **REMIL. G.**



# A potential full Heusler thermoelectric material $\text{CO}_2\text{ZrZ}$ ( $Z=\text{Al}$ , $\text{Si}$ , $\text{Ga}$ and $\text{Sn}$ ) in low temperature: An Ab-initio investigation

G. Remil<sup>a</sup>, A. Zitouni<sup>a</sup>, B. Bouadjemi<sup>a</sup>, M. Houari<sup>a,\*</sup>, A. Abbad<sup>a</sup>, W. Benstaali<sup>a</sup>, S. Cherid<sup>a</sup>, M. Matougui<sup>a</sup>, T. Lantri<sup>a</sup>, S. Bentata<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Laboratory of Technology and of Solids Properties, Faculty of Sciences and Technology, BP227 Abdelhamid Ibn Badis University, 27000, Mostaganem, Algeria

<sup>b</sup> Laboratory of Quantum Physics of Matter and Mathematical Modeling (LPQ3M), Mustapha Stambouli University of Mascara, 29000, Mascara, Algeria

## ARTICLE INFO

Communicated by T. Kimura

### Keywords:

Heusler alloys  
FP-LAPW  
Spin polarization  
Thermoelectric properties  
Spintronics

## ABSTRACT

The structural, electronic, magnetic, elastic and thermoelectric properties of full-Heusler alloys  $\text{CO}_2\text{ZrZ}$  ( $Z = \text{Al}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ga}$  and  $\text{Sn}$ ) are investigated using the augmented plane wave method (FP-LAPW) based on the framework of spin density functional theory. The term of the exchange and correlation potential (XC), is treated by the generalized gradient approximation GGA and Trans-Blaha-modified Becke-Johnson (TB-mBJ). The results obtained showed that the  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ -type structure has more stable energy than the  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$ -type structure for all the full-Heusler studied. From electronic calculations, it is found that all the compounds studied have an indirect band gap with a half-metallic behavior. Furthermore, we also found that all materials have integral magnetic moments which are mainly due to 100% spin polarization at Fermi energy. The calculated elastic constants and the anisotropy shear factors indicate that these compounds have a ductile character and are mechanically stable. Finally, we calculated the thermoelectric properties by applying Boltzmann theory as implemented in the BoltzTraP code. The results obtained for the merit factor ( $ZT$ ) and Seebeck coefficient ( $S$ ) make these materials promising candidates in thermoelectric applications and in spintronics devices.

## 1. Introduction

The term Heusler is derived from the name of the German mining engineer and chemist Friedrich Heusler, where he was managed to discover Heusler compounds for the first time in 1903 [1]. These compounds have two percentages of copper, a percentage of manganese and a proportion of tin, which gives the composition  $\text{Cu}_2\text{MnSn}$ . Their magnetic properties vary considerably with temperature or composition. In 1934, Bradley and Rogers showed that the ferromagnetic phase at room temperature was a perfectly ordered structure of the type  $L2_1$  [2]. It is a primitive cubic structure formed by copper atoms, with a mesh parameter of  $5.95\text{\AA}$ , the center of which is occupied alternately by manganese and aluminum atoms. Since then, Heusler alloys have attracted great interest by researchers due to their physical properties for electronic applications such as half-metallicity [3–5], superconductivity [6,7], spintronic [8] and thermoelectricity [9–11]. The other interesting feature of Heusler alloys is the predictability of their physical properties by simple empirical relation such as Slater-Pauling (SP) rule or by only knowing the valence electron count, atomic ordering in the

lattice, degree of atomic disorder and the strength of exchange interactions [12,13]. The study of the properties of thermoelectric (transport properties) materials is of great importance for many practical applications. This material turns heat into electricity more efficiently than anything available today. In recent years, thermoelectric materials have been extensively studied for applications in refrigeration and power generation, as they are considered alternative sources of energy due to their ability to convert waste heat into electricity and reduction of the greenhouse gas emissions [14–17]. Generally, the efficiency of the thermoelectric material to convert waste heat into beneficial electrical energy is described by dimensionless figure of merit  $ZT$  defined as follows [18–22]:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k_e + k_l} \quad (1)$$

where  $S$  is the Seebeck coefficient,  $\sigma$  is the electrical conductivity,  $T$  is the temperature, and  $\kappa$  defines the thermal conductivity. In order to obtain the best performance of thermoelectric materials, the figure of merit  $ZT$  has to be enhanced by increasing the Seebeck coefficient and

\* Corresponding author.

E-mail address: [mohammed.houari@univ-mosta.dz](mailto:mohammed.houari@univ-mosta.dz) (M. Houari).

# Insight into Structural, Electronic, Magnetic and Elastic Properties of Full-Heusler Alloys $\text{Co}_2\text{YPb}$ ( $Y = \text{Ti}, \text{V}, \text{Fe}$ and $\text{Mo}$ ): A First-principles Study

A. Zitouni<sup>+</sup>, G. Remil<sup>+</sup>, B. Bouadjemi<sup>1)</sup>, W. Benstaali<sup>+</sup>, T. Lantri<sup>+</sup>, M. Matougui<sup>+</sup>, M. Houari<sup>+</sup>, Z. Aziz<sup>+</sup>, S. Bentata<sup>++</sup>

<sup>+</sup>Laboratory of Technology and of Solids Properties, Abdelhamid Ibn Badis University, 27000 Mostaganem, Algeria

<sup>++</sup>Laboratory of Quantum Physics of Matter and Mathematical Modeling (LPQ3M), Mustapha Stambouli University of Mascara, 29000 Mascara, Algeria

Submitted 18 July 2020

Resubmitted 27 July 2020

Accepted 29 July 2020

We have studied the structural, electronic, magnetic and elastic properties of full-Heusler alloys  $\text{Co}_2\text{YPb}$  ( $Y = \text{Ti}, \text{V}, \text{Fe}$  and  $\text{Mo}$ ) with the help of first principles calculation using Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method which is based on density functional theory (DFT) implemented in the wien2k code with Generalized Gradient Approximation (GGA). For exchange and correlation potential, we have applied a modified version of the potential proposed by Becke–Johnson (mBJ) to our compounds in order to improve the band-gaps and approach them for experimental results. Electronic and magnetic properties show that the full-Heusler  $\text{Co}_2\text{YPb}$  ( $Y = \text{Ti}, \text{V}, \text{Fe}$  and  $\text{Mo}$ ) are half-metallic ferromagnetic (HMF) compounds. Elastic properties indicate that  $\text{Co}_2\text{YPb}$  is mechanically stable and each compound is ductile in nature.

DOI: 10.1134/S0021364020170026

**1. Introduction.** Heusler compounds were first discovered in 1903 by the German chemical engineer Friedrich Heusler [1] which made  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ . He realizes that this compound had a ferromagnetic (FM) character, while none of the constituent atoms is FM. In 1934, an X-ray study conducted by Bradley and Rodger showed that the FM phase of this type of alloy crystallizes in an ordered structure at room temperature [2]. Since its discovery, it has attracted increasing interest from scientific researchers due to the potentially huge technological applications in spintronic devices, such as Tunneling Magneto Resistance (TMR), Giant Magneto Resistance (GMR) [3, 4], Magnetic Random Access Memories (MRAM), magnetic sensors [5, 6] and other applications. In 1983, the half-metallic ferromagnetism (HMF) was first predicted in the half-Heusler alloy  $\text{NiMnSb}$  and  $\text{PtMnSb}$  by de Groot et al. [7] and in the full-Heusler alloy  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  by Kübler et al [8, 9]. The first Heusler alloys studied were crystallizing in the  $L2_1$  structure which consists of 4 fcc sublattices. Afterwards, it was discovered that some of the alloys adopt the  $C1_b$  structure, in which one of the four sublattices remains unoccupied.

Half-metallic magnets (HMMs) are defined as strong magnets whose spectrum exhibits metallic behavior for one spin subsystem (the carrier density at the Fermi level  $N \uparrow (E_F) > 0$  but contains an energy gap for the opposite spin projection ( $N \downarrow (E_F) = 0$ ) [10]. In the half-metallic materials there are two spin channels with different behavior. The majority spin channel shows metallic behavior, while the minority spin channel shows semiconducting behavior with a gap at the Fermi level ( $E_F$ ). The existence of the gap leads to 100% spin-polarization at the Fermi level ( $E_F$ ) and thus a fully spin polarized current should be feasible in these compounds maximizing the efficiency of magnetoelectronic devices [11, 12]. Heusler alloys, which are half-metallic ferromagnets, are promising materials for spintronics owing to high spin polarizations [13]. However, the electronic and magnetic properties of the Heusler alloys  $X_2YZ$  are primarily determined by both X–Y hybridization and the type of the sp element Z [14]. Generally, there are two main groups for Heusler alloys: the half-Heusler with the general chemical XYZ and the full-Heusler with the general chemical  $X_2YZ$ , where X and Y are transition metal elements and Z is an element which belongs to the III-V main group [15]. The first one

<sup>1)</sup>e-mail: bbouadjemi@yahoo.fr