

## THÈSE

Présenté pour obtenir le

DIPLÔME DE DOCTORAT 3<sup>ème</sup> cycle

En Génie électrique

Spécialité : Électronique des systèmes embarqués

Par

**M<sup>me</sup>. Bahnes Kheira**

**Étude des propriétés électroniques, magnétiques et thermoélectriques des heusler appliqués aux systèmes embarqués de télécommunications**

Soutenue le : 07/04/ 2025

Devant le jury composé de :

Président	M <sup>f</sup> .Bentounes Hadj Adda	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur	M <sup>me</sup> .Besbes Anissa	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur	M <sup>me</sup> .Sefir Yamina	M.C.A	Université de Mostaganem
Examineur	M <sup>f</sup> .Lantri Tayeb	M.C.A	Université de Relizane
Directrice de thèse	M <sup>me</sup> . Abbad Amel	Professeur	Université de Mostaganem
Co-directeur de thèse	M <sup>f</sup> . Benstaali Wissam	Professeur	Université de Mostaganem

2025/2026

## Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés physiques d'une nouvelle classe d'alliages Heusler quaternaires  $d^0$  RbCaYF (Y = C, N, Si et Ge). Afin de prédire leurs différentes propriétés, nous avons réalisé des simulations en utilisant la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées avec orbitales locales (FP-LAPW), fondée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les calculs ont été effectués dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA) proposée par Perdew-Burke-Ernzerhof, ainsi que de l'approximation de Becke-Johnson modifiée (mBJ) pour le traitement du terme d'échange-corrélation. Ces méthodes sont implémentées dans le code WIEN2k. Par ailleurs, le code BoltzTraP a été utilisé pour l'évaluation des propriétés thermoélectriques. Cette approche nous a permis de déterminer les paramètres structuraux à l'équilibre, tels que le paramètre de maille ( $a_0$ ), le module de compressibilité (B) ainsi que sa première dérivée par rapport à la pression ( $B'$ ). Tous les matériaux étudiés présentent une structure cristalline stable de type Y(III) en phase ferromagnétique. De plus, les propriétés élastiques des composés RbCaYF (Y= Si et Ge) révèlent qu'ils sont élastiquement stables, anisotropes et présentent un caractère ductile. La structure électronique de ces composés, révélée par les calculs de structure de bandes et de densité d'états pour les deux canaux de spin, présente un comportement demi-métallique ferromagnétique avec une demi-métallicité robuste. Leurs moments magnétiques sont entiers et s'accompagnent d'une polarisation absolue de 100 % autour du niveau de Fermi. Par ailleurs, les valeurs élevées du facteur de mérite ZT prédisent d'excellentes performances thermoélectriques pour ces alliages Heusler de type  $d^0$ .

Ces résultats ouvrent la voie à l'utilisation de ces matériaux dans le développement de dispositifs spintroniques et thermoélectriques innovants pour les systèmes embarqués de télécommunication.

**Mots clés:** Alliages Heusler Quaternaires  $d^0$ , FP-LAPW, Demi-métallique, ferromagnétique.

## Abstract

In this work, we studied the physical properties of a new class of quaternary Heusler alloys  $d^0$  RbCaYF (Y = C, N, Si and Ge). To predict these properties, we carried out simulations using the Linearized Augmented Plane Waves with Local Orbitals (FP-LAPW) method, based on density functional theory (DFT). The calculations were performed within the generalized gradient approximation (GGA) proposed by Perdew-Burke-Ernzerhof, as well as the modified Becke–Johnson (mBJ) approximation for the treatment of the exchange-correlation term. These methods are implemented in the WIEN2k code. Furthermore, the BoltzTraP code was used for the evaluation of thermoelectric properties. This approach allowed us to determine the equilibrium structural parameters, such as the lattice parameter ( $a_0$ ), the bulk modulus (B) and its first derivative with respect to pressure (B'). All the studied materials have a stable Y (III) type crystalline structure in the ferromagnetic phase. In addition, the elastic properties of the RbCaYF (Y= Si and Ge) compounds reveal that they are elastically stable, anisotropic and have a ductile character. The electronic structure of these compounds, revealed by band structure and density of states calculations for both spin channels, exhibit ferromagnetic half-metallic behaviour with robust half-metallicity. Their magnetic moments are integer values and are accompanied by 100% spin polarization at the Fermi level. Furthermore, the high ZT figure of merit values suggest excellent thermoelectric performance for these  $d^0$  Heusler alloys.

These results open the way to the use of these materials in the development of innovative spintronic and thermoelectric devices for embedded telecommunications systems.

**Key words:** Alloys Heusler Quaternary  $d^0$ , FP-LAPW, Half-metallic ferromagnet.

## ملخص

في هذا العمل، قمنا بدراسة الخصائص الفيزيائية لفئة جديدة من سبائك هيوسلر الرباعية  $\text{RbCaYF}$  ( $Y=\text{C, N, Si and Ge}$ ) لتنبؤ بهذه الخصائص، أجرينا محاكيات باستخدام طريقة الموجات المستوية المعززة الخطياً مع المدارات المحلية (FP-LAPW) القائمة على نظرية الدالية الكثافة (DFT). تم إجراء الحسابات في إطار تقريب التدرج المعمم (GGA) وفقاً لصيغة Perdew-Burke-Ernzerhof، بالإضافة إلى تقريب Becke-Johnson المعدل (mBJ) لمعالجة حد التبادل-الارتباط. هذه الطرق مُنفذة ضمن شفرة WIEN2k. إضافة إلى ذلك، تم استخدام شفرة BoltzTraP لتقييم الخصائص الكهروحرارية. أتاح هذا المنهج تحديد المعايير البنيوية عند التوازن، مثل ثابت الشبكة ( $a_0$ )، ومعامل الانضغاط الحجمي (B) ومشتقه الأول بالنسبة للضغط (B'). تتمتع جميع المواد المدروسة ببنية بلورية مستقرة من النوع Y(III) في الطور الفرومغناطيسي. كما تكشف الخصائص المرنة لمركبات  $\text{RbCaYF}$  ( $Y= \text{Si and Ge}$ ) مواد مستقرة مطاطياً، متباين الخواص وتصنف كمواد الصلبة. يُظهر التركيب الإلكتروني لهذه المركبات، كما يتجلى من خلال بنية نطاق إلكتروني وكثافة مستويات الطاقة لكال التجاهين الغزل، سلوك نصف المعدنية فرومغناطيسياً مع نصف المعدنية قوية. تتمتع عزومها المغناطيسية بقيم صحيحة (في مغنطون بور) وتُرافقها استقطابية الغزل بنسبة 100٪ عند مستوى فيرمي. فضلاً عن ذلك، تشير قيم معامل الجودة (ZT) المرتفعة إلى أداء كهروحراري ممتاز لهذه سبائك هيوسلر  $d^0$ . تمهد هذه النتائج الطريق لاستخدام هذه المواد في تطوير أجهزة إلكترونيات المغزلية (spintronics) وأجهزة كهروحرارية مبتكرة لأنظمة المضمنة للاتصالات.

**الكلمات المفتاحية:** سبائك هيوسلر الرباعية  $d^0$ , FP-LAPW, الفرومغناطيسياً, النصف المعدني.

## Remerciements

Tout d'abord, je remercie Allah le tout puissant de m'avoir donné le courage et la patience nécessaires à mener ce travail à son terme.

Je souhaite remercier sincèrement les membres du jury pour le temps qu'ils consacrent à l'examen de ce travail de thèse. C'est un honneur de bénéficier de vos expertises scientifiques et de vos analyses critiques. Votre implication dans cette étape importante de mon parcours doctoral est pour moi une marque de reconnaissance précieuse. Je vous suis très reconnaissante pour l'attention portée à ce travail.

Je remercie ma directrice de thèse, Professeur ABBAD Amel, pour sa confiance, son encadrement rigoureux, ses conseils et son accompagnement tout au long de ces années. J'adresse également mes sincères remerciements à Professeur BENSTAALI Wissam, co-encadrant(e) de cette thèse, pour son soutien et ses encouragements.

Je tiens également à remercier le directeur du laboratoire, le Professeur BOUADJEMI Bouabdellah de l'Université Mostaganem, pour son accueil au sein du laboratoire LTPS laboratoire de Technologie et propriétés de solides. J'exprime également ma gratitude à l'ensemble des membres pour leur aide, leur convivialité, le climat de travail stimulant que j'y ai trouvé, ainsi que pour leurs conseils constructifs durant ces années de doctorat.

Enfin, je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à ma famille. À mes parents, pour leur amour, leurs sacrifices et leur soutien indéfectible ; à mes sœurs et mon frère, pour leur affection, leurs encouragements constants et leur présence réconfortante tout au long de ces années. Sans eux, ce travail n'aurait jamais pu aboutir.

# Dédicace

*Je tiens tout d'abord à exprimer ma gratitude envers Dieu  
« el Kadir », sans Qui rien n'aurait été possible.*

*Je dédie ces pages de these à :*

*Mes très chers parents, pour leur amour et leurs sacrifices  
infinis. Ils sont mon bien le plus précieux.*

*Mon frère Mohamed, une lumière dans notre vie.*

*Mes sœurs Nacéra, Zohra et Aicha, qui ont été mes piliers et  
m'ont soutenue sans relâche durant tout mon parcours.*

*Ma nièce et mon neveu, une source de joie pure.*

*Enfin, à toutes les personnes qui œuvrent, chacune à leur  
manière, pour un monde plus heureux.*

*Bahnes Kheira*

إن كانت الكيمياء سحراً، و الفيزياء متاهة،

فإن الإلكترونيك هي الواقع

If chemistry is magic, and physics is a labyrinth,  
then electronics is reality.

**Bahnes Kheira**

# Table des matières

Résumé .....	i
Remerciements .....	iv
Liste des figures .....	xi
Liste des tableaux .....	xiii
Liste des abréviations.....	xiv
Introduction générale.....	1
Références Bibliothèques .....	4

## Chapitre I

### Généralités sur les systèmes embarqués de télécommunication

I.1 Introduction.....	6
I.2 Systèmes embarqués .....	6
I.2.1 Définition des systèmes embarqués .....	6
I.2.2 Secteurs d'utilisation des systèmes embarqués .....	7
I.3 Systèmes embarqués de télécommunications .....	8
I.3.1 Technologies de systèmes embarqués de télécommunication .....	8
I.3.1.1 Réseaux cellulaires.....	9
I.3.1.2 Internet des Objets IoT.....	11
I.3.1.3 Communications spatiales .....	13
I.3.2 Architecture d'un système embarqué de télécommunication.....	15
I.3.2.1 Composants matériels .....	16
I.3.2.2 Composants électroniques .....	17
I.3.2.3 Limite de composant électronique .....	18
I.3.2.4 Nouvelle génération de composants électroniques .....	18
I.4 Conclusion .....	20
I.5 Références bibliothèques .....	21

## Chapitre II

### Notions générales sur les Heuslers et aperçu global de la DFT

II.1 Introduction .....	26
II.2 Généralités sur les Alliages Heusler .....	26
II.2.1 Nomenclature des alliages Heuslers .....	27
II.2.1.1 Alliages demi-Heuslers.....	27
II.2.1.2 Alliages Full-Heuslers .....	28
II.2.2 Classification et structure cristalline des alliages d'Heuslers .....	28
II.2.2.1 Structure cristalline .....	29
II.2.2.1.1 Structure $C1_b$ .....	29
II.2.2.1.2 Structure $L2_1$ ( $Cu_2MnAl$ ).....	30
II.2.3. Types de matériaux des alliages heuslers .....	32
II.2.3.1 Métaux .....	32
II.2.3.2 Isolants.....	33
II.2.3.3 Semi-conducteurs .....	33
II.2.3.4 Demi-métaux .....	33
II.2.4 Magnétisme et matériaux magnétique .....	33
II.2.4.1 Diamagnétisme .....	34
II.2.4.2 Paramagnétisme .....	34
II.2.4.3 Antiferromagnétisme .....	34
II.2.4.4 Ferromagnétisme .....	34
II.2.5 Propriétés physiques des alliages heusler .....	35
II.2.5.1 Propriétés électroniques.....	35
II.2.5.2 Propriétés magnétiques .....	35
II.2.5.3 Propriétés thermiques .....	35
II.2.5.4 Propriétés des alliages de Heusler $d^0$ .....	35
II.2.6 Application des alliages heusler .....	36
II.2.6.1 Alliages Heusler et spintronique.....	36
II.2.6.2 Alliages Heuslers et thermoélectricité .....	37
II.2.6.3 Applications des alliages heusler $d^0$ .....	38
II.3 Aperçu global de la DFT .....	39
II.3.1 Bases de la théorie .....	39

II.3.2 Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).....	39
II.3.2.1 Définition de la densité électronique.....	40
II.3.2.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	40
II.3.2.2.1 Premier théorème.....	40
II.3.2.2.2 Deuxième théorème.....	41
II.3.2.3 Les équations de Kohn et Sham.....	41
II.3.2.3.1 Cycle auto-cohérent.....	43
II.3.2.4 Fonctionnelle d'échange-corrélation.....	44
II.3.2.4.1 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	45
II.3.2.4.2 Approximation de Becke-Johnson modifiée (mBJ).....	45
II.3.3. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées.....	46
II.3.3.1. Méthode ondes planes augmentées.....	46
II.3.3.2. Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW).....	49
II.3.3.3. Principe de la méthode FP-LAPW.....	50
II.3.4. Code de calcul WIEN2k.....	51
II.3.4.1. Initialisation.....	51
II.3.4.2. Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent).....	52
II.3.4.3. Détermination des propriétés.....	52
II.4 Conclusion.....	54
II.5 Références bibliographiques.....	55

## **Chapitre III**

### **Résultats et discussions**

III.1 Introduction.....	63
III.2 Etude des propriétés des nouveaux alliages de Heusler quaternaires RbCaYF (Y = C et N).....	64
III.2.1 Méthode et détails de calcul.....	64
III.2.2 Propriétés structurales.....	64
III.2.3 Propriétés électroniques.....	71
III.2.3.1 Structure de bandes.....	71
III.2.3.2 Densité d'états.....	75
III.2.4 Propriétés magnétiques.....	78
III.2.5 Propriétés thermoélectriques.....	79

III.3. Etude des propriétés des nouveaux alliages de Heusler quaternaires RbCaYF (Y = Si et Ge).....	83
III.3.1 Méthode et détails de calcul .....	83
III.3.2 Propriétés structurales .....	83
III.3.3 Propriétés élastiques .....	86
III.3.4 Propriétés électroniques .....	91
III.3.5 Propriétés magnétiques .....	97
III.3.6 Propriétés thermoélectrique.....	99
III.4 Conclusion.....	101
III.5 Références bibliothèques.....	103
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>106</b>

## Liste des figures

<b>Figure I.1 :</b> Différents secteurs des systèmes embarqués .....	8
<b>Figure I.2:</b> Représentation des cellules hexagonales dans un réseau mobile .....	9
<b>Figure I.3 :</b> Chronologie des standards de téléphonie mobile .....	9
<b>Figure I.4:</b> Caractérisation comparative des topologies antennaires 4G et 5G.....	10
<b>Figure I.5:</b> les couches principales de l'IoT .....	12
<b>Figure I.6 :</b> Réseau d'un système de communication satellitaire .....	14
<b>Figure I.7:</b> Architecture de base d'un système embarqué et ses interfaces externes.....	15
<b>Figure I.8:</b> Développement de composants exploitant le spin électronique .....	19
<b>Figure II.1:</b> Principales configurations de formation des alliages de Heusler.....	28
<b>Figure II.2:</b> Structure cristalline (C1b) d'un half-Heusler. ....	29
<b>Figure II.3:</b> Structure cristalline type L21 d'un full Heusler ternaire .....	30
<b>Figure II.4 :</b> Structure de l'alliage Heusler quaternaire (LiMgPdSn).....	31
<b>Figure II.5 :</b> Schémas représentant la densité d'états pour les sous-bandes de spin up et spin down dans différents types de matériaux : un métal (a), isolants ou semi-conducteurs selon bande interdite (b) et un composé ferromagnétique demi-métallique (c) .....	32
<b>Figure II.6:</b> Classification des matériaux selon leur ordre magnétique .....	33
<b>Figure II.7:</b> (a) système réel constitue de plusieurs électrons en interaction mutuelle (b) système fictif de fermions indépendants .....	42
<b>Figure II.8:</b> Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité .....	44
<b>Figure II.9:</b> Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphère atomique et en région interstitielle.....	47
<b>Figure II.10 :</b> Organigramme du code WIEN2k.....	53
<b>Figure III. 1:</b> Visualisation de la structure de la maille élémentaire des composés RbCaYF (Y = C et N) pour les structures (a) type-Y(I), (b) type-Y(II) et (c) type-Y(III) à l'aide du logiciel VESTA [11]. ....	66
<b>Figure III.2:</b> Énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour les composés RbCaCF (a) et RbCaNF (b) dans les structures de type I, type II et type III. ....	68
<b>Figure III.3:</b> L'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour les structures de type III, dans les états non magnétique et ferromagnétique, des composés RbCaCF (a) et RbCaNF (b).....	69
<b>Figure III.4:</b> Structures de bandes polarisées en spin, calculées avec le paramètre de maille à l'équilibre des composés RbCaCF(a) et RbCaNF(b) en utilisant l'approximation PBE-GGA. 72	

<b>Figure III.5 :</b> Structures de bandes polarisées en spin, calculées avec le paramètre de maille à l'équilibre des composés RbCaCF(a) et RbCaNF(b) en utilisant l'approximation PBE-GGA-mBJ.....	73
<b>Figure III.6 :</b> Les densités d'états totale et partielles calculées pour les composés RbCaCF (a) et RbCaNF (b) en utilisant PBE-GGA. ....	76
<b>Figure III.7:</b> Les densités d'états totale et partielles calculées pour les composés RbCaCF (a) et RbCaNF (b) en utilisant PBE-GGA-mBJ. ....	77
<b>Figure III.8 :</b> Variation de la conductivité électrique totale $\sigma/\tau$ (a), de la conductivité thermique totale $\kappa/\tau$ (b), du coefficient Seebeck total S (c) et de la figure de mérite ZT (d) en fonction de la température pour les composés RbCaYF (Y= C et F) .....	81
<b>Figure III.9 :</b> Énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour les composés RbCaSiF (a) et RbCaGeF (b) dans les structures de type I, type II et type III.....	84
<b>Figure III.10:</b> Énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour les structures de type III, dans les états non magnétique et ferromagnétique, des composés RbCaSiF(a) et RbCaGeF(b). ....	85
<b>Figure III.11:</b> Structures de bandes polarisées en spin, calculées avec le paramètre de maille à l'équilibre des composés RbCaSiF(a) and RbCaGeF (b) en utilisant l'approximation PBE-GGA. ....	92
<b>Figure III.12:</b> Structures de bandes polarisées en spin, calculées avec le paramètre de maille à l'équilibre des composés RbCaSiF(a) and RbCaGeF (b) en utilisant l'approximation PBE-GGA. ....	93
<b>Figure III.13 :</b> Les densités d'états totales et partielles calculées pour les composés RbCaSiF(a) and RbCaGeF (b) en utilisant PBE-GGA. ....	95
<b>Figure III.14:</b> Les densités d'états totales et partielles calculées pour les composés RbCaSiF (a) et RbCaGeF(b) en utilisant PBE-GGA-mBj.....	96
<b>Figure III.15:</b> Variation de la conductivité électrique totale $\sigma/\tau$ (a), de la conductivité thermique totale $\kappa/\tau$ (b), du coefficient Seebeck S (c) et de la figure de mérite ZT (d) en fonction de la température pour les composés RbCaYF (Y= Si et Ge). ....	100

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1 :</b> Evolution historique des technologies de réseaux mobiles. ....	11
<b>Tableau II.1:</b> Différents possibilités d'occupations des sites non-équivalents dans la structure demi-Heusler C1b .....	30
<b>Tableau II.2:</b> Trois configurations possibles pour les alliages Heuslers quaternaires.....	31
<b>Tableau III.1:</b> Positions atomiques dans les trois types d'alliages de Heusler quaternaires RbCaYF (Y=C, N). ....	65
<b>Tableau III.2 :</b> Le paramètre de maille $a_0$ (Å), le module compressibilité B (GPa), sa dérivée B', et l'énergie totale E0 (en Ry) des composés RbCaYF(Y = C et N) dans les structures de type I, type II et type III. ....	70
<b>Tableau III.3 :</b> Maximum de la bande de valence (VBM) (eV), minimum de la bande de conduction (CBM) (eV), bande interdite $E_g$ (eV), gap demi-métallique EHM (eV) des composés RbCaYF (Y = C, N) selon les approximations PBE-GGA et PBE-GGA-mBJ.....	74
<b>Tableau III.4 :</b> Les moments magnétiques atomiques calculés M ( $\mu_B$ ) pour les alliages RbCaYF (Y=C et N). ....	78
<b>Tableau III.5 :</b> Les paramètres volumiques calculés, incluant le paramètre de maille $a_0$ (Å), le module compressibilité B (GPa), sa dérivée B', et l'énergie totale $E_{tot}$ (en Ry) des composés RbCaYF (Y = Si and Ge)dans les structures de type I, de type II et de type III. ....	86
<b>Tableau III.6</b> Constantes élastiques calculées C11, C12 et C44 (en GPa) pour les alliages de Heusler RbCaYF (Y = Si et Ge).....	87
<b>Tableau III.7:</b> Le module de compressibilité (B, en GPa), module de cisaillement isotrope (G, en GPa), module d'Young (E, en GPa), facteur d'anisotropie (A), coefficients de Poisson ( $\nu$ ), rapport de Pugh (B/G) et température de fusion ( $T_{fusion}$ , en K) pour les composés RbCaYF (Y = Si et Ge).....	89
<b>Tableau III.8:</b> Maximum de la bande de valence VBM (eV), minimum de la bande de conduction CBM (eV), bande interdite $E_g$ (eV) et gap demi-métallique EHM (eV) des composés RbCaYF (Y = Si, Ge) selon les approximations PBE-GGA et PBE-GGA-mBJ. ...	94
<b>Tableau III.9:</b> Les moments magnétiques atomiques calculés M ( $\mu_B$ ) pour les alliages RbCaYF(Y=Si et Ge) ainsi que la température de Curie en degrés Kelvin.....	98
<b>Tableau III.10 :</b> Valeurs de la conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ ), de la conductivité thermique électronique ( $\kappa_e/\tau$ ), du coefficient Seebeck (S) et de la figure de mérite (ZT) pour les composés RbCaSiF et RbCaGeF à 300 K. ....	101

## Liste des abréviations

TIC	Technologies de l'information et de la communication
IoT	Internet of Things
GSM	Global System for Mobile Communications
UMTS	Universal Mobile Telecommunications System
LTE	Long-Term Evolution
NR	New Radio
MIMO	Multiple-Input Multiple-Output
GEO	Geostationary Earth Orbit
MEO	Medium Earth Orbit
LEO	Low Earth Orbit
CPU	Central Processing Unit
ROM	Read-Only Memory
RAM	Random-Access Memory
MRAM	Magnetic Random-Access Memory
DFT	Density Functional Theory
APW	Augmented Plane Wave
FP-LAPW	Full Potential Linearized Augmented Plane Wave.
GGA	Generalised Gradient Approximation.
HMF	Half-Metallic Ferromagnets.
HA	Heusler Alloys
KS	Kohn-Sham.
LAPW	Linearized Augmented Plane Wave.
mBJ	modified Becke-Johnson.
FM	Ferromagnetic.
NM	Non Magnetic
DOS	Density Of States
PDOS	Partial Density Of States

---

# **Introduction générale**

---

## Introduction générale

Le XXI<sup>e</sup> siècle est confronté à une croissance démographique rapide, à des besoins croissants en matière de qualité de vie et à une pression environnementale accrue, autant de défis qui appellent une transition vers des modes de vie intelligents. Cette transformation est portée par les technologies de l'information et de la communication (TIC), devenues essentielles pour relever ces enjeux et promouvoir un développement durable [1].

Aujourd'hui, ces technologies reposent fondamentalement sur le déploiement efficace et l'évolution continue des systèmes embarqués de télécommunication [2]. Ces derniers sont omniprésents dans notre quotidien et jouent un rôle indispensable dans de nombreux secteurs, tels que la santé (avec des dispositifs médicaux connectés), l'industrie 4.0 (pour une production optimisée et sécurisée), la mobilité de demain (véhicules autonomes et gestion du trafic) et le domicile intelligent (domotique).

Les systèmes embarqués de télécommunication intègrent des dispositifs électroniques et informatiques au sein d'équipements dédiés. Leur fonction principale est d'assurer une ou plusieurs tâches spécialisées, notamment la transmission, le traitement, le stockage des données et la communication [3, 4]. De plus en plus compacts et performants, ces systèmes sont au cœur d'applications variées, des réseaux mobiles et de l'Internet des objets (IoT) jusqu'aux infrastructures de communication spatiales critiques. Cependant, le développement continu de ces dispositifs électroniques, devant répondre à des exigences croissantes en termes de rapidité, d'efficacité énergétique et de miniaturisation, repose impérativement sur la recherche et la découverte de nouveaux composants électroniques fondamentaux

L'innovation en science des matériaux constitue le fondement de la prochaine génération de technologies, où le développement de matériaux avancés aux propriétés électriques, magnétiques, thermiques et mécaniques optimisées est essentiel pour permettre des ruptures technologiques, que ce soit pour concevoir des composants plus rapides, des capteurs plus sensibles ou des modules d'alimentation plus durables, notamment dans des domaines comme la spintronique [5, 6].

Parallèlement, l'impératif urgent de solutions énergétiques durables a accéléré la recherche sur les matériaux thermoélectriques [7], qui sont cruciaux pour leur capacité à convertir la chaleur perdue en électricité utile et ainsi contribuer à réduire la pollution

environnementale, avec des applications prometteuses dans les modules 5G/IoT auto-refroidissants et la récupération de chaleur résiduelle des stations de base.

Pour exploiter ce potentiel, la communauté scientifique consacre un effort de recherche considérable aux alliages de Heusler [8, 9]. Ces matériaux se sont imposés comme des matériaux d'importance technologique en raison de leurs propriétés uniques, notamment une polarisation de spin de 100 % au niveau de Fermi, une température de Curie élevée et de bonnes performances thermoélectriques, permettant leur utilisation dans les dispositifs spintroniques et la conversion d'énergie thermoélectrique. La majorité des matériaux ferromagnétiques demi-métalliques (HMF) prédits [10, 11] sont réalisés au sein des composés de Heusler. De nombreux scientifiques ont mené des travaux de recherche approfondis, à la fois expérimentaux et théoriques, pour démontrer les caractéristiques demi-métalliques des alliages de Heusler contenant des métaux de transition magnétiques [12, 13].

La spintronique actuelle recherche des matériaux alliant une magnétorésistance élevée et un faible rapport signal-sur-bruit. Elle se tourne vers une nouvelle classe de matériaux : les demi-métalliques quaternaires  $d^0$ . Sans métaux de transition, ces composés affichent des moments magnétiques plus faibles, un atout décisif pour obtenir une magnétorésistance améliorée et un rapport signal-sur-bruit réduit, essentiels pour des applications pratiques. De nombreux composés Heusler quaternaires de type  $d^0$  ont été prédits, tels que  $\text{KCaCZ}$  ( $Z = \text{F}, \text{Cl}$ ) [14],  $\text{KCaNZ}$  ( $Z = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ) [15] et  $\text{RbCaNZ}$  ( $Z = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ) [16]. Tous ces composés se sont révélés être des matériaux demi-métalliques ferromagnétiques présentant des caractéristiques intéressantes, notamment des gaps électroniques relativement larges, une grande stabilité du ferromagnétisme demi-métallique et de faibles moments magnétiques.

De plus, les matériaux Heusler quaternaires de type  $d^0$  à propriétés thermoélectriques (TE) [17, 18] représentent également des sources d'énergie alternatives prometteuses, en raison de leur capacité à convertir la chaleur résiduelle en électricité. Ils offrent des solutions rentables, abondantes dans la nature et respectueuses de l'environnement, en évitant l'utilisation d'éléments toxiques. Toutes ces prédictions théoriques ont fourni une motivation solide pour étudier de nouveaux composés Heusler quaternaires de type  $d^0$ . Dans cette thèse, nous présentons l'étude des propriétés physiques d'une nouvelle série de ces alliages  $\text{RbCaYF}$  ( $Y = \text{C}, \text{N}, \text{Si}$  et  $\text{Ge}$ ).

Ce travail de recherche est structuré en trois chapitres :

-Dans le premier chapitre, nous nous concentrons sur les systèmes embarqués de télécommunications, en analysant leurs domaines d'application et leurs architectures. Nous

examinons ensuite certains composants électroniques clés utilisés dans ces systèmes, en mettant en évidence leurs limites ainsi que les avancées récentes.

-Le deuxième chapitre est consacré à la description des alliages de Heusler, de leurs propriétés et de leurs applications. Il présente également en détail la méthode de calcul utilisée, fondée sur les ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi que les approximations adoptées et le code de calcul WIEN2k.

-Le dernier chapitre, divisé en deux parties distinctes, présente d'une part une étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermoélectriques de nouveaux composés de Heusler quaternaires d<sup>0</sup> RbCaYF (Y = C et N), et d'autre part une analyse des propriétés élastiques, électroniques, magnétiques et thermoélectriques d'une autre série de composés RbCaYF (Y = Si et Ge).

## Références Bibliothèques

- [1] Liu, X., Lam, K. H., Zhu, K., Zheng, C., Li, X., Du, Y., ... & Pong, P. W. Overview of spintronic sensors with internet of things for smart living. *IEEE Transactions on Magnetics*, 55(11), 1-22(2019). DOI: 10.1109/TMAG.2019.2927457
- [2] Marwedel, P. (2021). *Embedded system design: embedded systems foundations of cyber-physical systems, and the internet of things* (p. 433). Springer Nature (2021).
- [3] Vahid, F., & Givargis, T. *Embedded system design: A unified hardware/software approach*. Department of Computer Science and Engineering University of California, 114, 19(1999).
- [4] Khan, G. N., & Iniewski, K. (Eds.). *Embedded and Networking Systems: Design, Software, and Implementation* (2017).
- [5] Wolf, S. A., Awschalom, D. D., Buhrman, R. A., Daughton, J. M., von Molnár, V. S., Roukes, M. L., & Treger, D. M. (2001). Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. *science*, 294(5546), 1488-1495(2001).
- [6] Jia, Z., Zhao, M., Chen, Q., Tian, Y., Liu, L., Zhang, F., ... & Jiang, Y. (2025). Spintronic Devices upon 2D Magnetic Materials and Heterojunctions. *ACS nano*, 19(10), 9452-9483 (2025).
- [7] Liu, S., Wu, D., Kong, M., Wang, W., Xie, L., & He, J. High-Entropy Thermoelectric Materials: Advances, Challenges, and Future Opportunities. *ACS Energy Letters*, 10(2), 925-934(2025).
- [8] Heusler, F., & Take, E. The nature of the Heusler alloys. *Transactions of the Faraday Society*, 8(October), 169-184 (1912).
- [9] Elphick, K., Frost, W., Samiepour, M., Kubota, T., Takanashi, K., Sukegawa, H., & Hirohata, A. Heusler alloys for spintronic devices: review on recent development and future perspectives. *Science and technology of advanced materials*, 22(1), 235-271 (2021).
- [10] Coey, J. M. D., Venkatesan, M., & Bari, M. A. Magnetism in solids. In *Lecture Notes in Physics* (Vol. 595). Springer (2002).

- [11] Žutić, I., Fabian, J., & Sharma, S. D. Spintronics: Fundamentals and applications. *Reviews of Modern Physics*, 76(2), 323-410 (2004). <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.76.323>
- [12] Kandpal, H. C., Fecher, G. H., Felser, C., & Schönhense, G. Correlation in the transition-metal-based Heusler compounds  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  and  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ . *Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics*, 73(9), 094422(2006).
- [13] Watahiki, S., Kusumoto, S., Yamada, A., Obinata, S., Yamada, S., Kikuoka, S., & Hamaya, K. Observation of room-temperature magnetoresistance effect in  $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Al}, \text{Si})/\text{Ge}/\text{Co}_2\text{FeSi}$  vertical spin-valve devices on Si. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 199, 109809(2025).
- [14] J. Du, S. Dong, Y.L. Lua, H. Zhao, L.F. Feng, and L.Y. Wang, “Half-metallic ferromagnetic features in  $d^0$  quaternary-Heusler compounds  $\text{KCaCF}$  and  $\text{KCaCCl}$ : A first-principles description,” *J. Magn. Mater.*, 428, 250-254 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.12.038>
- [15] J. Du, S. Dong, X.T. Wang, H. Rozale, H. Zhao, L.Y. Wang, and L.F. Feng, “Half-metallic ferromagnetism in  $\text{KCaNX}$  ( $X = \text{O}, \text{S},$  and  $\text{Se}$ ) quaternary Heusler compounds: A first-principles study,” *Superlattices Microstruct.*, 105, 39-47 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.12.055>
- [16] S. Rezaei, and F. Ahmadian, First-principles study of half-metallic properties in  $\text{RbCaNZ}$  ( $Z = \text{O}, \text{S},$  and  $\text{Se}$ ) quaternary Heusler compounds,” *J. Magn. Mater.*, 456, 78-86 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.02.006>
- [17] Taleb, A., Chahed, A., Boukli, M., Rozale, H., Amrani, B., Rahmoune, M., & Sayede, A. Structural, magneto-electronic and thermophysical properties of the new  $d^0$  quaternary heusler compounds  $\text{KSrCZ}$  ( $Z = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ). *Revista Mexicana de Física*, 66(3), 265-272(2020). <https://doi.org/10.31349/RevMexFis.66.265>
- [18] Gheriballah, S., Bouabdellah, B., Oughilas, A., Boukli, M. A., Rahmoune, M., & Sayede, A. Investigating structure, magneto-electronic, and thermoelectric properties of the new  $d^0$  quaternary Heusler compounds  $\text{RbCaCZ}$  ( $Z = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) from first principle calculations. *Computational Materials Science*, 183, 109816(2020). <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.109816>

---

# **Chapitre I**

## **Généralités sur les systèmes embarqués de télécommunication**

---

## **I.1 Introduction**

Au XXI<sup>e</sup> siècle, les technologies de l'information et de la communication (TIC) représentent un enjeu majeur pour l'humanité à l'échelle mondiale. Les dispositifs de communication et de traitement de l'information, tels que les Smartphones, les tablettes, les ordinateurs portables, les voitures autonomes, stockage numérique, détecteurs, capteurs intelligents et Internet sont essentielles dans notre vie quotidienne. Ils jouent également un rôle central dans le développement des systèmes domotiques, des villes intelligentes et des moyens de transport intelligents.

Les technologies de l'information et de la communication omniprésentes dans les systèmes modernes, reposent sur des systèmes embarqués de télécommunications incluant les réseaux cellulaires, l'Internet des objets (IoT) connecté et les communications spatiales. Leur efficacité dépend de l'optimisation conjointe des ressources logicielles et matérielles, où les composants électroniques à haute performance jouent un rôle critique. Ces exigences techniques, motivées par une demande exponentielle en débit et en faible consommation énergétique, définissent les enjeux clés des dispositifs de nouvelle génération.

Dans ce chapitre, nous commençons par définir les systèmes embarqués. Ensuite, nous nous focalisons sur les systèmes embarqués dédiés aux télécommunications, en analysant leurs domaines d'application leurs architectures. Enfin, nous examinons certains composants électroniques clés utilisés dans ces systèmes, en mettant en lumière leurs avancées récentes.

## **I.2 Systèmes embarqués**

L'avenir des TIC repose sur les systèmes embarqués, notamment pour le traitement des données permettant des systèmes autonomes, sur les réseaux haut débit assurant une connectivité optimale, et sur des solutions de cyber sécurité protégeant les échanges numériques en croissance exponentielle [1].

### **I.2.1 Définition des systèmes embarqués**

Un système embarqué est un système électronique et informatique autonome, conçu pour remplir une fonction dédiée au sein d'un appareil [2]. Il intègre à la fois du logiciel et du matériel (composants électroniques), et fonctionne généralement sous contraintes temps réel.

Le logiciel, qui constitue le cerveau du système embarqué, pilote le matériel à travers plusieurs couches : le firmware pour l'accès bas niveau, un système d'exploitation temps réel pour la gestion des tâches critiques, et des applications métiers pour les fonctionnalités spécifiques, le tout étant développé à l'aide d'outils spécialisés. Le matériel d'un système embarqué regroupe l'ensemble des composants électroniques physiques qui en assurent le fonctionnement [3, 4].

## **I.2.2 Secteurs d'utilisation des systèmes embarqués**

Les systèmes embarqués associent de manière optimisée des logiciels et composants matériels pour remplir des fonctions spécialisées avec une grande efficacité. La figure I.1 illustre les principaux secteurs d'utilisation des systèmes embarqués. Dans le domaine industriel, ces systèmes sont largement employés pour l'automatisation et le contrôle-commande. Le secteur automobile fait également appel à ces technologies, notamment pour l'électronique véhiculaire. Dans le domaine médical, les systèmes embarqués jouent un rôle crucial, que ce soit dans les dispositifs critiques ou les équipements de diagnostic. Ainsi, dans le domaine des télécommunications, les systèmes embarqués équipent les infrastructures réseau, comme les routeurs et les stations de base 5G/6G, les terminaux utilisateurs, notamment les Smartphones et les appareils IoT connectés, ainsi que les systèmes spatiaux, tels que les satellites de communication. Leur conception est soumise à des contraintes exigeantes en matière de fiabilité, de sécurité et de réduction de la latence. Ces propriétés en font des piliers indispensables des réseaux modernes, qu'ils s'agissent de prendre en charge l'Internet des objets ou les systèmes de communication mobile de nouvelle génération.

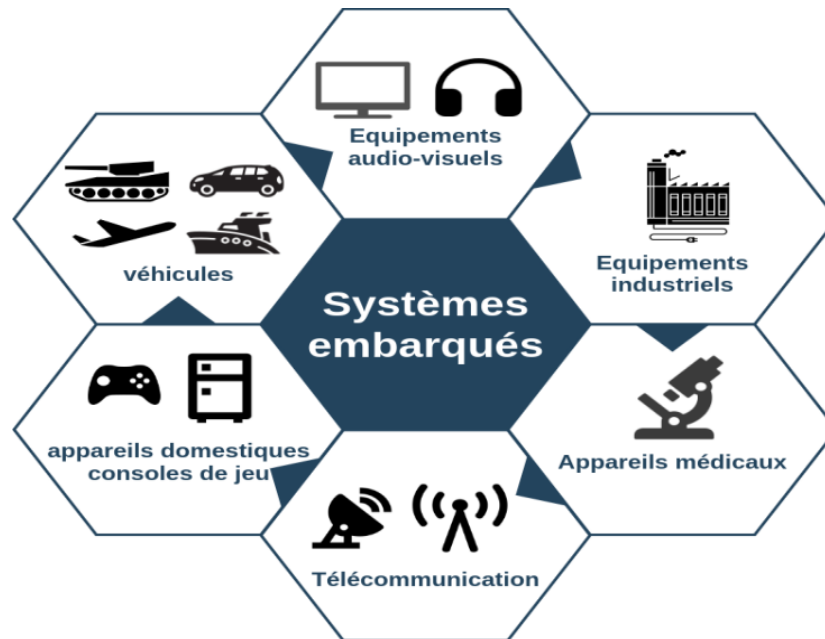


Figure I.1 : Différents secteurs des systèmes embarqués [5].

### I.3 Systèmes embarqués de télécommunications

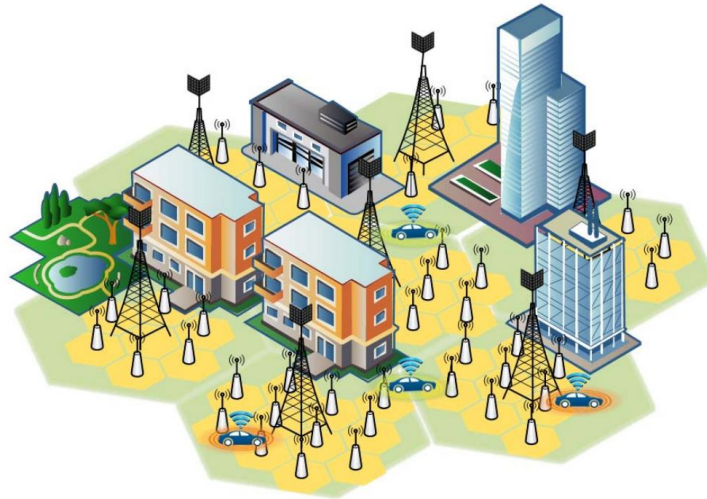
Les systèmes embarqués de télécommunication modernes trouvent leurs origines technologiques dans les programmes spatiaux et militaires des années 1960. L'ordinateur de guidage Apollo intégrait des fonctions avancées de traitement du signal pour la télémétrie et le contrôle en temps réel des communications spatiales [6, 7]. Parallèlement, le système de guidage D-17 (1962) des missiles Minuteman associait un calculateur inertiel à des systèmes de correction radio, introduisant des concepts clés comme la redondance matérielle et les protocoles sécurisés [8]. Les systèmes embarqués de télécommunication se distinguent par leur traitement des données en temps réel et leurs composants spécialisés (modems radio, accélérateurs matériels, etc.). Ils doivent gérer des connexions dynamiques, minimiser la latence et garantir une sécurité renforcée. Les systèmes embarqués de télécommunication représentent une composante essentielle des technologies modernes, jouant un rôle capital dans de nombreux domaines.

#### I.3.1 Technologies de systèmes embarqués de télécommunication

Dans cette section, nous nous focaliserons plus particulièrement sur trois technologies : les réseaux cellulaires, l'Internet des Objets (IoT) connecté et les communications spatiales.

### I.3.1.1 Réseaux cellulaires

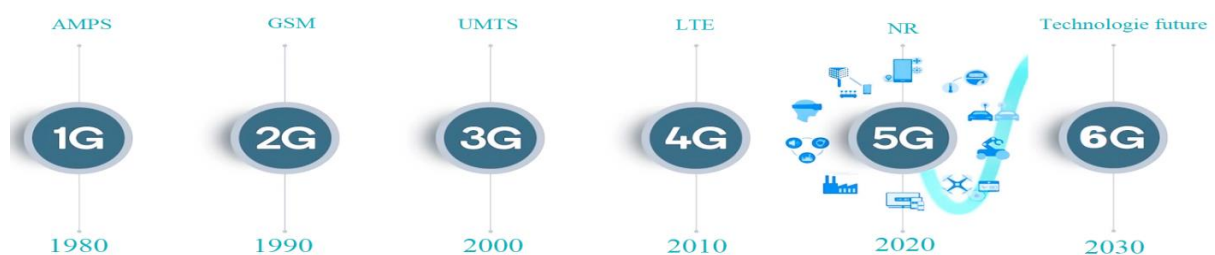
Un réseau cellulaire est un système de communication sans fil organisé en zones géographiques appelées « cellules », chacune étant gérée par une station de base fixe, comme le montre la Figure I.2.



**Figure I.2:** Représentation des cellules hexagonales dans un réseau mobile [10].

Ce principe, introduit dans le Bell System Technical Journal en 1947 puis formalisé par Ring sous la forme d'un modèle en structure hexagonale avec réutilisation des fréquences, permet d'assurer une large couverture radio [9]. Grâce à cette architecture, les équipements des utilisateurs (UE), tels que les téléphones mobiles, peuvent rester connectés en continu, même lorsqu'ils passent d'une cellule à une autre.

Les avancées technologiques des réseaux mobiles ont connu un développement significatif, passant de la technologie analogique de la première génération (1G) à la connectivité à haut débit de la cinquième génération (5G), tandis que la recherche explore déjà les potentiels révolutionnaires de la 6G. La figure I.3 présente cette progression technologique et temporelle.



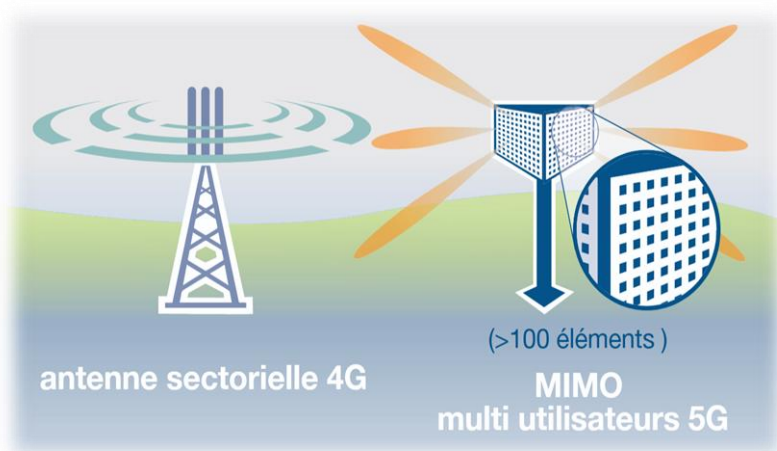
**Figure I.3 :** Chronologie des standards de téléphonie mobile [11].

La 1G représente la première génération de réseau cellulaire sans fil, marquant les débuts de la téléphonie mobile grand public [12]. Elle a été déployée jusqu'à son remplacement par la deuxième génération (2G) qui a marqué l'avènement du GSM (Global System for Mobile Communications). Cette technologie a introduit la numérisation des communications, permettant pour la première fois la transmission simultanée de voix et de données (SMS) sur un réseau mobile [13].

L'introduction de la norme UMTS (Universal Mobile Telecommunications System) a révolutionné les réseaux mobiles avec le déploiement de la 3G qui a élargi les fonctionnalités des réseaux sans fil en intégrant non seulement la téléphonie mobile classique, mais aussi la transmission de données à haut débit [14]. Par la suite, l'émergence de la 4G (LTE - Long-Term Evolution) a constitué une révolution, multipliant les débits, ce qui a permis la diffusion en temps réel de contenus audio et vidéo haute définition sur nos smart phones d'aujourd'hui [15].

Dès 2020, les premières expérimentations de la 5G (NR-New Radio) ont été lancées à l'échelle mondiale. Cette phase initiale s'est concentrée sur des tests techniques, en préparation d'un lancement commercial à grande échelle. Le 3 juillet 2025, les trois opérateurs mobiles algériens – Djezzy, Mobilis et Ooredoo – ont obtenu auprès de l'Autorité de Régulation de la Poste et des Communications Électroniques (ARPCE) les licences officielles pour l'exploitation et le déploiement de la 5G sur le territoire national [16].

La figure I.4 illustre de manière comparative les architectures rayonnantes caractéristiques des réseaux 4G sectorielles et 5G Massive MIMO, mettant en évidence la transition technologique entre les antennes sectorielles directionnelles traditionnelles et les systèmes Massive MIMO multi-éléments.



**Figure I.4:** Caractérisation comparative des topologies antennaires 4G et 5G [17].

Grâce aux antennes MIMO utilisées dans cette génération, qui permettent un débit plus élevé (20Gbit/s), celle-ci se distingue par sa capacité à révolutionner des secteurs clés comme la santé, l'industrie ou les transports [18].

Actuellement au cœur de nombreuses recherches, la 6G, future génération des réseaux mobiles, devrait être commercialisée en 2030, ouvrant la voie à l'Internet de Tout (IoE, Internet of Everything) et révolutionnera les modes de vie, la société intelligente mobile, la vie personnelle, ainsi que les systèmes de communication et d'entreprise [19]. Le tableau I.1 représente l'évolution historique des technologies de réseaux mobiles.

**Tableau I.1 :** Evolution historique des technologies de réseaux mobiles.

Génération	Vitesse du réseau	Caractéristiques principales
<b>1G</b>	2,4 Kbit/s	Appels vocaux analogiques de base
<b>2G</b>	14,4 à 217,6 Kbit/s	Appels vocaux numériques, SMS, premières données mobiles
<b>3G</b>	384 Kbit/s à 336 Mbit/s	Accès à l'Internet mobile, vidéo en basse résolution.
<b>4G</b>	100 Mbit/s à 1 Gbit/s	Haut débit mobile, streaming HD, latence réduite.
<b>5G</b>	2 Gbit/s à 20 Gbit/s	Connectivité avancée avec faible latence, prise en charge de l'IoT.
<b>6G</b>	1 Tbit/s (théorique)	En recherche IA intégrée, fréquences THz .

Les fréquences THz (entre 0,1 et 10 THz) constituent une solution prometteuse pour les communications 6G. Toutefois, leur mise en œuvre nécessitera le développement d'antennes MIMO intelligentes (émetteur-récepteur) à haut gain, couplées à des systèmes d'alimentation hybrides (solaire/électrique) et à des solutions de refroidissement innovantes [20, 21]. Ces éléments permettront de compenser les fortes pertes de propagation et la dissipation thermique accrue engendrées par la haute densité d'équipements, ce qui pose d'importants défis thermiques. Ces développements et défis s'appuient sur la recherche de nouveaux composants électroniques capables de fonctionner efficacement dans ce domaine spectral [23].

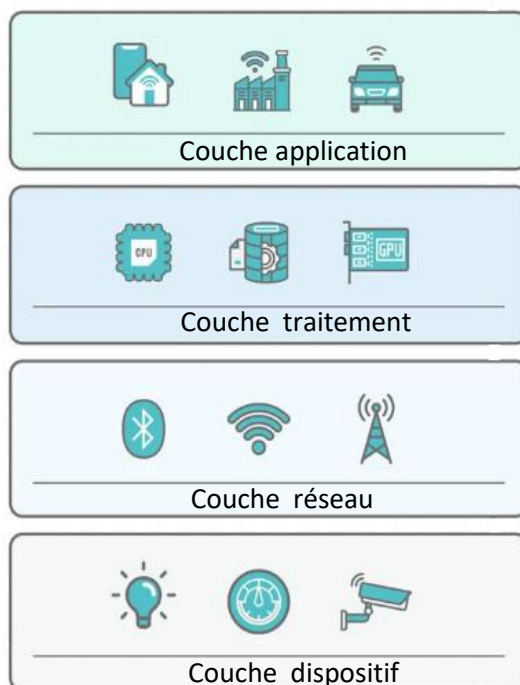
### I.3.1.2 Internet des Objets IoT

L'Internet des Objets représente un nouveau changement de modèle dans le domaine des technologies de l'information. Ce concept repose sur la combinaison de deux éléments clés de l'expression « Internet des Objets » (IoT, de l'anglais « Internet of Things ») : le premier, « Internet », désigne le vaste réseau mondial reliant des milliards d'utilisateurs via

des protocoles standardisés ; le second, « Objets », fait référence aux dispositifs physiques capables de collecter, traiter et échanger des données [24].

Au cours de la dernière décennie, le terme Internet des Objets (IoT) a suscité un vif intérêt en proposant une vision ambitieuse : celle d'une infrastructure mondiale interconnectant des objets physiques, offrant une connectivité universelle étendue non seulement aux personnes mais à tous types d'objets. Cette technologie émergente constitue un réseau global facilitant les échanges multiples - entre humains, entre humains et objets, et entre objets eux-mêmes, grâce à l'attribution d'une identité numérique unique à chaque entité.

La figure I.5 présente les quatre couches fondamentales de l'IoT, en commençant par la couche de dispositif regroupant les capteurs, qui transforment les grandeurs physiques en données numériques via des convertisseurs analogique-numérique, ainsi que les actionneurs, qui convertissent les commandes numériques en actions physiques. Ensuite, la couche réseau assure la connectivité via des réseaux filaires (Ethernet, fibre optique) et sans fil (Wi-Fi, Bluetooth, Zigbee, RFID), tandis que la couche de traitement prend en charge l'analyse des données par des microcontrôleurs. Enfin, la couche applicative fournit les interfaces utilisateur nécessaires à l'exploitation des services.



**Figure I.5:** les couches principales de l'IoT [25].

Cette organisation permet une gestion optimale des données tout en respectant les contraintes spécifiques des systèmes embarqués, notamment la faible consommation

énergétique et les exigences temps réel. L'omniprésence de l'IoT dans divers secteurs (domotique, villes intelligentes, véhicules autonomes, systèmes industriels, médecine) entraîne une multiplication des appareils connectés, ce qui accroît les besoins énergétiques et les pertes thermiques.

Face à ce constat, la thermoélectricité s'impose comme une solution prometteuse pour alimenter durablement ces dispositifs. Les générateurs thermoélectriques (TEG) transforment efficacement les flux thermiques résiduels en électricité, permettant d'alimenter des capteurs même dans des zones reculées [26]. Cette technologie autonome, nécessitant peu de maintenance, ouvre de nouvelles perspectives pour des réseaux IoT plus durables. Cependant, elle requiert encore d'importantes recherches, notamment pour développer de nouvelles générations de composants électroniques à base de matériaux thermoélectriques plus performants avec une consommation d'énergie réduite et des pertes thermiques minimales.

### **I. 3.1.3 Communications spatiales**

Les communications spatiales désignent l'ensemble des techniques permettant la transmission d'informations (voix, données, images) entre la Terre et des engins spatiaux (satellites, sondes, stations orbitales) ou entre différents engins spatiaux, en utilisant des ondes électromagnétiques comme support. Les communications par satellite sont nées en octobre 1957 avec Spoutnik 1[27], le premier satellite artificiel (URSS) équipé d'un émetteur radio, avant que les États-Unis ne marquent une étape historique en 1958 avec SCORE, diffusant depuis l'espace le premier message vocal marquant ainsi la naissance l'ère des télécommunications spatiales [28].

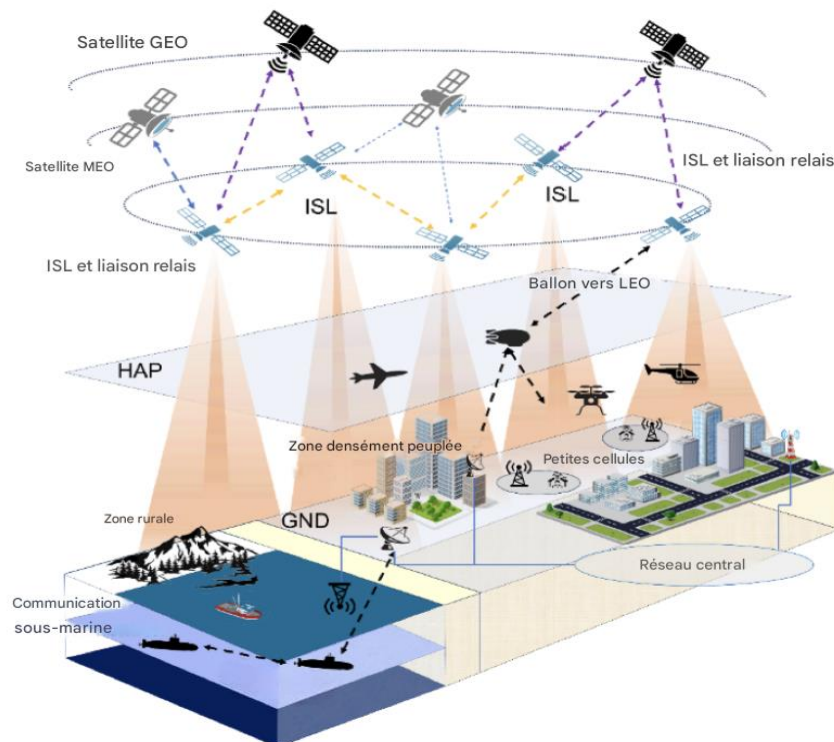
Cependant, ces systèmes traditionnels basés sur les radiofréquences (RF) présentent des limitations importantes : leur capacité de transmission est en effet contrainte d'une part par des facteurs technologiques (bande passante limitée, atténuation du signal, interférences et limitations matérielles), et d'autre part par des réglementations strictes (allocation du spectre, nécessité de licences et accords internationaux gouvernant l'utilisation des fréquences et orbites satellitaires).

Depuis les années 2000, les communications spatiales ont connu une transformation technologique majeure, portée par deux évolutions clés ; D'une part, la mise en service complète de la Station spatiale internationale (ISS) en 2011 a nécessité l'intégration de systèmes de communication fiables. D'autre part, la démocratisation des nano-satellites, notamment les CubeSats, a introduit des architectures embarquées compactes dédiées aux télécommunications. Ces technologies couvrent des zones isolées ou rurales, offrant des

applications stratégiques qui transforment notre interaction avec la planète. Au cœur des télécommunications modernes, elles permettent des appels satellitaires, un accès internet haut débit en zones reculées, et soutiennent des systèmes de navigation comme GPS ou Galileo pour une localisation précise [29].

Un système spatial de communication optique en espace libre (Free Space Optical, FSO) est une technologie qui utilise des faisceaux laser pour transmettre des données à travers l'atmosphère ou le vide spatial, offrant des débits élevés et une sécurité renforcée par rapport aux systèmes radiofréquences traditionnels. Ces systèmes sont généralement composés d'un émetteur laser, d'un récepteur à photodiodes (comme les photodiodes à avalanche, APD et d'un système de pointage, d'acquisition et de suivi pour assurer l'alignement précis entre les terminaux [30].

La figure I.6 illustre un réseau de systèmes de communication satellitaires reposant sur différentes liaisons, incluant des satellites (GEO, MEO), des liaisons inter-satellites (ISL), des relais aériens (HAP : High Altitude Platform) et des connexions sous-marines [31].



**Figure I.6 :** Réseau d'un système de communication satellitaire [30].

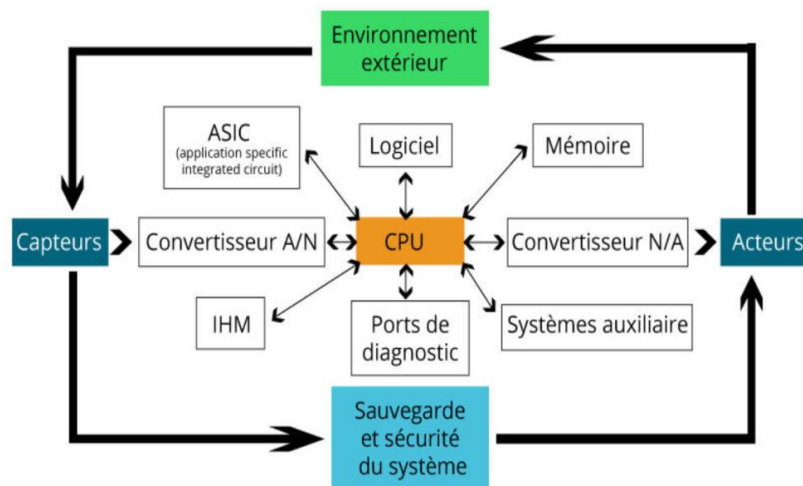
Les satellites GEO offrent une couverture étendue et une position fixe, tandis que les MEO réduisent la latence mais nécessitent plus de satellites pour une couverture complète, avec une puissance d'émission plus élevée que les LEO qui combinent faible latence, coûts

réduits et meilleure efficacité énergétique [32]. Les liaisons inter-satellites (ISL) et les relais aériens (HAP) améliorent la connectivité et la flexibilité du réseau. Les liaisons ISL entre satellites LEO, MEO et GEO ont été validées par plusieurs projets, la démonstration LCRD (Laser Communications Relay Demonstration) de la NASA ayant particulièrement prouvé la faisabilité des liaisons optiques inter-satellites.

Les systèmes embarqués de télécommunications futurs nécessitent des technologies avancées, telles que des émetteurs et récepteurs hautes performances, des modulateurs-démodulateurs robustes, des protocoles de communication sécurisés, des processeurs puissants, des mémoires résistantes aux radiations et des logiciels de communication optimisés, pour fonctionner dans des environnements extrêmes (vide spatial, fortes radiations, températures extrêmes). Cette robustesse est essentielle pour surmonter les défis spécifiques à l'environnement spatial, tels que les délais de transmission, les ressources énergétiques limitées et le choix des matériaux adaptés.

### I.3.2 Architecture d'un système embarqué de télécommunication

L'architecture d'un système embarqué repose sur une combinaison de matériel (hardware) et de logiciel (software), dont la complexité varie selon l'application. La figure I.7 schématise cette architecture.



**Figure I.7:** Architecture de base d'un système embarqué et ses interfaces externes [33].

Elle comprend généralement les éléments fondamentaux suivants [34, 35] :

➤ L'unité Centrale de Traitement (CPU) est le cœur de calcul, généralement un microprocesseur ou un microcontrôleur dédié. Il exécute le système d'exploitation pour gérer le multitâche et les interruptions.

➤ Le système d'exploitation peut se présenter sous différentes formes selon les besoins du système embarqué : un système d'exploitation temps réel pour les applications complexes nécessitant gestion multitâche, ou un firmware minimaliste fonctionnant en boucle pour des systèmes critiques.

➤ La mémoire embarquée combine typiquement une ROM pour stocker le code logiciel, une RAM pour l'exécution des programmes, et souvent une mémoire flash pour le stockage persistant des données.

➤ Les capteurs analogiques, comme ceux mesurant la température, doivent être connectés à un convertisseur analogique-numérique (CAN) pour transformer leurs signaux en données exploitables par le système numérique. À l'inverse, les actionneurs tels que les moteurs ont souvent besoin d'un convertisseur numérique-analogique (CNA).

➤ Les Circuits Intégrés Spécifiques à une Application (ASIC, pour Application-Specific Integrated Circuit) sont des circuits électroniques intégrés conçus pour exécuter une tâche spécifique de manière optimisée, offrant des gains exceptionnels en performance et en efficacité énergétique, particulièrement adaptés à des applications comme le chiffrement AES(Advanced Encryption Standard).

➤ Les ports de diagnostic constituent un élément essentiel pour le débogage matériel des systèmes embarqués. Quant aux interfaces homme-machine (IHM), elles répondent aux besoins spécifiques de l'application en facilitant la reconfiguration du système et le suivi de son comportement. Ces fonctionnalités sont souvent complétées par des systèmes auxiliaires assurant des opérations critiques, telles que la gestion des pannes ou la protection des données.

Le système fonctionne selon trois étapes principales. Tout d'abord, lors de l'acquisition, des signaux externes sont captés à l'aide de capteurs, puis convertis en données numériques. Ensuite, le traitement est effectué par la CPU, qui exécute divers algorithmes (logique métier, filtrage, etc.), parfois avec l'assistance d'accélérateurs matériels comme des ASIC. Enfin, la sortie peut prendre plusieurs formes : une commande envoyée à un actionneur (par exemple un moteur), une transmission vers un réseau (via un module LTE, par exemple), ou encore un affichage ou un enregistrement local (si le système dispose d'une interface homme-machine) [36].

### **I.3.2.1 Composants matériels**

Un système embarqué de télécommunication repose sur plusieurs fonctions critiques pour son fonctionnement, telles que le traitement (codage, modulation, filtrage), la

transmission, l'émission, la réception des signaux, le contrôle en temps réel et le stockage de données. Ces fonctions sont assurées par des composants matériels souvent intégrés sur une carte électronique [37]. Ces composants ont un rôle spécifique, variant selon l'application [38, 39] :

- ❖ Pour le traitement des signaux, les microprocesseurs exploitent des architectures silicium complexes où des milliards de transistors, organisés en portes logiques, effectuent des opérations binaires à haute vitesse. Les filtres RF et les amplificateurs conditionnent et traitent les signaux haute fréquence avec une grande précision.

- ❖ Pour l'émission et la réception des signaux, les émetteurs dans le domaine optique, comme les diodes laser, exploitent des matériaux à gap direct (GaAs, InP) organisés en jonctions PN polarisées en direct, permettant une émission stimulée de lumière cohérente indispensable aux transmissions par fibre optique. À l'autre extrémité du lien optique, les photodiodes assurent la conversion du signal lumineux en courant électrique grâce à l'absorption photonique dans des semi-conducteurs spécifiques (Ge, Si, InGaAs) pour convertir la lumière en signal électrique. Les antennes miniaturisées modernes dans le domaine des radiofréquences, s'intègrent directement aux circuits électroniques grâce à des substrats en arséniure de gallium (GaAs) ou en nitrure de gallium (GaN). Ces matériaux sont particulièrement adaptés aux applications haute fréquence et haute puissance, telles que les radars et les infrastructures mobiles.

- ❖ Pour stocker les informations des systèmes IoT, des communications cellulaires et spatiales en se basant sur la charge électrique fondamentale de l'électron en utilisant le système binaire de bit 0 et bit 1 . Généralement, une basse tension ou un faible courant représente le bit 0, tandis qu'une haute tension ou un courant élevé représente le bit 1. Un seul bit (0 ou 1) nécessite une cellule mémoire composée d'un transistor et d'un condensateur dans une mémoire .

### **I.3.2.2 Composants électroniques**

Les opérations de traitement, de transmission, d'émission, de réception ou de stockage sont réalisées par des composants électroniques, qui jouent un rôle central au sein du système. Un composant électronique est un élément de base utilisé dans la conception et la fabrication des circuits électroniques. Il peut être passif, ne nécessitant pas d'alimentation externe, comme les résistances ou les condensateurs, ou actif, nécessitant une source d'énergie pour fonctionner, comme les transistors ou les diodes. L'évolution technologique entraîne une augmentation exponentielle des données ainsi que des composants matériels intégrant

toujours plus d'éléments électroniques. Cette tendance repose principalement sur leur miniaturisation qui améliore l'efficacité, la rapidité, les performances de transmission et la capacité de stockage des dispositifs. Cependant, comme nous l'avons vu, la plupart des composants électroniques actuels reposent majoritairement sur des matériaux semi-conducteurs, qui approchent aujourd'hui des limites que nous présenterons par la suite [40].

### **I.3.2.3 Limite de composant électronique**

Depuis le milieu du XXe siècle, l'industrie électronique basée sur les semi-conducteurs a suivi la célèbre loi de Moore, selon laquelle le nombre de transistors par pouce carré augmente de manière exponentielle. Cependant, cette tendance est sur le point d'atteindre une limite, lorsque les unités de calcul entreront dans l'échelle nanométrique. Les composants électroniques à base de semi-conducteurs approchent aujourd'hui des limites physiques et technologiques critiques, notamment en termes de miniaturisation, de dissipation thermique et d'efficacité énergétique. L'un des principaux problèmes qui entravent la miniaturisation accrue des dispositifs est l'effet tunnel des électrons. Lorsque la longueur de la grille est réduite à environ 3 nm, comme le prévoit la loi de Moore, un courant de fuite important peut apparaître entre la source et le drain. Un autre défi est l'augmentation de la densité de puissance dans les circuits, ce qui entraîne une élévation constante de la température de fonctionnement. Cet effet de chauffage a des conséquences graves sur la fiabilité et la contrôlabilité des transistors en réduction [41].

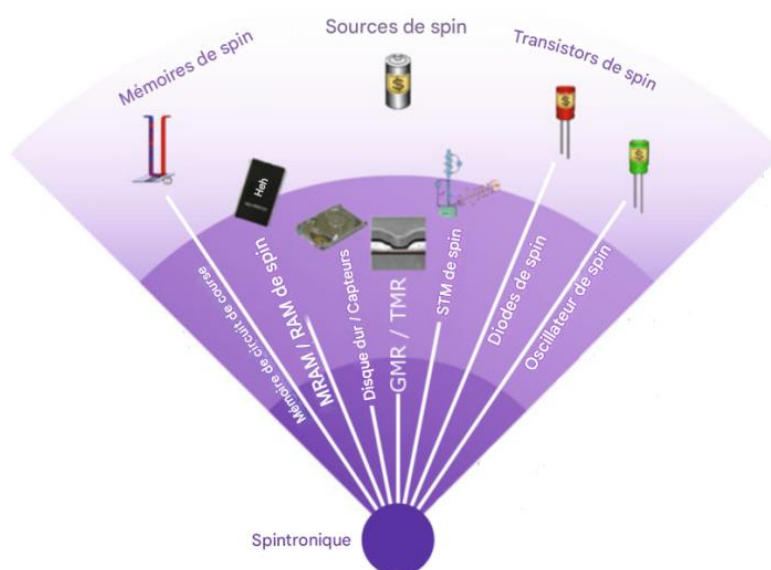
Concevoir de nouveaux transistors et circuits électroniques capables de dépasser ces limites physiques constitue aujourd'hui l'un des défis majeurs de l'industrie informatique moderne. Face à ces limitations, les recherches actuelles ciblent principalement des matériaux aux propriétés électroniques prometteuses pour le développement des futures générations de technologies électroniques.

### **I.3.2.4 Nouvelle génération de composants électroniques**

Face aux contraintes croissantes des composants électroniques classiques, en particulier leurs limites physiques et leurs besoins énergétiques, le secteur se tourne vers des solutions innovantes. Deux approches prometteuses émergent : la spintronique [42], qui exploite le spin des électrons, et les matériaux thermoélectriques [43], capables de convertir la chaleur en électricité. Ces technologies pourraient répondre aux exigences futures en matière de performance et d'efficacité énergétique. Contrairement à l'électronique conventionnelle qui repose exclusivement sur le mouvement et la manipulation de la charge électrique, la

spintronique (contraction de "spin electronics") offre des possibilités radicalement nouvelles en utilisant l'orientation du spin (up  $\uparrow$  ou down  $\downarrow$ ) comme degré de liberté supplémentaire pour encoder et traiter l'information. Cette approche duale permet de surmonter plusieurs limitations d'électronique.

La figure I.8 illustre les composants clés de la spintronique, tels que le spin mémoires, spin diodes, spin transistors et spin oscillateurs, jouent un rôle clé dans les technologies modernes en exploitant le spin des électrons pour des performances supérieures [44].



**Figure I.8:** Développement de composants exploitant le spin électronique [45].

Depuis la découverte de l'effet de magnétorésistance géante (GMR) dans les multicouches métalliques [46], la spintronique a eu un impact considérable sur l'industrie du stockage de masse de données. Les mémoires MRAM (Magnetic RAM) [47], qui s'appuient sur les propriétés de spin, en constituent une illustration parlante : leur adoption dans les Smartphones permettrait d'améliorer significativement la vitesse de traitement, tandis que leur intégration dans les satellites renforcerait leur durabilité face aux conditions spatiales extrêmes.

Par ailleurs, les diodes de spin permettent un contrôle précis du courant polarisé en spin, ce qui les rend utiles dans les circuits logiques et les capteurs. Les transistors de spin, plus efficaces que les transistors classiques, améliorent à la fois la vitesse et la miniaturisation

des processeurs. Enfin, les oscillateurs de spin génèrent des signaux haute fréquence, essentiels pour les télécommunications [48].

Les matériaux thermoélectriques constituent aussi une technologie clé pour l'électronique nouvelle génération, leur capacité à transformer directement la chaleur perdue en électricité (via l'effet Seebeck) et à refroidir activement les composants (effet Peltier) révolutionne à la fois la gestion thermique et l'alimentation autonome des systèmes embarqués, en particulier dans le domaine des télécommunications [49].

L'avancée des technologies émergentes repose sur la découverte de nouveaux matériaux, prédits théoriquement puis validés expérimentalement. Parmi ces matériaux, les ferromagnétiques demi-métalliques (DMFs) se distinguent par une propriété électronique remarquable : une polarisation complète (100 %). Bien que de nombreux DMFs aient été proposés théoriquement, les alliages de Heusler constituent des candidats prometteurs pour des applications en spintronique et seront détaillés dans le chapitre suivant.

## **I.4 Conclusion**

Les infrastructures fondamentales des TIC, notamment les réseaux cellulaires, l'Internet des objets (IoT) et les systèmes de communication spatiale, connaissent une transformation profonde directement corrélée aux composants électroniques avancés, tels que les composants d'électronique de spin. Ces composants, qui exploitent les propriétés physiques du spin électronique, constituent une technologie de rupture dont les caractéristiques uniques permettent d'envisager une refonte des architectures de communication actuelles.

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'importance de la relation entre les systèmes embarqués de télécommunication et les composants électroniques avancés. Cependant, ces avancées restent tributaires de la recherche de nouveaux matériaux capables de répondre aux exigences techniques de ces applications. Dans le chapitre suivant, nous détaillerons ces matériaux, notamment les alliages de Heusler qui, par leur structure cristalline unique et leurs propriétés remarquables, constituent des candidats idéaux pour repousser les limites des composants électroniques actuels.

## I.5 Références bibliothèques

- [1] Jones, P., Wynn, M. G., Hillier, D., & Comfort, D. The sustainable development goals and information and communication technologies. *Indonesian Journal of Sustainability Accounting and Management*, 1(1), 1-15(2017). <https://doi.org/10.28992/ijsam.v1i1.22>
- [2] Henzinger, T. A., & Sifakis, J. The embedded systems design challenge. In *International Symposium on Formal Methods* (pp. 1-15). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg (2006). DOI: [https://doi.org/10.1007/11813040\\_1](https://doi.org/10.1007/11813040_1)
- [3] Marwedel, P. Embedded system design: embedded systems foundations of cyber-physical systems, and the internet of things (p. 433). Springer Nature (2021). DOI <https://doi.org/10.1007/978-3-030-60910-8>
- [4] Edward A. Lee and Sanjit A. Seshia, *Introduction to Embedded Systems, A Cyber-Physical Systems Approach, Second Edition*, MIT Press, ISBN 978-0-262-53381-2(2017).
- [5] <https://www.parlezvoustech.com/systemes-embarques-guide-debutants/>
- [6] Grier, D.A. Digital Apollo: Human and Machine in Spaceflight. *IEEE Annals of the History of Computing* 1(4), 104-105(2008). <https://doi.org/10.7551/mitpress/7734.001.0001>
- [7] Hall, E. C. *Journey to the moon: the history of the Apollo guidance computer*. American Institute of Aeronautics and Astronautics(1996). <https://doi.org/10.2514/4.868023>
- [8] Donald Mac Kenzie, *Inventing Accuracy: A Historical Sociology of Nuclear Missile Guidance*, The MIT Press, Cambridge, MA. *Bulletin of Science, Technology & Society*, 13(3), 160 (1993). <https://doi.org/10.1177/027046769301300323>
- [9] Ring, D. H. Mobile telephony-wide area coverage. Bell Technical Laboratories technical memoranda(1947).
- [10] Wang, J., Liu, J., & Kato, N. Networking and communications in autonomous driving: A survey. *IEEE Communications Surveys & Tutorials*, 21(2), 1243-1274(2018). doi: 10.1109/COMST.2018.2888904.

- [11] Raj, T., Mishra, R., Kumar, P., & Kapoor, A. (2023). Advances in MIMO antenna design for 5G: A comprehensive review. *Sensors*, 23(14), 6329(2023). <https://doi.org/10.3390/s23146329>
- [12] Cooper, M., Dronsuth, R. W., Leitich, A. J., Lynk, J. C. N., Mikulski, J. J., Mitchell, J. F., & Sangster, J. H. Radio telephone system Motorola Solutions Inc U.S. Patent No. 3,906,166. Washington, (1975).
- [13] Mouly, M., & Pautet, M. B. The GSM system for mobile communications. Telecom publishing (1992).
- [14] Smith, C., & Collins, D. 3G wireless networks. McGraw-Hill, Inc. USA (2001).
- [15] Seddigh, N., Nandy, B., Makkar, R., & Beaumont, J. F. . Security advances and challenges in 4G wireless networks. Eighth International Conference on Privacy, Security and Trust (pp. 62-71). IEEE Canada,(2010). doi: 10.1109/PST.2010.5593244.
- [16] <https://www.mpt.gov.dz/lancement-dune-session-de-formation-sur-la-technologie-5g-au-profit-des-journalistes/>
- [17] Mobile & Wireless Forum (MWF).. Tout savoir à propos de la 5G et des CEM: 5G et EMF Explained (Brochure). EMF Explained Series. (2020) <https://www.emfexplained.info/?ID=25916>
- [18] Prasad, K. S. V., Hossain, E., & Bhargava, V. K. "Energy Efficiency in Massive MIMO-Based 5G Networks: Opportunities and Challenges," in *IEEE Wireless Communications*, vol. 24, no. 3, pp. 86-94, (2017), doi: 10.1109/MWC.2016.1500374WC.
- [19] Lv, Z., & Kumar, N. Software defined solutions for sensors in 6G/IoE. *Computer Communications*, 153, 42-47(2020). <https://doi.org/10.1016/j.comcom.2020.01.060>
- [20] Elayan H, Amin O, Shubair RM, Alouini M-S, "Terahertz communication: The opportunities of wireless technology beyond 5G". *International Conference on Advanced Communication Technologies and Networking (CommNet)* (2018). <http://dx.doi.org/10.1109/commnet.2018.8360286>
- [21] Chataut, R., & Akl, R. Massive MIMO systems for 5G and beyond networks—overview, recent trends, challenges, and future research direction. *Sensors*, 20(10), 2753(2020). <https://doi.org/10.3390/s20102753>

- [23] Akyildiz, I. F., Kak, A., & Nie, S. 6G and beyond: The future of wireless communications systems. *IEEE access*, 8, 133995-134030 (2020). 10.1109/ACCESS.2020.3010896.
- [24] Madakam, S., Ramaswamy, R., & Tripathi, S. Internet of Things (IoT): A literature review. *Journal of computer and communications*, 3(5), 164-173, (2015). doi: 10.4236/jcc.2015.35021.
- [25] Sector, S, & ITU, O. Series y: Global information infrastructure, internet protocol aspects and next-generation networks next generation networks–frameworks and functional architecture models. International Telecommunication Union, Geneva, Switzerland, Recommendation ITU-T Y, 2060(2012).
- [26] Haras, M., & Skotnicki, T.. Thermoelectricity for IoT–A review. *Nano energy*, 54, 461-476 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.10.013>.
- [27] Ferretti, S. Space capacity building in the XXI century. In *Space Capacity Building in the XXI Century* (pp.1-19). Cham: Springer International Publishing (2020). <https://doi.org/10.1007/978-3-030-21938-3>
- [28]Rosholt, R.L. An administrative history of NASA, 1958-1963 (No. NASA-SP-4101) (1966).
- [29]Rose, T. S., Rowen, D. W., LaLumondiere, S. D., Werner, N. I., Linares, R., Faler, A. C., & Janson, S. W. Optical communications downlink from a low-earth orbiting 1.5 U CubeSat. *Optics express*, 27(17), 24382-24392 (2019). <https://doi.org/10.1364/OE.27.024382>
- [30]Younus, O.I.; Riaz, A.; Binns,R.; Scullion, E.; Wicks, R.; Vernon, J.;Graham, C.; Bramall, D.; Schmoll, J.;Bourgenot, C. Overview ofSpace-Based Laser Communication Missions and Payloads: Insights from the Autonomous Laser Inter-Satellite Gigabit Network (ALIGN). *Aerospace*, 11, 907(2024). <https://doi.org/10.3390/aerospace11110907>
- [31]International Telecommunication Union. (2002). *Manuel des télécommunications par satellite (SFS) (3ème édition.)* (2002). <https://www.itu.int/pub/R-HDB-42>
- [32]Lyras, N.K.; Efrem, C.N.; Kourogiorgas, C.I.; Panagopoulos, A.D.; Arapoglou, P.D. Optimizing the Ground Network of Optical MEO Satellite Communication Systems. *IEEE Syst. J.*, 14(3), 3968–3976( 2020). doi: 10.1109/JSYST.2019.2945838.

- [33] Labrosse, J. J. *Embedded software: know it all*. Newnes(2007).
- [34] Noergaard, T. *Embedded systems architecture - a comprehensive guide for engineers and programmers* (2005).
- [35] Nitsch, C., Weiss, K., Steckstor, T., & Rosenstiel, W. Embedded system architecture design based on real-time emulation. In *Proceedings 11th International Workshop on Rapid System Prototyping. RSP 2000. Shortening the Path from Specification to Prototype* (pp. 228-233) (2000). IEEE.doi: 10.1109/IWRSP.2000.855241.
- [36] Iniewski, K. *Embedded Systems: Hardware, Design and Implementation*. John Wiley & Sons(2012).DOI:10.1002/9781118468654
- [37] Rabaey, J. M., Chandrakasan, A. P., & Nikoli, B. (2003). *Digital integrated circuits.A design perspective*. Beijing: Pearson Education.
- [38] Zhang, P. *Advanced industrial control technology*,. Elsevier Inc. (2010). DOI <https://doi.org/10.1016/C2009-0-20337-0>
- [39] Waser, R. *Nanoelectronics and information technology: advanced electronic materials and novel devices*. John Wiley & Sons, Inc., USA(2003).
- [40] Yakout, S.M. Spintronics: Future Technology for New Data Storage and Communication Devices. *J Supercond Nov Magn* 33, 2557–2580 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10948-020-05545-8>
- [41] Liu, Wenqing, Wong, Ping Kwan Johnny and Xu, Yongbing [orcid.org/0000-0002-7823-0725](https://orcid.org/0000-0002-7823-0725) Hybrid spintronic materials:Growth, structure and properties. *Progress in Materials Science*. pp. 27-105. ISSN 0079-6425 (2018).<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.08.001>
- [42] Lu, J.W., Chen, E., Kabir, M., Stan, M.R., Wolf, S.A.: Spintronics technology: past, present and future. *Int. Mater. Rev.* 61, 456–472(2016) <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1204097>
- [43] Nolas, G. S., Sharp, J. & Goldsmid, H. J. *Thermoelectrics: Basic Principles andNew Materials Developments* Springer (2001).DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04569-5>
- [44] Hirohata, A., Yamada, K., Nakatani, Y., Prejbeanu, I. L., Diény, B., Pirro, P., & Hillebrands, B. Review on spintronics: Principles and device applications. *Journal of*

Magnetism and Magnetic Materials, 509, (2020).  
166711.<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166711>.

[45] Hirohata, A., Sagar, J., Fleet, L.R., Parkin, S.S.P. Heusler Alloy Films for Spintronic Devices. In: Felser, C., Hirohata, A. (eds) Heusler Alloys. Springer Series in Materials Science, vol 222. Springer, Cham (2016). [https://doi.org/10.1007/978-3-319-21449-8\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-319-21449-8_9)

[46] Park, S. S. P. Giant magnetoresistance in magnetic nanostructures. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1995, 357-388(1995).

[47] De Boeck, J., & Borghs, G. Magnetoelectronics. *Physics World*, 12(4), 27(1999). DOI 10.1088/2058-7058/12/4/22

[48] Houssameddine, D., Ebels, U., Delaët, B., Rodmacq, B., Firastrau, I., Ponthenier, F., & Dieny, B. Spin-torque oscillator using a perpendicular polarizer and a planar free layer. *Nature materials*, 6(6), 447-453(2007). <https://doi.org/10.1038/nmat1905>

[49] Bauer, G. E., Saitoh, E., & Van Wees, B. J.. Spin caloritronics. *Nature materials*, 11(5), 391-399(2012). <https://doi.org/10.1038/nmat3301>

---

# **Chapitre II**

## **Notions générales sur les Heuslers et aperçu global de la DFT**

---

## II.1 Introduction

De nos jours, la recherche de nouveaux matériaux revêt une importance cruciale pour répondre aux exigences croissantes des systèmes embarqués de télécommunication, où les contraintes de miniaturisation, d'efficacité énergétique et de performance sont primordiales. Face à ces enjeux, la spintronique émerge comme une technologie clé, motivant l'exploration de matériaux innovants qui a conduit à la naissance d'une nouvelle classe de composés nommés les composés Heuslers. Il y a environ 40 ans, ces composés se sont révélés être des matériaux de choix pour de nombreuses applications grâce à leurs propriétés électroniques, magnétiques et structurales exceptionnelles.

Récemment, les composés Heusler quaternaires de type  $d^0$  ont émergé comme des candidats particulièrement prometteurs. Alliant une demi-métallicité robuste, ils simplifient l'intégration dans les dispositifs spintroniques. Leur faible conductivité thermique, couplée à un bon rendement thermoélectrique, ouvre la voie à des applications innovantes dans les domaines de la conversion d'énergie et du refroidissement à faible empreinte environnementale, grâce à leur composition à base d'éléments abondants et non toxiques.

Pour mieux éclairer la complexité de ces matériaux et comprendre leurs propriétés physiques de façon approfondie, des outils théoriques puissants sont nécessaires. Parmi eux, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'une des méthodes de modélisation théorique les plus utilisées. Nous avons décrit la méthode de premier principe (ab-initio), telle que la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) à potentiel total, en présentant leur définition et leur principe brièvement, ainsi que l'implémentation par le code Wien2k.

Ce chapitre explore le rôle clé des alliages Heusler dans le développement de la spintronique et des dispositifs thermoélectriques, en mettant en évidence l'optimisation de leurs propriétés utilisant la théorie de DFT, méthode FP-LAPW et le code Wien2k.

## II.2 Généralités sur les Alliages Heusler

L'histoire de l'une des classes de matériaux les plus fascinantes commence en 1903, lorsqu'un chimiste allemand Fritz Heusler découvre un composé intermétallique ferromagnétique très intéressant ( $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ ), bien qu'aucun de ses éléments constitutifs ne soit magnétique individuellement [1, 2]. Récemment, ces composés présentent des propriétés

électroniques ajustables et une structure cristalline modulable, leur permettant d'adopter un comportement de semi-conducteur, supraconducteur ou demi-métal, essentiel pour les technologies actuelles. Les composés Heusler, découverts et nommés d'après Fritz Heusler en 1903 [1], présentent des propriétés uniques et polyvalentes puisqu'ils permettent d'obtenir des matériaux ferromagnétiques à partir de constituants non magnétiques, comme le premier prototype  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ . Ces matériaux ont attiré l'intérêt de la communauté scientifique en raison de leur immense potentiel technologique, manifestant une diversité remarquable de phénomènes magnétiques : magnétisme itinérant, magnétisme localisé, antiferromagnétisme [3], ferrimagnétisme [4], paramagnétisme de Pauli [5], comportement de fermions lourds [6], demi-métallicité [7], comportement semi-conducteur de verre de spin [8], effet magnétocalorique [9], propriétés magnéto-optiques [10], supraconductivité [11] et thermoélectricité [12]. Cette extraordinaire variété de propriétés magnétiques rend les alliages Heusler particulièrement prometteurs pour des applications en spintronique, bien que leur plein potentiel reste encore à exploiter. Leur développement pourrait notamment révolutionner les technologies de stockage magnétique à haute densité.

## II.2.1 Nomenclature des alliages Heuslers

Les alliages d'Heusler sont des composés ternaires qui se divisent en deux grandes familles : les demi-heuslers « Half-Heusler », dont la formule générale est XYZ, et les Heusler complets « Full-Heusler », dont la formule générale s'écrit  $\text{X}_2\text{YZ}$ .

### II.2.1.1 Alliages demi-Heuslers

Les alliages demi-Heusler, de formule générale XYZ, présentent une structure électronique particulière combinant des liaisons covalentes et ioniques. Cette famille a été marquée par la découverte de l'alliage NiMnSb par Groot et al. en 1983 [13, 14] ; ils se caractérisent par des atomes X et Y à caractère cationique marqué, tandis que Z joue un rôle anionique. Cette dualité chimique est à l'origine de leurs propriétés uniques.

L'ordre des éléments dans la nomenclature de ces composés n'obéit pas à des règles alphabétiques ou aléatoires mais reflète systématiquement leur électronégativité ; les formules chimiques placent généralement l'élément le plus électropositif en début, il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares. À l'inverse, l'élément le plus électronégatif se place en fin de formule et appartient généralement à un groupe principal de la seconde moitié du tableau périodique, comme le montrent les composés LiAlSi, ZrNiSn et LuAuSn [15, 16].

### II.2.1.2 Alliages Full-Heuslers

Historiquement, les composés full-Heusler sont les premiers alliages Heusler à avoir été synthétisés [17, 18]. Ils commencent à attirer l'attention des physiciens grâce à des calculs prédisant la demi-métallicité de nombreux membres de la dite sous-famille [19-22].

Les composés Heusler complets (ou Full-Heusler) possèdent une formule chimique de type  $X_2YZ$ , où X et Y sont des métaux de transition, et Z est un élément des groupes III, IV ou V du tableau périodique, comme le présente la figure II.1. Dans certains cas, l'élément Y peut être remplacé par une terre rare ou un métal alcalino-terreux. L'ordre de ces éléments dans la formule n'est pas arbitraire, il suit généralement le degré d'électropositivité, avec l'élément le plus électropositif placé en première position. Par exemple, dans  $LiCu_2Sb$  et  $YPd_2Sb$  [22], l'élément le plus électropositif (Li ou Y) est placé en première position.

Certaines limitations des alliages Heusler ternaires  $X_2YZ$  liées au désordre cristallin et à la réduction de la polarisation de spin ont conduit à explorer des composés quaternaires de type  $XX'YZ$  dans lesquels l'atome X de la structure  $X_2YZ$  est remplacé par un atome X'.

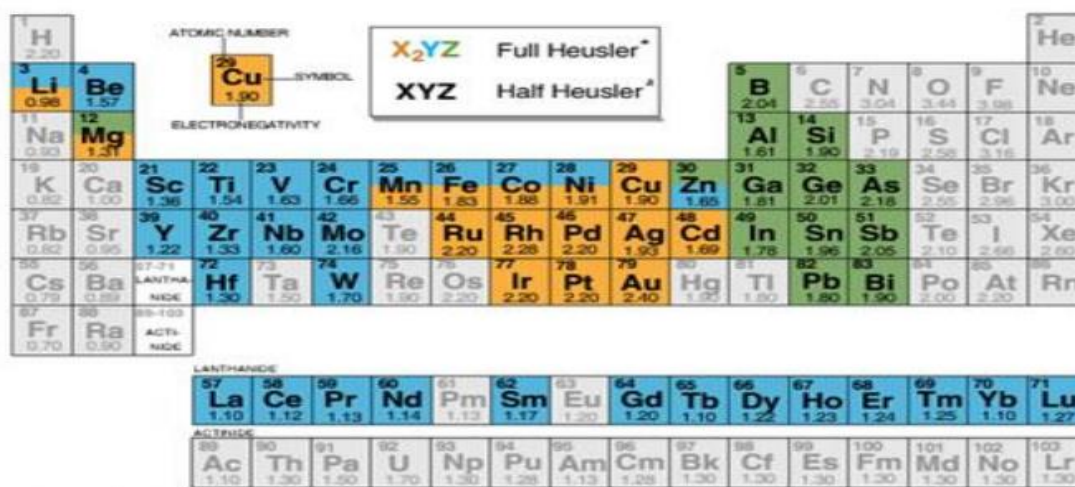


Figure II.1: Principales configurations de formation des alliages de Heusler.

## II.2.2 Classification et structure cristalline des alliages d'Heuslers

Les alliages de Heusler se divisent en deux grandes catégories selon leur organisation atomique : les structures cristallines ordonnées et les structures désordonnées. Cette classification repose essentiellement sur la disposition des atomes dans la maille cristalline. Les propriétés de ces alliages sont extrêmement sensibles à l'ordre atomique : de légères

perturbations dans la distribution des atomes peuvent en effet modifier significativement leurs propriétés électroniques, magnétiques et de transport [23, 24].

Les atomes de ces alliages adoptent un arrangement parfaitement ordonné selon des structures cristallines spécifiques : la structure  $C1_b$  ou  $L2_1$  pour les demi-Heuslers et la structure de type Y pour les full-Heuslers. En revanche, dans le cas des structures désordonnées, plusieurs configurations peuvent se présenter, notamment les types A2, B2,  $DO_3$  et B32.

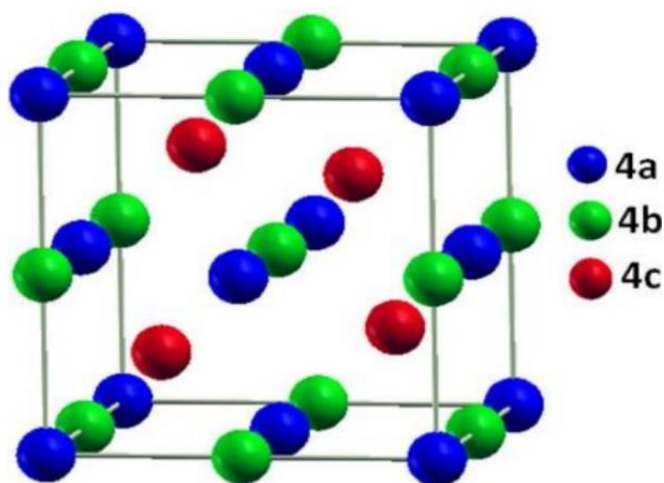
### II.2.2.1 Structure cristalline

Les alliages Heusler sont regroupés en deux familles selon leur composition chimique:

- ✓ La première famille des demi-Heuslers adopte une composition (1:1:1) et se caractérise par la formule générale XYZ. La seconde famille est celle des Full-Heuslers caractérisée par une stœchiométrie (2:1:1).
- ✓ La deuxième famille est celle des Full-Heuslers caractérisée par une stœchiométrie (2:1:1), les composés de cette famille ont une formule chimique de type  $X_2YZ$ , où X et Y sont généralement des métaux de transition : X correspond souvent à Cu, Ni ou Co tandis que Y fréquemment associé à Mn ou Fe, et Z est le plus souvent un élément sp.

#### II.2.2.1.1 Structure $C1_b$

Les alliages demi-Heusler de composition XYZ adoptent une structure cubique non Centro-symétrique de type  $C1_b$ , appartenant au groupe d'espace F-43m (n°216). La structure  $C1_b$  est dérivée de celle d'une structure tétraédrique de type sphalérite (ZnS) par le remplissage partiel des sites octaédriques du réseau, l'insertion d'atomes supplémentaires modifie la symétrie cristalline (voir la figure (II.2)).



**Figure II.2:** Structure cristalline ( $C1_b$ ) d'un half-Heusler [25].

Ce type de structure est constitué par 4 sous-réseaux: de trois sous-réseaux sont occupés et d'un sous-réseau interpénétré vacant de la structure cubique à face centrée (CFC), associé respectivement aux atomes X, Y et Z. Chaque sous-réseau est occupé par les atomes X, Y ou Z [25], selon les positions de Wyckoff suivantes : 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4). Les variantes  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  correspondent à trois agencements atomiques non équivalents de la structure  $C1_b$  qui sont présentées dans le tableau II.1.

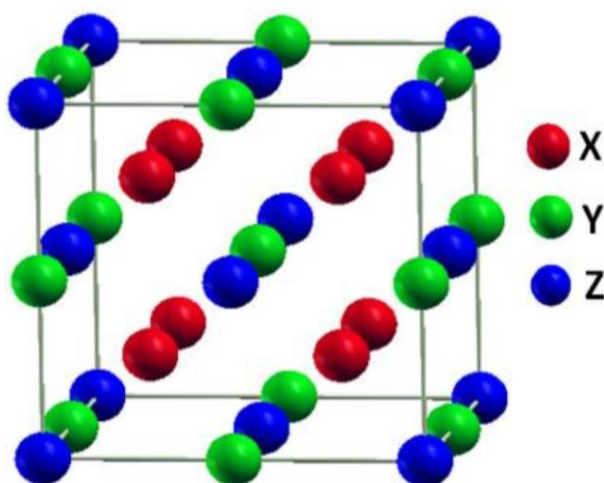
**Tableau II.1:** Différents possibilités d'occupations des sites non-équivalents dans la structure demi-Heusler  $C1_b$ [26].

	4a (0,0,0)	4c (1/4,1/4,1/4)	4b (1/2,1/2,1/2)
1 <sup>ère</sup> arrangement	X	Z	Y
2 <sup>ème</sup> arrangement	Z	Y	X
3 <sup>ème</sup> arrangement	Y	X	Y

### II.2.2.1.2 Structure $L2_1$ ( $Cu_2MnAl$ )

Cette structure cristalline est constituée de quatre mailles cubiques à faces centrées (CFC), avec une distribution atomique spécifique : deux mailles sont intégralement occupées par l'atome X, tandis que les deux mailles restantes sont respectivement dédiées aux atomes Y et Z. L'arrangement structural global est décrit par le groupe d'espace  $Fm-3m$  (n° 225) souvent appelée "Full-Heusler", qui possède une formule générale  $X_2YZ$  et une stœchiométrie (2:1:1).

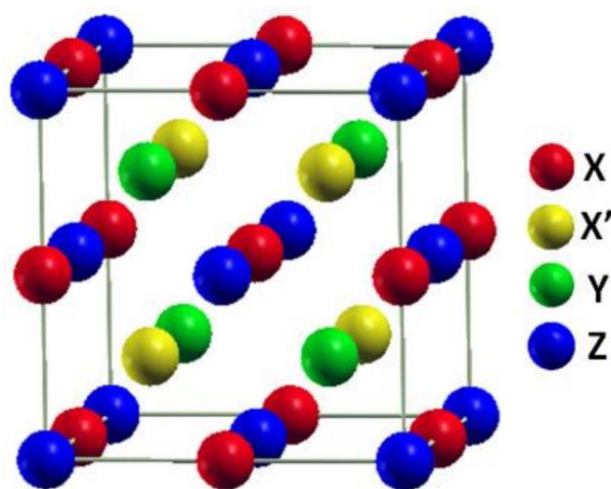
Ces composés cristallisent avec une structure de type  $L2_1$ , de prototype  $Cu_2MnAl$  [27-29], où les atomes X occupent deux sous-réseaux CFC tandis qu'Y et Z se répartissent respectivement sur les deux autres sous-réseaux (Voir la figure II.3).



**Figure II.3:** Structure cristalline type  $L2_1$  d'un full Heusler ternaire [25].

Dans la structure de type  $L2_1$ , les atomes X occupent les sites  $8c$  ( $1/4, 1/4, 1/4$ ), tandis que les atomes Y et Z se positionnent respectivement sur les sites  $4a$  ( $0, 0, 0$ ) et  $4b$  ( $1/2, 1/2, 1/2$ ).

Si on remplace le deuxième X par un autre atome X' dans les alliages  $X_2YZ$ , ce remplacement donne la naissance à une autre famille d'alliages de Heusler incluant les composés quaternaires, qui contiennent quatre atomes chimiquement différents. Ces atomes sont représentés par les éléments X et X', situés respectivement aux positions  $4a$  et  $4d$ , l'élément Y occupant le site  $4b$  et l'élément Z le site  $4c$ . Cette structure correspond au prototype  $LiMgPdSn$ , comme illustre la figure II.4, cristallise dans le groupe d'espace cubique  $F-43m$  (n° 216).



**Figure II.4 :** Structure de l'alliage Heusler quaternaire ( $LiMgPdSn$ ) [25].

Trois configurations atomiques distinctes sont possibles pour cette structure de type Y, Trois variantes [30-33] de la structure  $LiMgPdSn$  sont possibles: à savoir le type Y-(I), le type Y-(II) et le type Y-(III), comme le montre le tableau II.2.

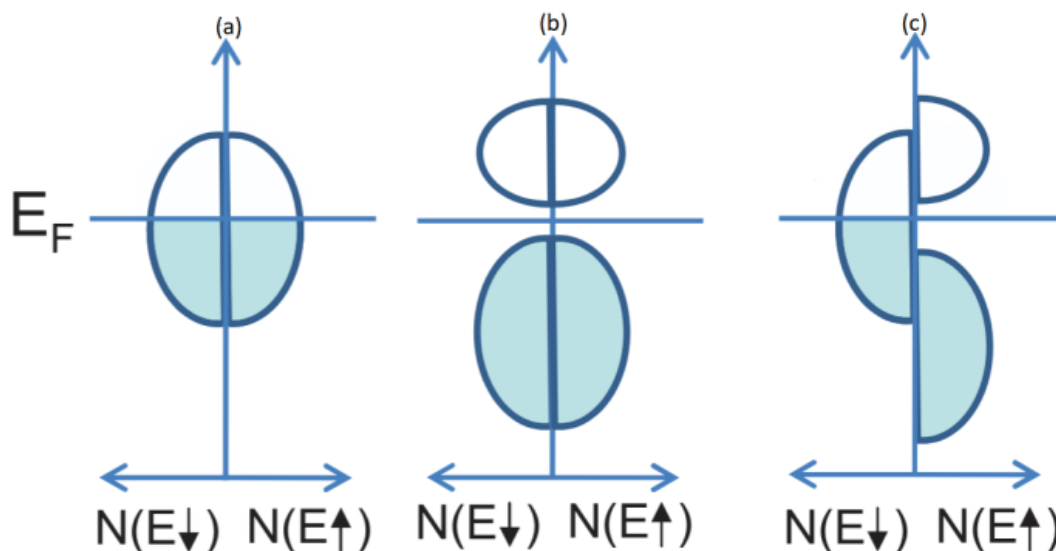
**Tableau II.2:** Trois configurations possibles pour les alliages Heuslers quaternaires  $XX'YZ$ .

	<b>4a(0,0,0)</b>	<b>4c(1/4,1/4,1/4)</b>	<b>4b(1/2,1/2,1/2)</b>	<b>4d(3/4,3/4,3/4)</b>
<b>Y-type(I)</b>	Z	X'	Y	X
<b>Y-type(II)</b>	Z	Y	X'	X
<b>Y-type(III)</b>	X'	Z	Y	X

Les alliages Heusler quaternaires  $d^0$ , exempts de métaux de transition, sont des matériaux structurés comme les Heuslers classiques mais composés uniquement d'éléments p-blocs sans électrons d.

### II.2.3. Types de matériaux des alliages heuslers

Les alliages Heusler peuvent être métalliques, isolants, semi-conducteurs ou demi-métalliques. La figure II.5 illustre schématiquement la densité d'états ( $N(E)$ ) pour les sous-bandes de spin up ( $\uparrow$ ) et spin down ( $\downarrow$ ) dans différents matériaux : métallique, isolant, semi-conducteur et demi-métallique.



**Figure II.5 :** Schémas représentant la densité d'états pour les sous-bandes de spin up et spin down dans différents types de matériaux : un métal (a), isolants ou semi-conducteurs selon bande interdite (b) et un composé ferromagnétique demi-métallique (c) [34].

Dans un métal (a), les deux sous-bandes sont partiellement occupées au niveau de Fermi, ce qui confère une conductivité électrique. À l'inverse, les isolants ou semi-conducteurs (b) présentent une bande interdite entre leurs sous-bandes de spin, large pour les isolants et étroite pour les semi-conducteurs. D'autre part, les matériaux qui sont métalliques pour une sous-bande ( $N(E_{\uparrow})$ ) tandis que l'autre ( $N(E_{\downarrow})$ ) présente une bande interdite à ce niveau, justifiant ainsi leur caractère 'demi-métallique'.

#### II.2.3.1 Métaux

Certains composés Heusler présentent un comportement métallique, avec une densité d'états élevée au niveau de Fermi qui favorise le transport de charge. Un exemple typique est  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , un alliage Heusler métallique classique où les fortes interactions magnétiques du manganèse (Mn) en font un matériau intéressant pour les capteurs magnétiques et les études fondamentales en magnétisme.

### II.2.3.2 Isolants

Certains alliages d'Heusler adoptent un caractère isolant avec un gap électronique large, d'environ 6 eV, où les électrons ne peuvent pas circuler d'une bande de valence à la bande de conduction.

### II.2.3.3 Semi-conducteurs

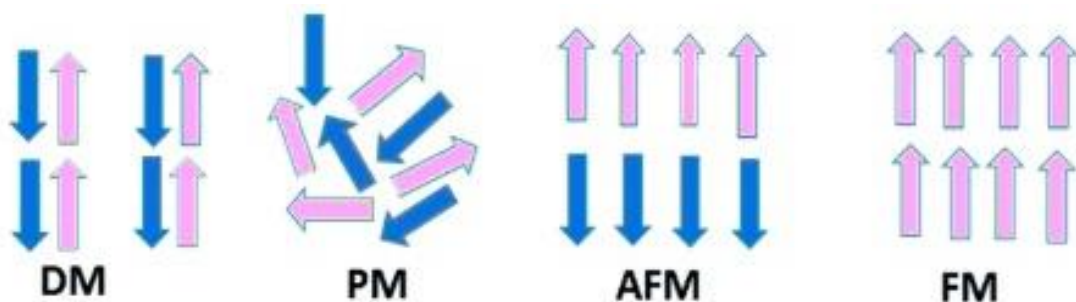
D'autres alliages heusler adoptent un caractère semi-conducteur avec un gap électronique étroit, ce qui leur confère d'excellentes propriétés thermoélectriques. Par exemple, le gap étroit de  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  en fait un matériau prometteur pour les photodiodes infrarouges, tandis que son coefficient Seebeck élevé le rend également intéressant pour la conversion de la chaleur en électricité.

### II.2.3.4 Demi-métaux

Les alliages de Heusler demi-métalliques présentent une structure électronique singulière : un canal de spin montre un comportement métallique, tandis que l'autre présente une bande interdite, conduisant idéalement à une polarisation de spin de 100 % au niveau de Fermi [35, 36]. Cette propriété impose aux électrons de circuler exclusivement dans un état de spin (« up » ou « down »), faisant de ces matériaux des candidats prometteurs pour générer des courants de spin purs dans des dispositifs spintroniques [37].

## II.2.4 Magnétisme et matériaux magnétique

À l'état libre, un atome est magnétique s'il possède un moment magnétique permanent, représenté par un vecteur de module constant. L'alliage de Heusler est formé d'un ensemble d'atomes qui peuvent être soit non magnétiques, soit magnétiques. La figures II.6 représente les principaux types de comportements magnétiques, qui sont les suivants :



**Figure II.6:** Classification des matériaux selon leur ordre magnétique [38].

### **II.2.4.1 Diamagnétisme**

Le diamagnétisme (DM) est une propriété des matériaux constitués exclusivement d'atomes non magnétiques. Lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué, ces matériaux développent une aimantation induite très faible et de sens opposé au champ appliqué.

### **II.2.4.2 Paramagnétisme**

Le paramagnétisme (PM) provient généralement de moments magnétiques permanents associés aux atomes (ou à certains d'entre eux). Ces moments, quasi indépendants, peuvent s'orienter librement, ce qui caractérise le paramagnétisme des atomes libres.

### **II.2.4.3 Antiferromagnétisme**

L'antiferromagnétisme (AFM) se manifeste par une faible susceptibilité magnétique positive, apparentée en surface au paramagnétisme. Ce phénomène dissimule pourtant une organisation atomique distinctive : les moments magnétiques s'alignent spontanément selon une configuration antiparallèle, formant typiquement deux sous-réseaux magnétiques opposés.

### **II.2.4.4 Ferromagnétisme**

Contrairement à l'antiferromagnétisme, le ferromagnétisme (FM) est dû à des interactions d'échange positives, favorisant un alignement parallèle des moments magnétiques des atomes voisins. Dans ces matériaux, des domaines magnétiques microscopiques se forment spontanément, avec une orientation uniforme des moments atomiques, produisant une aimantation en l'absence de champ externe. Sous l'effet d'un champ appliqué, les parois entre domaines se déplacent, orientant progressivement les moments dans la direction du champ et augmentant ainsi l'aimantation totale. Si ce dernier est suffisamment intense, un domaine unique peut finir par dominer, conduisant à la saturation magnétique. La température de Curie ( $T_c$ ) est un seuil critique au-delà duquel l'agitation thermique empêche l'ordre magnétique à longue distance : le matériau perd alors son ferromagnétisme et devient paramagnétique. En dessous de  $T_c$ , les interactions d'échange maintiennent l'alignement des spins, tandis qu'au-dessus, ces interactions sont vaincues par l'énergie thermique.

## II.2.5 Propriétés physiques des alliages heusler

Les alliages de Heusler, en particulier ceux présentant un caractère demi-métallique ferromagnétique, constituent des matériaux prometteurs pour la spintronique. Leurs propriétés électroniques, magnétiques et thermoélectriques remarquables se manifestent comme suit :

### II.2.5.1 Propriétés électroniques

Les alliages Heusler demi-métalliques ferromagnétiques présentent des propriétés électroniques uniques, avec une structure de bandes électroniques spin-polarisée. Ils exhibent un gap dans le canal de spin minoritaire ( $\downarrow$ ) au niveau de Fermi ( $E_F$ ), tout en maintenant une conductivité métallique dans le canal de spin majoritaire ( $\uparrow$ ). Ces matériaux offrent une polarisation de spin théorique de 100% à température nulle ( $T=0K$ ). Leurs propriétés remarquables les rendent prometteurs pour des applications telles que les mémoires MRAM et les transistors à spin.

### II.2.5.2 Propriétés magnétiques

Les alliages Heusler demi-métalliques ferromagnétiques présentent des propriétés magnétiques notables avec des moments magnétiques élevés atteignant jusqu'à 5  $\mu_B$  par maille et des températures de Curie  $T_C$  dépassant fréquemment la température ambiante 300K. Ces caractéristiques les rendent particulièrement adaptés aux applications telles que les capteurs magnétiques hauts sensibilité et les mémoires non-volatiles.

### II.2.5.3 Propriétés thermiques

Les alliages Heusler demi-métalliques ferromagnétiques présentent des propriétés thermoélectriques remarquables résultant de leur structure électronique particulière. Ces matériaux combinent une haute conductivité électrique, due à leur caractère métallique dans un canal de spin, avec une faible conductivité thermique. Cette combinaison unique se traduit par des valeurs intéressantes du facteur de mérite thermoélectrique  $ZT$ . Ces propriétés ouvrent des perspectives prometteuses pour des applications en récupération d'énergie, notamment dans le développement de générateurs thermoélectriques.

### II.2.5.4 Propriétés des alliages de Heusler $d^0$

Les alliages de Heusler quaternaires  $d^0$ , exempts de métaux de transition, restent peu étudiés malgré leur potentiel applicatif. Contrairement aux systèmes contenant des métaux de transition, ces matériaux présentent des moments magnétiques plus faibles, ce qui les rend

prometteurs pour des applications pratiques [39]. Récemment, des travaux ont révélé que ces composés quaternaires exhibent une demi-métallicité ferromagnétique avec des propriétés électroniques remarquables : un gap énergétique compris entre 2 et 4 eV, un moment magnétique total variant entre 1 et 2  $\mu\text{B}$ , et une température de Curie élevée.

## II.2.6 Application des alliages heusler

Au cours de la dernière décennie, la spintronique s'est développée comme une nouvelle approche qui a révolutionné le marché des dispositifs électroniques. Parmi les matériaux prometteurs, les alliages Heusler se distinguent par leurs propriétés magnétiques et électroniques uniques, ouvrant la voie à des dispositifs spintroniques innovants, mais aussi à des applications thermoélectriques efficaces pour convertir la chaleur en électricité [40].

### II.2.6.1 Alliages Heusler et spintronique

Dans un matériau non magnétique, qu'il soit métallique, isolant ou semi-conducteur, les densités d'états électroniques pour les spins up et down sont identiques, conduisant à une absence de magnétisation nette. En revanche, dans un matériau magnétique, cette symétrie est brisée, créant un déséquilibre entre les populations d'électrons de spin up et down qui est à l'origine du moment magnétique macroscopique. Cette asymétrie fondamentale dans la distribution des spins des porteurs de charge représente le premier principe de base de la spintronique. Les demi-métaux ferromagnétiques, présentent une caractéristique distinctive : une densité d'états au niveau de Fermi entièrement polarisée en spin, où les états électroniques accessibles ne sont permis que pour une seule orientation de spin, tandis qu'une bande interdite existe pour l'orientation opposée. Cette particularité conduit à une asymétrie de diffusion entre spins extrême, bien plus prononcée que dans les ferromagnétiques conventionnels. Combinée à une polarisation de spin théoriquement parfaite (100 %) au niveau de Fermi, elle fait des demi-métaux ferromagnétiques des candidats de choix pour les applications en spintronique, où une polarisation élevée est essentielle.

La magnétorésistance géante (GMR) est un outil de choix pour détecter des champs magnétiques de très faible amplitude. Découverte à la fin des années 1980[41], cette propriété quantique a transformé de multiples domaines technologiques. Son application la plus marquante a été le développement, dans les années 1990, de têtes de lecture ultra-sensibles pour disques durs. Le principe repose sur un effet physique remarquable : la résistance électrique de structures multicouches magnétiques/non-magnétiques varie considérablement sous l'effet de champs magnétiques infimes. Dans les disques durs, cette propriété permet à un

capteur microscopique de détecter les transitions entre bits magnétiques en convertissant ces variations de champ en signaux électriques exploitables.

Aujourd'hui, cette technologie est omniprésente : 100 % des têtes de lecture modernes utilisent des dispositifs à magnétorésistance géante (GMR) ou son évolution, les vanes de spin. Grâce à cette innovation, la densité de stockage a été multipliée par plus de 1 000, tandis que les capteurs GMR atteignent des sensibilités de l'ordre du nano tesla. Les applications dépassent largement le domaine du stockage magnétique et s'étendent, par exemple, à la surveillance des infrastructures dans les cités intelligentes. Ces avancées promettent le développement de capteurs encore plus sensibles, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour l'Internet des Objets. Parmi les matériaux utilisés, certains alliages de Heusler, comme le  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ , présentent des propriétés magnétiques exceptionnelles, avec une polarisation de spin élevée, ce qui les rend particulièrement efficaces pour les dispositifs GMR.

Parmi les avantages prévus de spintronique figurent la non-volatilité du stockage des données, l'augmentation de la vitesse de traitement des données, la haute densité de stockage et la faible consommation d'énergie [42]. Pour exploiter tout le potentiel de cette nouvelle technologie, il est nécessaire de développer de nouveaux matériaux magnétiques comme ferromagnétiques demi-métalliques qui répondent à toutes les exigences de la spintronique grâce à leur structure électronique exceptionnelle.

Les alliages Heusler demi-métalliques ferromagnétiques, tels que  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ , permettent une injection de spin efficace aux interfaces avec des semi-conducteurs, facilitant le transport de spin avec une faible dissipation d'énergie. Les effets spintroniques basés sur l'injection et le transport de spin exploitent cette propriété pour développer des dispositifs innovants, tels que les mémoires magnétiques (MRAM) et les transistors à spin, améliorant ainsi les performances des systèmes électroniques. Des études récentes ont montré que ces alliages optimisent le rapport signal/bruit dans les jonctions tunnel magnétiques, ouvrant la voie à des technologies de calcul et de stockage plus rapides et plus économes en énergie. Les alliages de Heusler ont déjà été intégrés dans des filtres à spin [43], des jonctions tunnel [44], les dispositifs d'injection de spin [45] et des dispositifs à magnétorésistance géante (GMR) [46, 47], en raison de leur demi-métallicité.

### II.2.6.2 Alliages Heuslers et thermoélectricité

La capacité de convertir la chaleur en électricité sans pièces mobiles fait de la technologie thermoélectrique une solution à l'état solide attrayante pour la récupération de

chaleur perdue et la production d'électricité [48]. Le développement de cette technologie nécessite des matériaux thermoélectriques hauts performances.

Les matériaux ferromagnétiques à demi-métalliques, caractérisés par une polarisation en spin complète au niveau de Fermi, présentent des propriétés thermoélectriques remarquables. En raison de leur structure électronique asymétrique, l'effet Seebeck spin-dépendant ( $S_{\uparrow\downarrow}$ ) y est fortement amplifié, conduisant à des tensions thermoélectriques polarisées en spin significatives sous un gradient thermique [48]. Par exemple, dans des composés comme Heusler  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ , le coefficient de Seebeck peut atteindre des valeurs élevées (de l'ordre de  $100 \mu\text{V/K}$ ) pour un canal de spin tout en étant négligeable pour l'autre, ce qui permet une conversion efficace d'énergie thermique en courant polarisé en spin [49]. De plus, l'effet Peltier dans ces matériaux devient fortement asymétrique, avec un transfert de chaleur préférentiel pour un spin donné, ouvrant des perspectives pour des dispositifs de réfrigération magnétique contrôlés par spin [50]. Ces propriétés font des demi-métaux ferromagnétiques des candidats prometteurs pour la thermo-spintronique, combinant gestion thermique et électronique de spin.

La performance d'un matériau thermoélectrique est généralement caractérisée par la figure de mérite  $ZT$ , qui dépend de trois propriétés fondamentales : la conductivité électrique, la conductivité thermique et le coefficient Seebeck. Dans le cas des alliages de Heusler half-métalliques ferromagnétiques, ces propriétés peuvent être optimisées grâce à leur structure électronique unique, combinant une bande interdite dans une spin-direction et une conduction métallique dans l'autre.

### II.2.6.3 Applications des alliages heusler $d^0$

Les alliages de Heusler quaternaires  $d^0$ , constituent une classe de matériaux encore peu explorée malgré leur potentiel applicatif remarquable dans les technologies spintroniques et énergétiques. Contrairement aux alliages de Heusler traditionnels contenant des métaux de transition (souvent caractérisés par des champs magnétiques parasites élevés), ces composés présentent des moments magnétiques intrinsèquement faibles, ce qui les rend particulièrement attractifs pour des applications nécessitant une manipulation fine du spin et une faible dissipation d'énergie [51]. Leur gap électronique ajustable (2-3 eV) en fait des candidats idéaux pour les transistors à effet de champ spin-dépendant (Spin-FET), où un contrôle précis du transport de spin est crucial pour le développement d'une électronique ultra-rapide et économe en énergie. Par ailleurs, leur faible moment magnétique optimise les performances des mémoires MRAM en permettant des commutations rapides tout en réduisant la

consommation énergétique, un avantage décisif pour le stockage non volatil de haute densité. Dans le domaine des jonctions tunnel magnétiques (MTJ), leur polarisation de spin quasi-parfaite pourrait significativement améliorer le taux de magnétorésistance tunnel (TMR), ouvrant la voie à des capteurs ultrasensibles et des dispositifs de stockage magnétique de nouvelle génération. Enfin, leurs propriétés thermoélectriques optimisées ( $ZT \approx 1$ ) suggèrent des applications prometteuses dans la récupération d'énergie, notamment pour la conversion de chaleur perdue en électricité dans les systèmes industriels et électroniques.

## II.3 Aperçu global de la DFT

### II.3.1 Bases de la théorie

Pour un système composé de  $N$  électrons et  $M$  noyaux, les vibrations et autres propriétés liées à la structure électronique rendent l'étude très complexe. La mécanique classique ne peut pas décrire un tel système, et il faut utiliser la mécanique quantique, qui repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger. La structure électronique est alors obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour plusieurs électrons [52] :

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

Avec :  $\hat{H}$  est l'opérateur Hamiltonien.

$\Psi$ : est la fonction d'onde du système.

$E$  : est l'énergie totale du système.

La simplicité apparente de ce formalisme masque plusieurs problèmes fondamentaux, ce qui a motivé le développement de diverses approximations [53].

### II.3.2 Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [54-57] simplifie le problème quantique à  $N$  corps en se basant sur la densité électronique plutôt que sur la fonction d'onde, contrairement aux approches de Hartree et Hartree-Fock [58, 59]. Grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer, la dynamique des électrons est traitée indépendamment de celle des noyaux, réduisant ainsi la complexité de l'Hamiltonien. Bien que les méthodes Hartree (sans corrélations) et Hartree-Fock (incluant l'échange) aient inspiré son développement, la DFT

s'en distingue par l'utilisation des fonctionnelles d'énergie, évitant le recours explicite à une description par déterminants de Slater.

### II.3.2.1 Définition de la densité électronique

La densité électronique  $\rho(\vec{r})$  représente la probabilité de trouver l'un des  $N$  électrons dans un élément de volume  $\vec{dr} = d\tau$ . Elle est définie par l'intégrale multiple sur les coordonnées spatiales et les spins de tous les électrons :

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1 \dots \dots \vec{x}_N)|^2 d\sigma_1 d\sigma_2 dr_2 \dots \dots dr_N \quad (\text{II. 2})$$

où  $\Psi$  est la fonction d'onde du système à  $N$  électrons, et l'intégration est effectuée sur toutes les coordonnées sauf celles de l'électron situé en  $\mathbf{r}$ , ainsi que sur tous les spins.

### II.3.2.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) repose sur deux théorèmes fondamentaux, établis par Hohenberg et Kohn en 1964 [54]:

#### II.3.2.2.1 Premier théorème

L'énergie totale  $E$  de l'état fondamental d'un système, en présence d'un potentiel externe, est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ . Cette relation s'exprime comme suit :

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II. 3})$$

Ce théorème fondamental établit les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Contrairement à la méthode de Hartree-Fock, où l'énergie est une fonctionnelle de la fonction d'onde  $\Psi$ .

L'énergie totale  $E_0$  d'un système de  $N$  électrons en interaction, soumis à un potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , s'exprime comme la fonctionnelle suivante de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + U_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] + U_{n-e}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.4})$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés dans une fonctionnelle dite de Hohenberg et Kohn ( $H_{\text{KF}}$ ).

$$F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + U_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II. 5})$$

L'interaction électron-électron contient deux parties : la partie classique dite correction d'auto-interaction et la partie non-classique appelée échange et corrélation coulombienne. L'interaction électron-électron comprend deux contributions principales : une partie classique qui inclut une auto-interaction incorrecte nécessitant une correction et une partie quantique non-classique regroupant les effets d'échange et de corrélation coulombienne.

Par ailleurs :

$$U_{n-e}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d^3r \quad (\text{II. 6})$$

Par conséquent : 
$$E[\rho(r)] = F_{\text{HK}}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{\text{ext}}(r)d^3r \quad (\text{II. 7})$$

Le premier théorème établit que la densité électronique détermine toutes les propriétés de l'état fondamental. Le second théorème fournit justement le cadre pratique pour exploiter ce principe.

### II.3.2.2.2 Deuxième théorème

Ce deuxième théorème Hohenberg et Khon [54] stipule que pour tout système multiélectronique composé de  $N$  électrons soumis à un potentiel externe  $V_{\text{ext}}(r)$ , la fonctionnelle d'énergie  $E[\rho]$  atteint son minimum lorsque la densité électronique  $\rho(r)$  correspond à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho_0(r)$ . Mathématiquement, ceci s'exprime par :

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II. 8})$$

Où la minimisation est effectuée sur toutes les densités  $\rho(r)$  intégrant à  $N$  électrons.

Une fonctionnelle universelle  $F_{\text{HK}}[\rho]$  de l'énergie  $E$  peut être définie en termes de la densité électronique  $\rho(r)$ , et elle reste valable pour tout potentiel externe  $V_{\text{ext}}(r)$ . Pour un  $V_{\text{ext}}(r)$  donné, l'énergie  $E_0$  de l'état fondamental correspond au minimum global de cette fonctionnelle. La densité  $\rho_0(r)$  qui réalise ce minimum est précisément la densité exacte de l'état fondamental, c'est-à-dire selon le second théorème, l'énergie du système est une fonctionnelle de la densité électronique.

La démonstration du fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique est un avantage qui a permis à Hohenberg et Khon d'exprimer cette fonctionnelle  $E[\rho(\vec{r})]$  selon l'expression suivante :

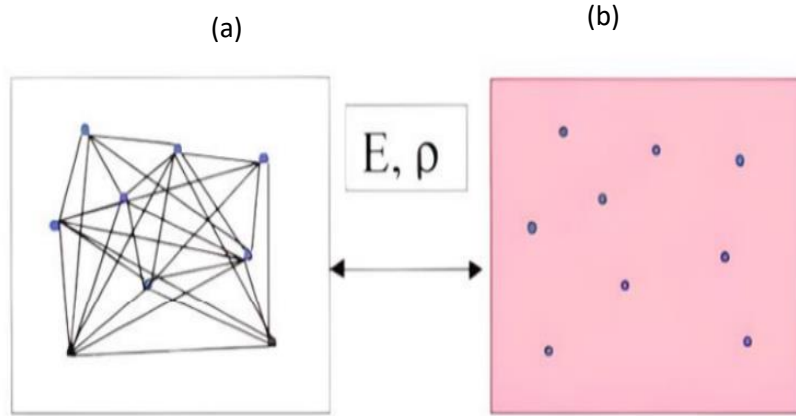
$$E[\rho(\vec{r})] = F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(r)V_{\text{ext}}\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II. 9})$$

Dans laquelle  $V_{\text{ext}}\rho(\vec{r})$  représente le potentiel externe et  $F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})]$  représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Khon.

### II.3.2.3 Les équations de Kohn et Sham

Les équations de Kohn-Sham, publiées en 1965 [60], marquent une avancée majeure pour l'applicabilité de la DFT. Kohn et Sham ont montré qu'il est possible de remplacer un système réel d'électrons en interaction par un système fictif non interactif, composé de  $N$  électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif  $V_{\text{eff}}(r)$ . Ce potentiel est construit de

telle sorte que la densité électronique du système fictif coïncide avec celle du système réel (Voir la figure II.7(a) et (b)), tout en conservant les propriétés physiques essentielles.



**Figure II.7:** (a) système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle (b) système fictif de fermions indépendants.

Kohn et Sham proposaient d'écrire la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  comme :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 10})$$

Où:  $T_0[\rho(\vec{r})]$  :Energie cinétique du gaz d'électrons sans interaction.

$E_H[\rho(\vec{r})]$ :Terme de Hartree.

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ :Énergie d'échange-corrélation e

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux.

Le terme de Hartree et l'énergie cinétique jouent un rôle clé dans la description des états des électrons libres. L'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  intègre à la fois l'écart entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant, ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et l'approximation de Hartree.

Le choix d'un système de N électrons sans interaction induit la résolution dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham (KS) de l'équation de Schrödinger mono-électronique, avec le potentiel externe remplacé par le potentiel effectif, elle est de la forme :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle, i = 1, \dots, N \quad (\text{II. 11})$$

Le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} \quad (\text{II. 12})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II. 13})$$

Les équations de Kohn-Sham sont reliées par la densité électronique :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II. 14})$$

Les équations de Kohn-Sham sont résolues de manière auto-cohérente pour déterminer l'énergie et la densité électronique de l'état fondamental. Le processus commence par une estimation initiale de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ , suivie du calcul du potentiel effectif  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ . La résolution des équations fournit de nouvelles fonctions d'onde, permettant de recalculer la densité. Ce cycle se répète jusqu'à convergence, c'est-à-dire jusqu'à ce que la densité et l'énergie se stabilisent. Une fois la convergence atteinte, l'énergie totale l'état fondamental est calculée à l'aide de la fonctionnelle d'énergie de Kohn-Sham et toutes les propriétés physiques du système peuvent en être déduites.

### II.3.2.3.1 Cycle auto-cohérent

#### 1-Initialisation

Le calcul est initialisé par une densité d'essai, précisément une superposition des densités atomiques.

#### 2-Échantillonnage de la zone de Brillouin

La zone de Brillouin est échantillonnée pour calculer point par point la densité et le potentiel d'échange-corrélation.

#### 3-Calcul de la matrice de Kohn-Sham (KS)

La matrice KS est calculée à partir des grandeurs déterminées à l'étape précédente.

#### 4-Résolution des équations pour les coefficients d'expansion

Les équations sont résolues pour obtenir les coefficients d'expansion des orbitales KS.

#### 5-Calcul de la nouvelle densité

Une nouvelle densité électronique est calculée à partir des orbitales KS déterminées.

#### 6-Test de convergence

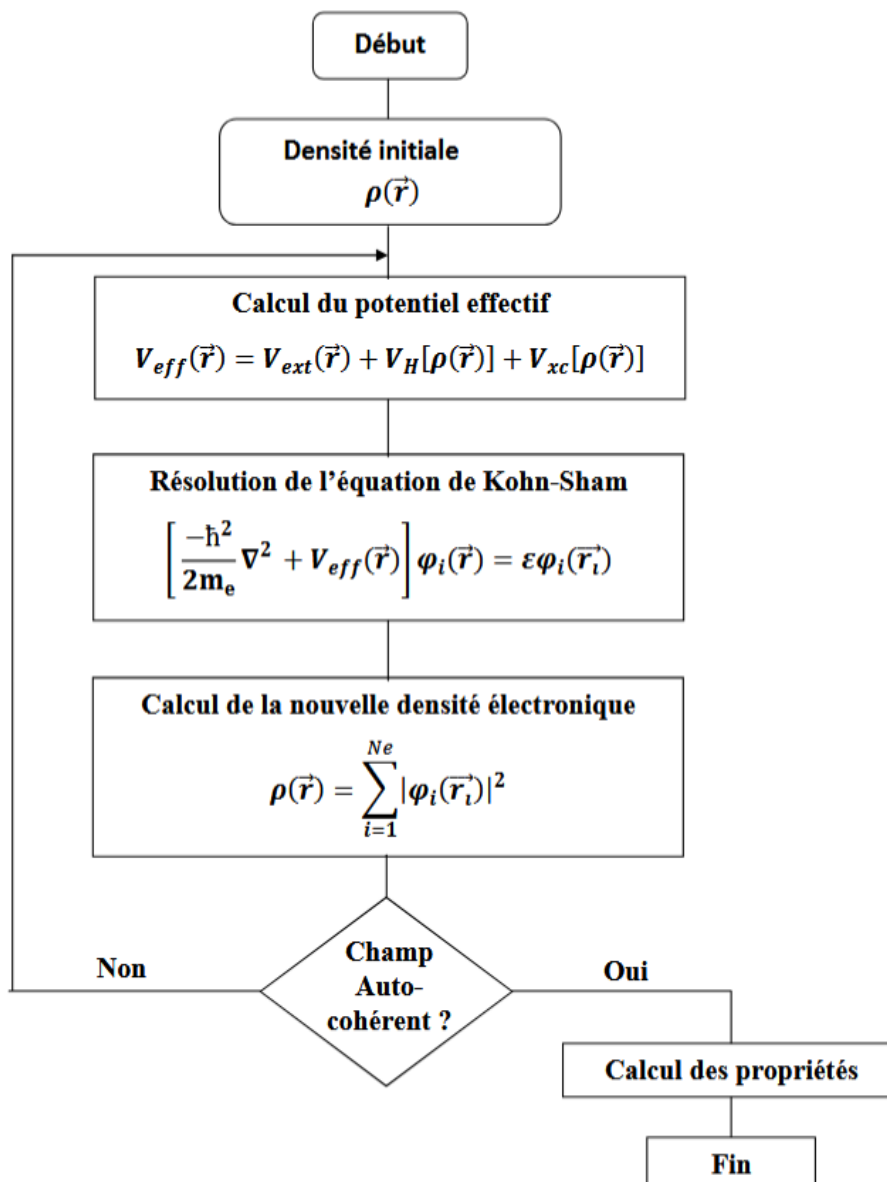
Si la densité ou l'énergie a subi des modifications importantes (selon les critères de convergence), le processus retourne à l'étape 1.

#### 7-Convergence atteinte

Si les critères de convergence sont satisfaits, le calcul passe à l'étape suivante.

#### 8-Calcul des propriétés

Les propriétés physiques sont calculées, marquant la fin du calcul.



**Figure II.8:** Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité [61].

### II.3.2.4 Fonctionnelle d'échange-corrélation

La théorie de la densité fonctionnelle (DFT), selon le formalisme de Kohn et Sham, est théoriquement exacte si l'on connaît parfaitement la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$ . Toutefois, cette fonctionnelle, reste inconnue, ce qui nécessite l'usage d'approximations dans les calculs. La précision des résultats dépend directement de la qualité de cette approximation. Des modèles comme l'approximation du gradient généralisé (GGA) sont couramment utilisés pour améliorer la description du potentiel d'échange-corrélation. Ces approches permettent d'obtenir des résultats proches de la réalité malgré l'absence d'expression exacte. Les détails de ces méthodes seront abordés ultérieurement.

### II.3.2.4.1 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Cette approximation est connue sous le nom d'Approximation du Gradient Généralisé (GGA), qui prend en compte l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant une correction de gradient. Cela permet de traiter localement les variations de densité dans le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation ( $E_{xc}$ ). Dans le formalisme GGA, l'expression de  $E_{xc}$  s'écrit en fonction de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  et de son gradient  $\nabla\rho(\vec{r})$  sous la forme [29] :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r})) = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (\text{II. 15})$$

Où  $f_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$  est une fonctionnelle dépendant à la fois de la densité électronique locale et de son gradient. La fonction  $f_{xc}$  doit être exprimée sous une forme analytique paramétrée. Plusieurs paramétrisations de  $f_{xc}$  ont été proposées dans le cadre de la GGA [62, 63]. L'approximation GGA tend à surestimer légèrement les paramètres de maille des matériaux, surtout dans les systèmes contenant des éléments lourds comme les métaux de transition. Cette surestimation reste toutefois modérée, généralement inférieure à 2 %. Parmi les différentes variantes de GGA, la fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) est la plus utilisée en physique des matériaux [64]. Elle est appréciée pour son bon compromis entre précision et performance numérique.

### II.3.2.4.2 Approximation de Becke-Johnson modifiée (mBJ)

Approximation de Becke-Johnson modifiée (mBJ) Développée par Tran et Blaha [65], la fonctionnelle mBJ (modified Becke-Johnson) constitue une évolution majeure de l'approche initialement proposée par Becke et Johnson [66]. Cette amélioration a été motivée par les limitations des méthodes DFT conventionnelles, en particulier la tendance de la GGA (comme dans la fonctionnelle PBE couramment employée pour les solides) à sous-estimer systématiquement les valeurs des gaps d'énergie.

L'innovation clé introduite par Becke et Johnson [66] réside dans la conception d'un potentiel d'échange reproduisant le comportement asymptotique du potentiel exact, appelé potentiel effectif optimisé (PEO). La version modifiée (mBJ) conserve cet avantage tout en optimisant les performances numériques, offrant ainsi un compromis remarquable entre précision et faisabilité calculatoire pour les propriétés électroniques des matériaux.

$$v_{xc}^{mBJ}(r) = cv_{x;\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II. 16})$$

$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2$  : est la densité électronique.

$t_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}|^2$  : est la densité d'énergie cinétique

$c v_{x,\sigma}^{\text{BR}}(\mathbf{r})$  est le potentiel de Becke-Roussel.

Le potentiel de Becke-Roussel [67] est fonctionnellement équivalent au potentiel de Slater utilisé par Becke et Johnson, avec des résultats quasi-identiques pour les systèmes atomiques

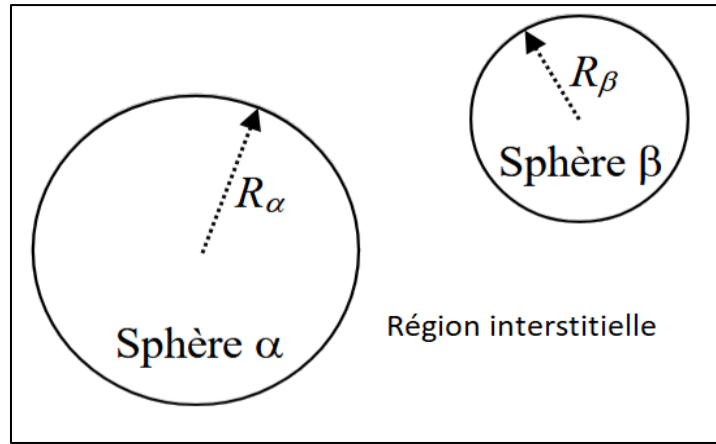
### II.3.3. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées

Le principal défi dans la description des fonctions d'onde de Kohn-Sham réside dans le choix d'un ensemble de base approprié. Ce choix est crucial, car il détermine à la fois la précision des approximations et le temps de calcul requis. En effet, non seulement la taille de la base, mais aussi la nature des fonctions de base influencent significativement l'efficacité numérique. Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), on distingue deux grandes approches : les méthodes tout électrons et celles reposant sur des pseudo-potentiels.

Notre travail s'appuie sur une méthode de la première catégorie : la méthode FP-LAPW (Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen [68]. Cette méthode constitue une amélioration de la technique des ondes planes augmentées (APW) proposée par Slater [69, 70].

#### II.3.3.1. Méthode ondes planes augmentées

La méthode APW Augmented Plane Wave offre une base plus précise pour résoudre les équations de Kohn-Sham et calculer la structure de bande des réseaux cristallins, avec une avancée majeure introduite l'approximation Muffin-tin (MT). Selon cette approximation, la cellule unité est divisée en deux régions distinctes (voir la figure II.9): La région Muffin-tin (MT), située près du noyau atomique, est définie par des sphères de rayon  $R_{\alpha}$ , où le potentiel présente une symétrie sphérique et les fonctions d'onde sont des solutions radiales de l'équation de Schrödinger. La région interstitielle, située entre les atomes, est caractérisée par un potentiel constant et des fonctions d'onde décrites par des ondes planes. Cette séparation permet une modélisation efficace du comportement électronique dans les solides.



**Figure II.9:** Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphère atomique et en région interstitielle.

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par les fonctions d'ondes qui sont décrites par les équations suivantes :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \varphi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\vec{r}} & r < R_{\alpha} \\ \varphi_S(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} U_l^{\alpha}(r, E_l) Y_{lm}(r) & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II. 17})$$

$\varphi(\vec{r})$  : La fonction d'onde.

$\Omega$  : Le volume de la cellule unitaire de simulation.

$U_l^{\alpha}(r, E_l)$  : La fonction radiale.

$Y_{lm}(\vec{r})$  : L'harmonique sphérique.

$C_{\mathbf{G}}, A_{lm}$  : Les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique.

$\vec{K}$  : Le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin(ZB).

$\vec{G}$  : Le vecteur de réseau réciproque.

$\vec{r}$  : Les positions à l'intérieur des sphères  $\alpha$  et  $\beta$ .

$R_{\alpha}, R_{\beta}$  : Les sphères Muffin tin  $\alpha$  et  $\beta$ .

La fonction  $U_l^{\alpha}(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II. 18})$$

Où :  $V(r)$ : est la composante sphérique du potentiel Muffin-Tin

$E_l$ : l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par l'équation précédente sont orthogonales à tous les états propres localisés dans la région du cœur. Toutefois, cette orthogonalité n'est plus garantie à la frontière de la sphère atomique [71], comme l'illustre l'équation suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.19})$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement construit en utilisant l'équation (II.19) et en l'intégrant par parties.

Cette approximation donne d'excellents résultats pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, mais sa précision diminue progressivement à mesure que la symétrie du matériau décroît [72].

Afin de garantir la continuité de la fonction  $\phi(\vec{r})$  à la surface de la sphère Muffin-Tin, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être exprimés en fonction des coefficients  $C_G$  associés aux ondes planes présentes dans la région interstitielle. Après quelques manipulations algébriques, on obtient alors :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.20})$$

Où  $j_l$  sont les fonctions sphériques de Bessel,  $4\pi$  provient de la surface des sphères Muffin-Tin [73]. L'origine du repère est choisie au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$  et les paramètres d'énergie  $E_l$  associés sont appelés coefficients variationnels de la méthode APW. De cette manière, les fonctions individuelles, indexées par  $G$ , deviennent compatibles avec les fonctions radiales à l'intérieur des sphères. On obtient alors ce que l'on appelle des ondes planes augmentées (APWs) [74].

Les fonctions APW constituent des solutions de l'équation de Schrödinger à l'intérieur des sphères atomiques, mais uniquement pour une énergie spécifique  $E_l$ . Par conséquent, cette énergie doit correspondre exactement à celle de la bande associée à l'indice  $G$ . Cela implique que les bandes d'énergie, pour un point  $k$  ne peuvent pas être obtenues simplement par diagonalisation. Il devient alors nécessaire de considérer le déterminant séculaire comme une fonction dépendante de l'énergie, et de le résoudre de manière itérative.

La méthode APW, ainsi formulée, présente certaines difficultés liées à la fonction  $U_l(R_\alpha)$ . En effet, selon la valeur du paramètre  $E_l$ , il peut arriver que  $U_l(R_\alpha)$  s'annule à la surface de la sphère MT, ce qui engendre une discontinuité entre les fonctions radiales et les fonctions d'onde plane. Pour remédier à cette problématique, plusieurs améliorations ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [71] et Andersen

[68]. Ces modifications consistent à représenter la fonction d'onde  $\phi(\vec{r})$  à l'intérieur des sphères comme une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $U(r)$ . Cette approche a conduit au développement de la méthode FP-LAPW.

### II.3.3.2. Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)

Dans la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), les fonctions de base à l'intérieur des sphères Muffin-Tin (MT) sont effectivement construites comme une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)y_{lm}$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)y_{lm}$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  comme dans la méthode APW et la fonction  $U_l(r)y_{lm}$  doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = 0 \quad (\text{II.21})$$

Les fonctions radiales  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$  assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Cette construction permet une linéarisation du comportement énergétique des fonctions propres, améliorant ainsi considérablement la convergence numérique par rapport à la méthode APW originale.

Dans le cadre non relativiste, les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$  garantissent la continuité à la surface des sphères de Muffin-Tin (MT) avec les ondes planes de la région interstitielle. Les fonctions d'onde résultant de cette combinaison forment les fonctions de base, appelées ondes planes augmentées linéarisées (LAPW, Linearized Augmented Plane Waves) [75,53]. Leur expression explicite est:

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} & r > R \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r, E_0) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_0)] Y_{lm}(r) & r < R \end{cases} \quad (\text{II.22})$$

Où l'énergie  $E_l$  représente l'énergie de linéarisation, tandis que les coefficients  $B_{lm}$  sont associés à la fonction dérivée  $\dot{U}_l(r)$ , et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Ces derniers sont déterminés de manière à assurer la continuité de la fonction d'onde à la surface des sphères de Muffin-Tin.

Dans la méthode LAPW, seules des ondes planes sont utilisées dans la région interstitielle, comme c'est également le cas dans la méthode APW. Cependant, à l'intérieur des sphères de Muffin-Tin, les fonctions LAPW offrent une meilleure flexibilité et précision

que les fonctions APW, grâce à leur capacité à linéariser la dépendance en énergie des fonctions radiales.

Par conséquent, les fonctions radiales obéissent à l'équation de linéarisation suivante qui se base sur la série de Taylor [76] où la fonction  $U_l(r)$  peut être développée en fonction de dérivée  $\dot{U}_l(r)$  et de l'énergie  $E_l$ :

$$U_l(r, E) = U_l(r, E_l) + (E - E_l)\dot{U}_l(r, E_l) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II. 23})$$

$$\text{Où} \quad \dot{U}_l(r, E_l) = \frac{\partial U_l(r)}{\partial E} \quad (\text{II. 24})$$

$O((E - E_l)^2)$  : représente l'erreur quadratique énergétique

La méthode LAPW, qui assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT, engendre une perte de précision par rapport à la méthode APW. elle introduit une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ . Cependant, malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une base suffisamment robuste pour calculer, avec une seule valeur d' $E_l$ , toutes les bandes de valence dans une vaste région d'énergie.

### II.3.3.3. Principe de la méthode FP-LAPW

La FP-LAPW combine la méthode de base LAPW (Linearized Augmented Plane Waves) avec un traitement complet du potentiel et de la densité de charge [54]. Aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel ni sur celle de la densité de charge. Cette méthode ne repose sur aucune approximation de forme, que ce soit dans la région interstitielle ou à l'intérieur des sphères Muffin-Tin : le potentiel n'est pas contraint à être sphérique à l'intérieur des sphères atomiques, et il n'est pas non plus constant entre elles [76, 77]. Le potentiel et la densité de charge sont développés sous forme d'harmoniques de réseau à l'intérieur des sphères atomiques, et sous forme de séries de Fourier dans les régions interstitielles. Cette approche est à l'origine du terme « Full-Potential ».

Cette méthode garantit la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT, dont le développement s'exprime comme suit :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r)T_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \sum_k V_k(r)e^{iLx} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 25})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{kn} \rho_{kn}(r) Y_{kn}(r) & r < R_\alpha \\ \sum_k \rho_k(r) e^{iXr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 26})$$

La FP-LAPW combine une description précise du potentiel et des électrons. Son utilisation s'impose lorsque les propriétés étudiées font intervenir les électrons de cœur ou exigent une extrême précision énergétique.

### II.3.4. Code de calcul WIEN2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [78]. Ce code a traité avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [79], les surfaces des métaux de transition [80], les oxydes non ferromagnétiques [81], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [82]. Le code WIEN existe en plusieurs versions, notamment le WIEN97 [83], qui a ensuite été amélioré pour devenir le WIEN2k [84]. La figure II.10 en présente un organigramme schématique, montrant que les différents programmes indépendants du code WIEN sont liés par un C-SHELL SCRIPT. La procédure de calcul peut être résumée en trois étapes principales :

#### II.3.4.1. Initialisation

Il s'agit de construire la configuration spatiale du système (géométrie), de déterminer les opérations de symétrie, de générer les densités électroniques initiales, ainsi que de définir le nombre de points  $k$  nécessaires à l'intégration dans la zone de Brillouin irréductible...etc

L'ensemble de ces étapes est réalisé à l'aide d'une série de programmes auxiliaires, qui génèrent :

**NN** : Ce sous-programme vérifie les distances entre les plus proches voisins et les positions équivalentes pour assurer l'absence de chevauchement entre les sphères atomiques. Il permet également de déterminer le rayon atomique utilisé.

**LSTART** : Il génère les densités électroniques atomiques et détermine la manière dont les différentes orbitales atomiques sont prises en compte dans le calcul de la structure de bande.

**SYMMETRY** : Ce module génère les opérations de symétrie du groupe spatial et identifie le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

**KGEN** : Il génère le maillage de points  $k$  dans la zone de Brillouin.

**DSART** : Ce sous-programme crée une densité électronique initiale pour le cycle d'auto-cohérence (SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans **LSTART**.

#### **II.3.4.2. Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent)**

Au cours de cette étape, les énergies ainsi que la densité électronique correspond à l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie totale, la densité de charge). Plusieurs sous-programmes interviennent dans ce processus :

**LAPW0** : génère le potentiel de Poisson à partir de la densité électronique, constituant ainsi une étape clé dans l'évaluation du potentiel effectif au sein de la méthode LAPW

**LAPW1**: calcule les bandes de valence, les valeurs propres (énergies) et les vecteurs propres (fonctions d'onde).

**LAPW2**: détermine la densité électronique associée aux états de valence à partir des vecteurs propres.

**LCORE**: traite les électrons de cœur en calculant leurs énergies et leur densité.

**MIXER**: combine les densités électroniques d'entrée et de sortie (valence, cœur et initiale) afin de mettre à jour la densité pour l'itération suivante dans le cycle d'auto-cohérence (SCF).

#### **II.3.4.3. Détermination des propriétés**

Une fois l'auto-cohérence atteinte, les propriétés de l'état fondamental telles que la densité de charge, la structure de bande et les propriétés optiques peuvent être calculées. La méthodologie de calcul mise en œuvre avec le code WIEN2k est illustrée par l'organigramme de la figure II.10.

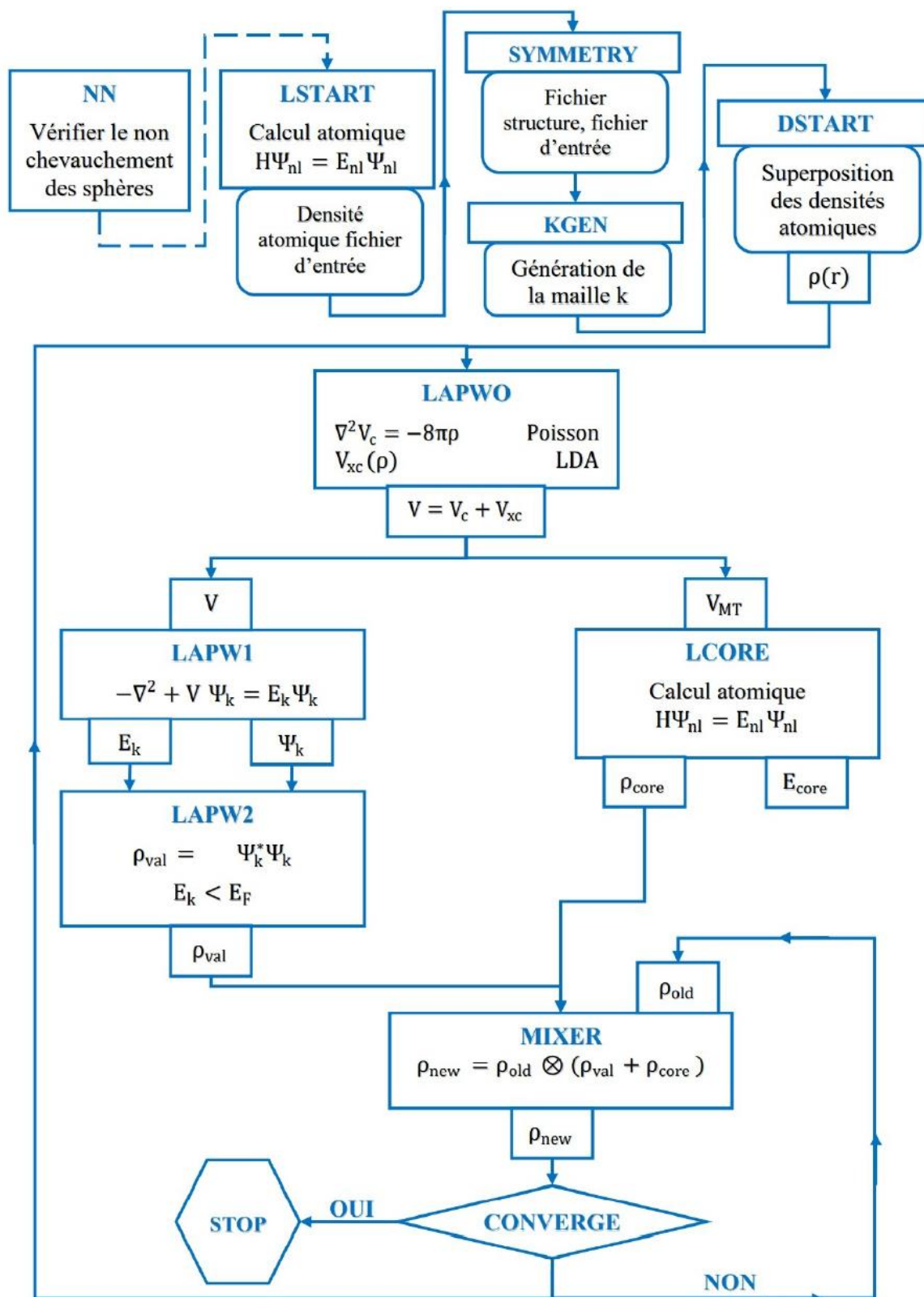


Figure II.10 : Organigramme du code WIEN2k [84]

## II.4 Conclusion

Les alliages de Heusler constituent une famille de matériaux fascinants, combinant des propriétés électroniques, magnétiques et structurales remarquables. Leur caractère demi-métallique, avec une bande interdite spin-polarisée, permet un transport électronique à polarisation de spin de 100%, tandis que leur température de Curie élevée les rend compatibles avec des applications pratiques. Leur polyvalence chimique et structurale ouvre des perspectives prometteuses dans des domaines tels que la spintronique, la thermoélectricité et le stockage de l'énergie.

Pour étudier ces matériaux, les méthodes de calcul *ab initio*, notamment la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), jouent un rôle crucial en permettant la prédiction et l'analyse de leurs propriétés électroniques et magnétiques. Le code Wien2k, basé sur la méthode des ondes planes linéarisées augmentées (FP-LAPW), est particulièrement adapté pour modéliser avec précision les composés de Heusler, offrant des éléments essentiels pour leur optimisation et leur intégration dans des dispositifs innovants.

Dans le chapitre suivant, nous présenterons nos résultats des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermoélectriques des alliages de Heusler quaternaires de type  $d^0$ , en exploitant les approches théoriques et numériques discutées dans ce chapitre.

## II.5 Références bibliographiques

- [1] Heusler, F. . Über magnetische manganlegierungen. *Verh. Dtsch. Phys. Ges*, 5(12), 219(1903).
- [2] Heusler, F., Starck, W., & Haupt, E. (1903). Magnetisch-chemische studien. *Verh. Dtsch. Phys. Ges*, 5, 219-232.
- [3] Khmelevskiy, S. Antiferromagnetic ordering on the frustrated fcc lattice in the intermetallic compound GdPtBi. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 86(10), 104429(2012).
- [4] Weht, R., & Pickett, W. E. Half-metallic ferrimagnetism in Mn<sub>2</sub>VAl. *Physical Review B*, 60(18), 13006(1999).
- [5] Zhang, R., Gercsi, Z., Venkatesan, M., Rode, K., & Coey, J. M. D. Pauli paramagnetism of cubic V<sub>3</sub>Al, CrVTiAl, and related 18-electron Heusler compounds with a group-13 element. *Physical Review B*, 103(17), 174407(2021).
- [6] Nakamura, H., Kitaoka, Y., Asayama, K., Ōnuki, Y., & Komatsubara, T. Observation of two phase transitions in the Heusler heavy fermion system CeInCu<sub>2</sub>. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 76, 467-468. (1988).
- [7] Dieny, B., Speriosu, V. S., Parkin, S. S., Gurney, B. A., Wilhoit, D. R., & Mauri, D. Giant magnetoresistive in soft ferromagnetic multilayers. *Physical Review B*, 43(1), 1297. (1991).
- [8] Ouardi, S., Fecher, G. H., Felser, C., & Kübler, J. Realization of spin gapless semiconductors: The Heusler compound Mn<sub>2</sub>CoAl. *Physical review letters*, 110(10), 100401 (2013).
- [9] Krenke, T., Duman, E., Acet, M., Wassermann, E. F., Moya, X., Mañosa, L., & Planes, A. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys. *Nature materials*, 4(6), 450-454. (2005).
- [10] Carey, R., Newman, D. M., & Wears, M. L. Giant low-temperature enhancement of magneto-optic Kerr effects in PtMnSb. *Physical Review B*, 62(3), 1520 (2000).

- [11] Malik, S. K., Umarji, A. M., & Shenoy, G. K. Depression of the superconducting transition temperature of the Heusler alloy Pd<sub>2</sub>YSn with the addition of magnetic rare-earth metals. *Physical Review B*, 32(7), 4426 (1985).
- [12] Shutoh, N., & Sakurada, S. Thermoelectric properties of the Tix (Zr<sub>0.5</sub>Hf<sub>0.5</sub>)<sub>1-x</sub>NiSn half-Heusler compounds. *Journal of alloys and compounds*, 389(1-2), 204-208. (2005).
- [13] De Groot, R. A., Mueller, F. M., van Engen, P. V., & Buschow, K. H. J. New class of materials: half-metallic ferromagnets. *Physical review letters*, 50(25), 2024, (1983)
- [14] Watanabe, K. Magnetic Properties of Clb-Type Mn Base Compounds. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 17(4), 220-226. (1976).
- [15] Schuster, H. U., Hinterkeuser, H. W., Schafer, W., & Will, G. Neutron-Diffraction Investigation of the Ternary LiAlSi and LiAlGe Compounds. *Z. Naturforsch.*, 31(11), 1540-1541, (1976).
- [16] Sebastian, C. P., Eckert, H., Rayaprol, S., Hoffmann, R. D., & Pöttgen, R. Crystal chemistry and spectroscopic properties of ScAuSn, YAuSn, and LuAuSn. *Solid state sciences*, 8(5), 560-566, (2006).
- [17] Brooks, J. S., & Williams, J. M. Magnetic Hyperfine Interactions in the Ferromagnetic Heusler-Type Alloy Co<sub>2</sub>TiSn Studied by Means of the Mössbauer Effect in <sup>119</sup>Sn. *physica status solidi (a)*, 32(2), 413-417, (1975).
- [18] Webster, P. J. . Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32(6), 1221-1231,(1971).
- [19] Fujii, S., Sugimura, S., & Asano, S. Hyperfine fields and electronic structures of the heusler alloys Co<sub>2</sub>MnX (X= Al, Ga, Si, Ge, Sn). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2(43), 8583,(1990).
- [20] Ishida, S., Akazawa, S., Kubo, Y., & Ishida, J. Band theory of Co<sub>2</sub>MnSn, Co<sub>2</sub>TiSn and Co<sub>2</sub>TiAl. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 12(6), 1111, (1982).
- [21] Fujii, S., Ishida, S., & Asano, S. A half-metallic band structure and Fe<sub>2</sub>MnZ (Z= Al, Si, P). *Journal of the Physical Society of Japan*, 64(1), 185-191(1995).

- [22] Morcrette, M., Larcher, D., Tarascon, J. M., Edström, K., Vaughey, J. T., & Thackeray, M. M. In situ X-ray diffraction techniques as a powerful tool to study the reaction mechanism in Li-ion and Na-ion batteries. *Electrochimica Acta*, \*52\*(1), 53–59,(2006).
- [23] Miura, Y., Nagao, K., & Shirai, M. Atomic disorder effects on half-metallicity of the full-Heusler alloys  $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ : A first-principles study. *Physical Review B*, 69(14), 144413, (2004).
- [24] Picozzi, S., Continenza, A. J. F. A., & Freeman, A. J. Role of structural defects on the half-metallic character of  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  and  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  Heusler alloys. *Physical Review B*, 69(9), 094423,(2004).
- [25] Bacon, G. E., & Plant, J. S. Chemical ordering in Heusler alloys with the general formula  $\text{A}_2\text{BC}$  or  $\text{ABC}$ . *Journal of Physics F: Metal Physics*, 1(4), 524, (1971).
- [26] Kandpal, H. C., Felser, C., & Seshadri, R. Covalent bonding and the nature of band gaps in some half-Heusler compounds. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(5), 776, (2006).
- [27] O. Heusler, *Ann Phys* 19 (1934) 155..
- [28] Bradley, A. J., & Rodgers, J. W. (1934). The crystal structure of the Heusler alloys. *Proceedings of the royal society of london. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 144(852), 340-359, (1934).
- [29] Tajima, K., Ishikawa, Y., Webster, P. J., Stringfellow, M. W., Tocchetti, D., & Zeabeck, K. R. Spin waves in a Heusler alloy  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ . *Journal of the Physical Society of Japan*, 43(2), 483-489, (1977).
- [30] Dai, X., Liu, G., Fecher, G. H., Felser, C., Li, Y., & Liu, H. New quaternary half metallic material  $\text{CoFeMnSi}$ . *Journal of Applied Physics*, 105(7), (2009).
- [31] Xiong, L., Yi, L., & Gao, G. Y. Search for half-metallic magnets with large half-metallic gaps in the quaternary Heusler alloys  $\text{CoFeTiZ}$  and  $\text{CoFeVZ}$  ( $Z = \text{Al, Ga, Si, Ge, As, Sb}$ ). *Journal of magnetism and magnetic materials*, 360, 98-103, (2014).
- [32] Halder, M., Mukadam, M. D., Suresh, K. G., & Yusuf, S. M. Electronic, structural, and magnetic properties of the quaternary Heusler alloy  $\text{NiCoMnZ}$  ( $Z = \text{Al, Ge, and Sn}$ ). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 377, 220-225,(2015).

- [33] Gao, Q., Li, L., Lei, G., Deng, J. B., & Hu, X. R. A first-principle study on the properties of a new series of quaternary Heusler alloys CoFeScZ (Z= P, As, Sb). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 379, 288-293, (2015).
- [34] Hehn, M., Montaigne, F., & Schuhl, A. Magnétorésistance géante et électronique de spin. *Techniques de l'ingénieur. Electronique*, 3(E2135), 1-15.M,(2002).
- [35] Tanaka, C. T., Nowak, J., & Moodera, J. S. Magnetoresistance in ferromagnet-insulator-ferromagnet tunnel junctions with half-metallic ferromagnet NiMnSb compound. *Journal of applied physics*, 81(8), 5515-5517, (1997).
- [36] Jin, Z., Guo, Y., Peng, Y., Zhang, Z., Pang, J., Zhang, Z., & Zhuang, S. "Terahertz spectral signatures of ultrafast spin transports in ferromagnetic Heusler alloy. *Advanced Physics Research*, 2(2), 2200049, (2023).
- [37] Palmstrøm, C. J. (2016). Heusler compounds and spintronics. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 62(2), 371-397,(2016).
- [38] Shukla, V. Observation of critical magnetic behavior in 2D carbon based composites. *Nanoscale Advances*, 2(3), 962-990(2020).
- [39] Rezaei, S., & Ahmadian, F. First-principles study of half-metallic properties in RbCaNZ (Z= O, S, and Se) quaternary Heusler compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 456, 78-86, (2018).
- [40] Yakout, S.M. Spintronics: Future Technology for New Data Storage and Communication Devices. *J Supercond Nov Magn* 33, 2557–2580 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10948-020-05545-8>
- [41] Prinz, G. A. Magnetoelectronics. *science*, 282(5394), 1660-1663, (1998).
- [42] Datta, S., & Das, B. (1990). Electronic analog of the electro-optic modulator. *Applied Physics Letters*, 56(7), 665-667, (1990).
- [43] Kilian, K. A., & Victora, R. H. (2000). Electronic structure of Ni<sub>2</sub>MnIn for use in spin injection. *Journal of Applied Physics*, 87(9), 7064-7066, (2000).
- [44] Tanaka, C. T., Nowak, J., & Moodera, J. S. (1999). Spin-polarized tunneling in a half-metallic ferromagnet. *Journal of applied physics*, 86(11), 6239-6242, (1999).

- [45] Ciorga, M., Einwanger, A., Wurstbauer, U., Schuh, D., Wegscheider, W., & Weiss, D. Electrical spin injection and detection in lateral all-semiconductor devices. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 79(16), 165321, (2009).
- [46] Caballero, J. A., Park, Y. D., Childress, J. R., Bass, J., Chiang, W. C., Reilly, A. C., ... & Petroff, F. Magnetoresistance of NiMnSb-based multilayers and spin valves. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 16(3), 1801-1805,(1998).
- [47] Hordequin, C., Nozieres, J. P., & Pierre, J. Half metallic NiMnSb-based spin-valve structures. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 183(1-2), 225-231. (1998)
- [48] Wang, X., Yuan, H., & Wang, P. Magnetic properties of Mn-doped SnO<sub>2</sub> from first principles. *Physical Review B*, 91(13), 134407, (2015).
- [49] Uchida, K. I., Xiao, J., Adachi, H., Ohe, J. I., Takahashi, S., Ieda, J.,& Saitoh, E. Spin seebeck insulator. *Nature materials*, 9(11), 894-897, (2010).
- [50] Bauer, G. E., Saitoh, E., & Van Wees, B. J. Spin caloritronics. *Nature materials*, 11(5), 391-399, (2012).
- [51] Abada, A., & Marbough, N. Study of new d0 half-metallic half-Heusler alloy MgCaB: first-principles calculations. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 33(3), 889-899, (2020).
- [52] Fasol, G. Simulation of quantum transport of coherent electrons by solving the time-dependent Schrödinger equation. *Advances in colloid and interface science*, 71,77-92, (1997).
- [53] J.M. Thijssen, Delft University of Technology, *Computational Physics*, Cambridge University press (1999).
- [54] Hohenberg, P., & Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864, (1964).
- [55] Dreizler, R. M., & Gross, E. K. Density functional theory: an approach to the quantum many-body problem. Springer Science & Business Media.R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory : An Approach to the QuantumMany-Body Problem*, Springer-Verlag, Berlin, . (2012).

- [56] Parr, R. G. Density functional theory of atoms and molecules. In *Horizons of Quantum Chemistry: Proceedings of the Third International Congress of Quantum Chemistry Held at Kyoto, Japan, October 29-November 3, 1979* (pp. 5-15).
- [57] Kohn, W. Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.*, 71(5), 1253-1266, (1999).
- [58] Hartree, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 24, No. 1, pp. 89-110). Cambridge university press (1928).
- [59] Fock, V. Selfconsistent field "mit Austausch für Natrium. *Zeitschrift für Physik*, 62(11), 795-805,(1930).
- [60] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133, (1965).
- [61] Cottenier, S. Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction. *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium*, 4(0), 41, (2002).
- [62] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865,(1996).
- [63] Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6), 3098,(1988).
- [64] Barth, J., Fecher, G. H., Balke, B., Ouardi, S., Graf, T., Felser, C., ... & Kobayashi, K. Itinerant half-metallic ferromagnets  $\text{Co}_2\text{TiZ}$  (Z= Si, Ge, Sn): Ab initio calculations and measurement of the electronic structure and transport properties. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 81(6), 064404, (2010).
- [65] Tran, F., Blaha, P., & Schwarz, K. Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(19), 196208, (2007).
- [66] Becke, A. D., & Johnson, E. R. A simple effective potential for exchange. *The Journal of chemical physics*, 124(22), (2006).

- [67] Becke, A. D., & Roussel, M. R. Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model. *Physical Review A*, 39(8), 3761, (1989).
- [68] Andersen, O. K. Linear methods in band theory. *Physical Review B*, 12(8), 3060, (1975).
- [69] Slater, J. C. Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, 51(10), 846,(1937).
- [70] Martin, R. M. *Electronic structure: basic theory and practical methods* Cambridge University Press. Cambridge Daw MS, Baskes MI Phys Rev B, 296443, (2004).
- [71] Koelling, D. D., & Arbman, G. O. Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 5(11), 2041, (1975).
- [72] Soler, J. M., & Williams, A. R. Augmented-plane-wave forces. *Physical Review B*, 42(15), 9728, (1990).
- [73] Adrain P. Sutton, *electronic Structure of Materials*, Clarendon Press. Oxford (1992)
- [74] Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical review B*, 50(24), 17953, (1994).
- [75] Smrčka, L. Linearized augmented plane wave method utilizing the quadratic energy expansion of radial wave functions. *Czechoslovak Journal of Physics B*, 34(7), 694-704,(1984).
- [76] Blügel, S., & Bihlmayer, G. Full-potential linearized augmented planewave method. *Computational nanoscience: do it yourself*, 31, 85-129,( 2006).
- [77] Hamann, D. R. Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 42(10), 662. (1979).
- [78] P. Blaha, K. Schwarz, R. Augustyn, *Computer Code WIEN93*, Technical University.
- [79] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, *Phys. Rev. B*, 42, 2051 (1990).
- [80] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, 74, 1387 (1995)

[81] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, 81, 1038 (1998).

[82] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.*, 75, 3545 (1995).

[83] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek, J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).

[84] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D.Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, Technical University, Vienna, (2008).

---

# Chapitre III

## Résultats et discussions

---

## III.1 Introduction

Dans le domaine de la recherche en spintronique, on observe actuellement un intérêt croissant pour l'exploration de nouveaux composés demi-métalliques, en particulier ceux de type  $d^0$  ou  $sp$ , qui ne contiennent pas d'éléments métalliques de transition. Ces matériaux émergents s'avèrent plus appropriés pour des applications pratiques, car ils affichent des moments magnétiques plus faibles. En conséquence, ils génèrent des champs magnétiques externes plus modestes, ce qui contribue à réduire les pertes d'énergie au sein des dispositifs. De plus, ces composés possèdent généralement de larges bandes interdites électroniques ainsi que de grands gaps demi-métalliques, renforçant ainsi leur potentiel d'application en spintronique.

Des recherches théoriques ont prédit l'existence de divers composés quaternaires de Heusler de type  $d^0$ , démontrant que ces matériaux sont non seulement ferromagnétiques et demi-métalliques, mais qu'ils présentent également des caractéristiques attrayantes, telles que des bandes interdites électroniques étendues, des gaps demi-métalliques importants et de faibles moments magnétiques de spin [1].

En outre, les Heuslers quaternaires  $d^0$  affichent un potentiel exceptionnel pour la récupération d'énergie thermoélectrique. Leur capacité à transformer la chaleur résiduelle en électricité en fait des candidats prometteurs pour des sources d'énergie alternatives, offrant des solutions économiques, durables et respectueuses de l'environnement, grâce à l'absence d'éléments toxiques. Ces résultats théoriques incitent fortement à poursuivre l'étude de nouveaux composés de ce type. Ce chapitre s'inscrit dans ce contexte et se divise en deux sections distinctes :

**La première partie** présente une étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermoélectriques des nouveaux composés de Heusler quaternaires  $d^0$   $RbCaYF$  ( $Y = C$  et  $N$ ).

**La deuxième partie** est dédiée à l'analyse des propriétés élastiques, électroniques, magnétiques et thermoélectriques d'une autre série de composés,  $RbCaYF$  ( $Y = Si$  et  $Ge$ ).

## III.2 Etude des propriétés des nouveaux alliages de Heusler

### quaternaires RbCaYF (Y = C et N)

#### III.2.1 Méthode et détails de calcul

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées de plein potentiel (FP-LAPW) [2, 3] de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), telle qu'implémentée dans le code WIEN2k [4], a été utilisée pour prédire les différentes propriétés des nouveaux alliages de Heusler quaternaires RbCaYF (Y = C et N). Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) proposée par Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [5, 6] ainsi que l'approximation du gradient généralisé plus celle de Becke et Johnson modifiée (GGA-mBJ) [7, 8]. Les rayons des sphères de muffin-tin (RMT) ont été choisis égaux à 2 (u.a.) pour Rb, Ca, Y (C et N), et F. Le cut-off des ondes planes ( $K_{\max}$ ) égal à  $8,0/RMT$  pour le développement des fonctions d'onde dans la région interstitielle. La densité de charge développée en série de Fourier a été tronquée à  $G_{\max}=12$  (u.a.)<sup>-1</sup>.

Pour atteindre l'auto-cohérence, un maillage de k-points dans le secteur irréductible de la zone de Brillouin a été généré à partir d'une grille de  $14 \times 14 \times 14$ . L'énergie de coupure a été limitée par la valeur de -6 Ry, ce qui définit la séparation entre les états de valence et de cœur. Le critère de convergence de l'énergie a été fixé à  $10^{-6}$  Ry par unité formulaire ainsi que la limite de la convergence de charge est fixée à  $10^{-4}$  électrons pendant les cycles d'auto-cohérence. Les propriétés thermoélectriques ont été déterminées à l'aide du code BoltzTraP. Cet outil, intégré à l'environnement WIEN2k, s'appuie sur la théorie semi-classique de Boltzmann [9].

#### III.2.2 Propriétés structurales

Pour évaluer les propriétés fondamentales d'un matériau, il est essentiel de procéder à l'optimisation de son énergie totale. Cette étape permet de déterminer la phase cristalline la plus stable. Après avoir atteint la structure en équilibre hydrostatique, il est alors possible de calculer ses propriétés physiques. La méthode conventionnelle pour obtenir ces caractéristiques repose sur le calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour une gamme de volumes variés de la maille élémentaire. Les composés de Heusler quaternaires, représentés par la formule générale X<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>Z, cristallisent dans une structure cubique correspondant au groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  (No 216)

[10]. Ces composés adoptent typiquement une structure de type Y, qui fait référence à la structure cristalline de LiMgPdSn.

L'architecture de cette structure peut être décrite comme consistant en quatre sous-réseaux interpénétrés, formant une structure de type chalcopyrite ordonnée. Chaque type d'atome (X, X', Y, Z) occupe une position spécifique dans la maille conventionnelle :

L'atome X se situe en 4a (0, 0, 0).

L'atome X' se situe en 4b ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ).

L'atome Y se situe en 4c ( $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ ).

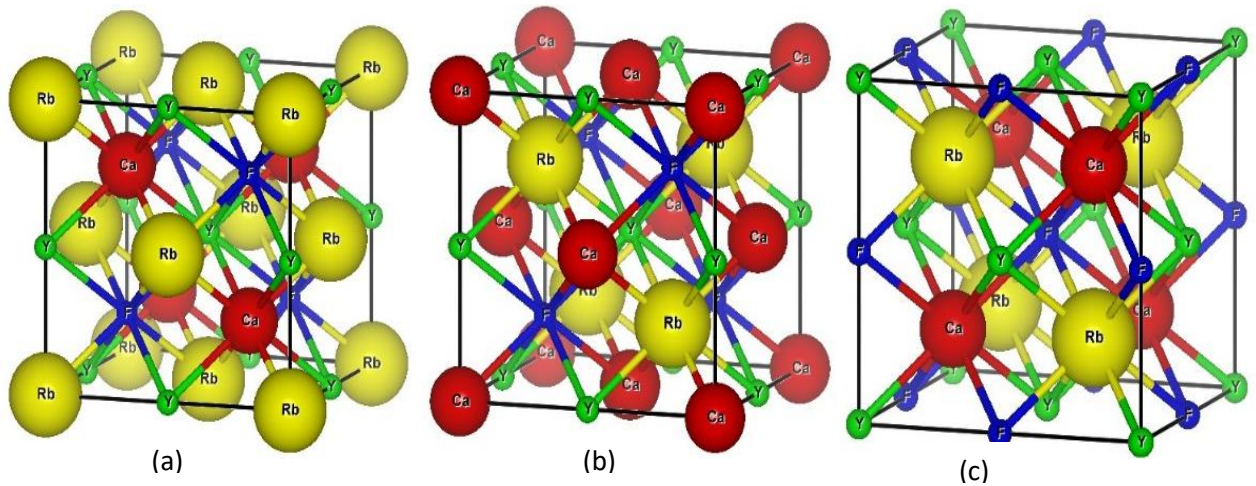
L'atome Z se situe en 4d ( $\frac{3}{4}$ ,  $\frac{3}{4}$ ,  $\frac{3}{4}$ ).

Cette attribution spécifique des atomes aux sites correspond généralement à l'une des trois configurations possibles. De façon générale, ces atomes peuvent en réalité être arrangés selon trois configurations cristallographiques, énergétiquement possibles. Ces trois configurations, présentées dans le tableau III.1, diffèrent par l'ordre d'occupation des sites cristallographiques et possèdent donc des symétries et des propriétés électroniques légèrement différentes. La détermination de la configuration la plus stable (Type I, II ou III) est une étape cruciale dans l'étude de ces matériaux, car elle influence directement leurs propriétés électroniques et magnétiques.

**Tableau III.1:** Positions atomiques dans les trois types d'alliages de Heusler quaternaires RbCaYF (Y=C, N).

	<b>4a(0,0,0)</b>	<b>4b(1/2,1/2,1/2)</b>	<b>4c(1/4,1/4,1/4)</b>	<b>4d(3/4,3/4,3/4)</b>
<b>Y-type(I)</b>	Rb	Y	Ca	F
<b>Y-type(II)</b>	Ca	Y	Rb	F
<b>Y-type(III)</b>	Y	F	Rb	Ca

Ces trois types de structures cristallines pour les composés de Heusler quaternaires RbCaCF et RbCaNF sont considérés dans cette partie, comme illustré dans la figure III.1.



**Figure III.1:** Visualisation de la structure de la maille élémentaire des composés RbCaYF (Y = C et N) pour les structures (a) type-Y(I), (b) type-Y(II) et (c) type-Y(III) à l'aide du logiciel VESTA [11].

Pour d'étudier la stabilité structurale des états fondamentaux des trois configurations, nous avons procédé au calcul de leurs énergies totales en fonction du volume. Cette analyse s'est déroulée selon une approche en deux étapes. Premièrement, les énergies des états ferromagnétiques (FM) pour les trois types (I, II et III) ont été calculées afin d'identifier la configuration la plus stable. Deuxièmement, l'énergie de la configuration la plus stable (de type Y) à l'état ferromagnétique a été comparée à celle de son état non magnétique (NM), permettant de confirmer la nature magnétique de l'état fondamental. Enfin, les courbes d'énergie en fonction du volume obtenues pour chaque cas ont été ajustées à l'équation d'état de Birch-Murnaghan [12], afin d'en déduire les propriétés structurales à l'équilibre, telles que le volume d'équilibre et le module de compressibilité.

Les paramètres structuraux à l'équilibre notamment la constante de maille  $a_0$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée première par rapport à la pression  $B'$ , sont ensuite déterminés en ajustant la courbe d'énergie totale  $E_0$  à l'équation d'état de Birch Murnaghan. L'énergie totale minimale ( $E_0$ ) est également déduite de cet ajustement. L'équation de Birch Murnaghan est donnée par l'expression suivante :

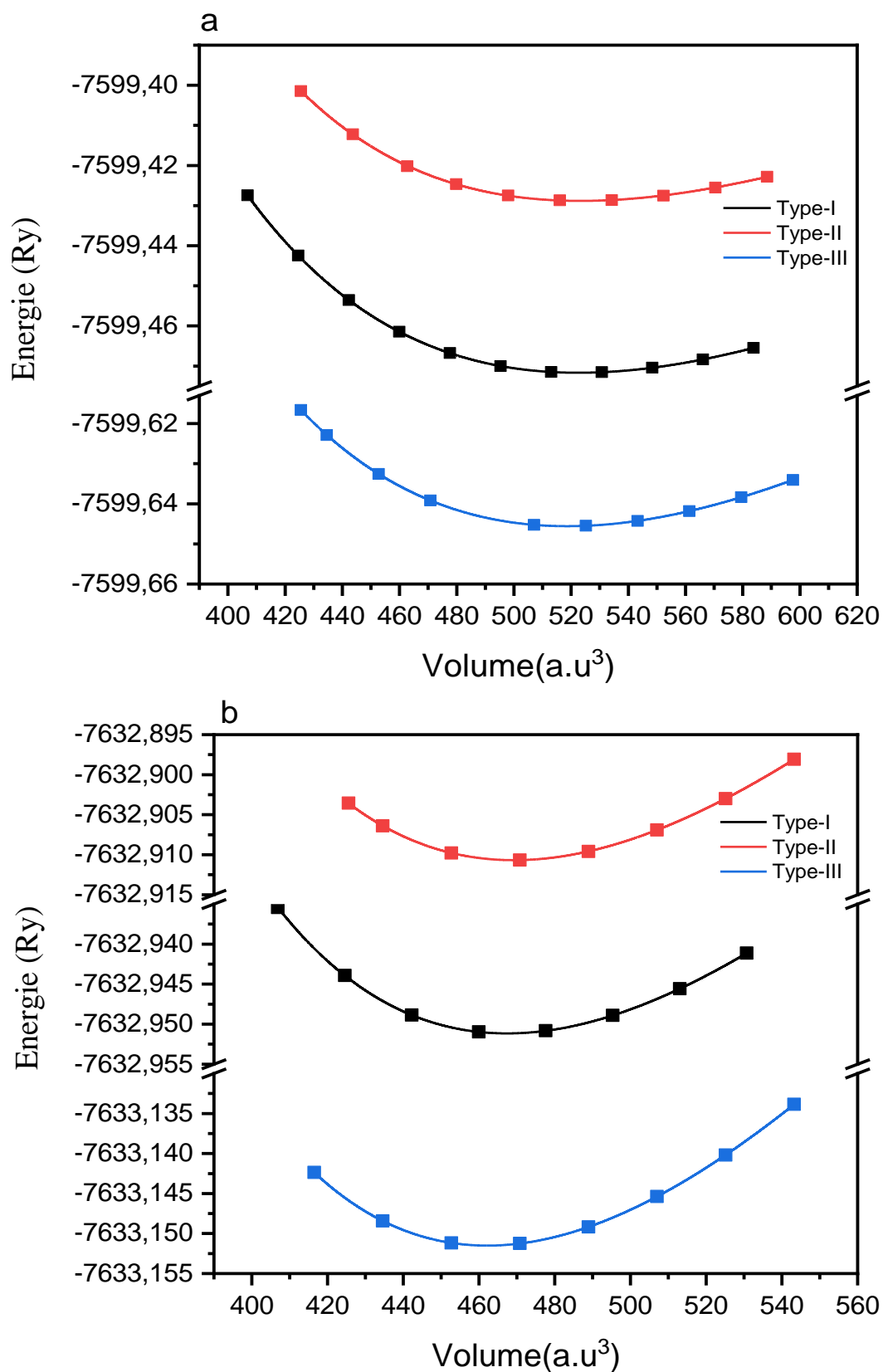
$$E(V) = E_0 + \frac{9 B_0 V_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B' + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (\text{III. 1})$$

Où  $V_0$  est le volume de cellule unitaire de l'état fondamental. Le module de compressibilité  $B$  est déterminé par l'équation (III.2) et sa première dérivée  $B'$  est déterminée à partir de l'équation (III.3) :

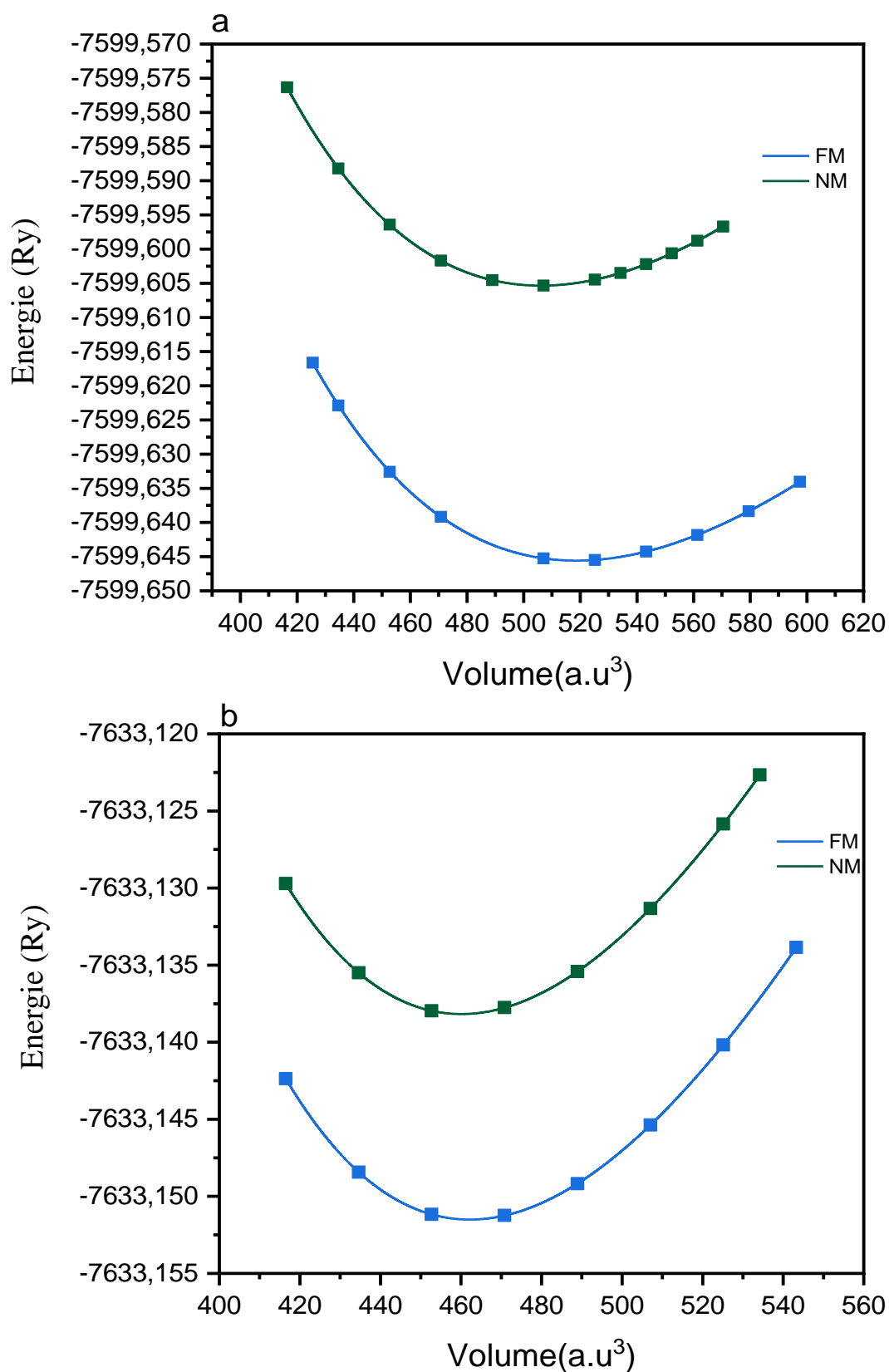
$$V = V_0 \left[ 1 + \frac{B'P}{B_0} \right]^{-\frac{1}{B'}} \quad (\text{III. 2})$$

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III. 3})$$

Les courbes obtenues sont présentées dans les figures III.2 (a) et (b). Les résultats montrent que la phase de type Y-III (structure LiMgPdSn) est la structure la plus favorable pour les composés RbCaCF et RbCaNF, en raison de leurs énergies totales plus basses à l'équilibre. De plus, les deux composés présentent une énergie minimale à l'état ferromagnétique (FM) par rapport à l'état non magnétique (NM) selon les figures III.3 (a) et (b). Cela indique que les composés RbCaCF et RbCaNF, sont plus stables dans l'état ferromagnétique avec la structure de type Y-III. La différence d'énergie entre les états FM et NM met en évidence un couplage ferromagnétique significatif dans les conditions normales.



**Figure III.2:** Énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour les composés RbCaCF (a) et RbCaNF (b) dans les structures de type I, type II et type III.



**Figure III.3:** Énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour les structures de type III, dans les états non magnétique et ferromagnétique, des composés RbCaCF (a) et RbCaNF (b).

Le tableau III.2 présente les différentes valeurs des paramètres structuraux à l'état d'équilibre comme le paramètre de réseau ( $a_0$ ) et l'énergie totale correspondante  $E_0$ , le module de compressibilité ( $B_0$ ) et sa première dérivée par rapport à la pression ( $B'$ ) pour les trois configurations possibles : type Y-(I), type Y-(II) et type Y-(III) pour la phase ferromagnétique (FM) et l'état le plus stable dans la phase non magnétique (NM).

**Tableau III.2 :** Le paramètre de maille  $a_0$  (Å), le module compressibilité  $B$  (GPa), sa dérivée  $B'$ , et l'énergie totale  $E_0$  (en Ry) des composés RbCaYF (Y = C et N) dans les structures de type I, type II et type III.

Alliage	Structure	Phase	$a_0$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$	$E_0$ (Ry)
RbCaCF	Y-type(I)	FM	6.76	31.36	4.78	-7599.471666
	Y-type(II)	FM	6.67	28.06	5.49	-7599.428816
	Y-type(III)	FM	6.74	36.09	4.27	-7599.645574
		NM	6.69	38.32	4.23	-7599.605348
RbCaNF	Y-type(I)	FM	6.51	44.53	5.10	-7632.951160
	Y-type(II)	FM	6.52	42.43	4.97	-7632.910680
	Y-type(III)	FM	6.49	49.14	4.52	-7633.151506
		NM	6.48	50.20	4.47	-7633.138173

D'après les résultats présentés dans le tableau III.2, nous constatons que le paramètre de maille à l'équilibre augmente proportionnellement au rayon atomique de l'anion. Plus précisément, les valeurs calculées sont de 6,49 Å pour le composé RbCaCF et de 6,74 Å pour le composé RbCaNF. Cependant, il est important de souligner qu'à ce jour, aucune donnée théorique ou expérimentale n'est disponible dans la littérature scientifique concernant ces composés. Ainsi, les valeurs de paramètres de maille rapportées ici, de même que l'analyse de leur évolution, constituent des prédictions inédites. Par conséquent, cette étude vient combler un manque dans la littérature en apportant la première modélisation théorique des propriétés structurales de RbCaCF et RbCaNF, posant les bases nécessaires à de futures investigations, qu'elles soient théoriques ou expérimentales.

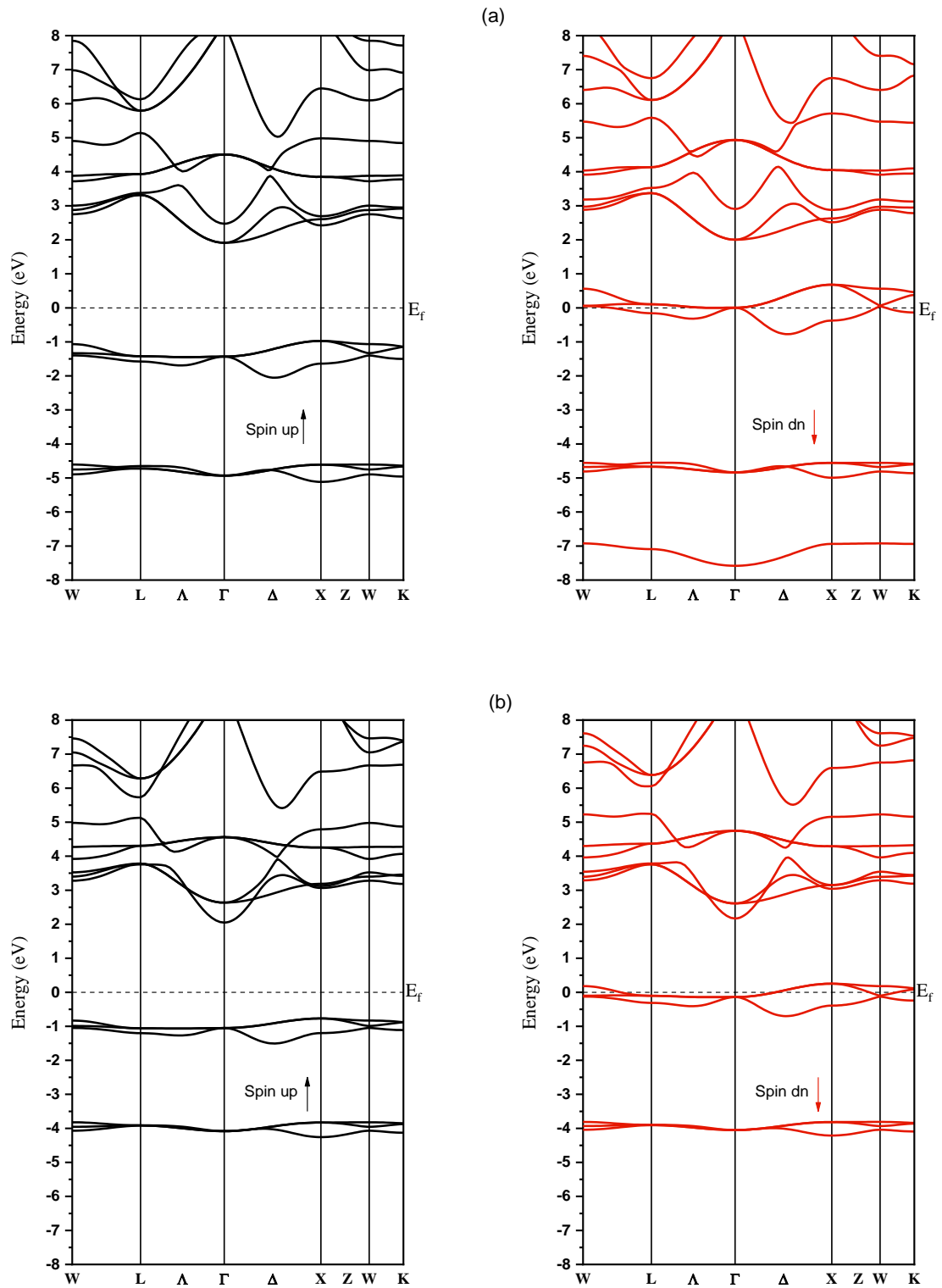
### III.2.3 Propriétés électroniques

L'analyse des propriétés électroniques constitue une étape clé dans la caractérisation des matériaux, car elle permet d'évaluer leur comportement électrique et leur potentiel fonctionnel. Le calcul de la structure de bandes et de la densité d'états (DOS) fournit une compréhension fine de la nature électronique du matériau (métallique, semi-conductrice ou isolante). Ces propriétés dépendent essentiellement de la distribution des électrons dans les bandes de valence et de conduction, ainsi que de la largeur de la bande interdite. Dans ce cadre, les propriétés électroniques des alliages de Heusler quaternaires RbCaYF ( $Y = C$  ou  $N$ ) ont été déterminées à l'état fondamental en utilisant le paramètre de maille optimisé correspondant à la phase Y-(III), identifiée comme la plus stable

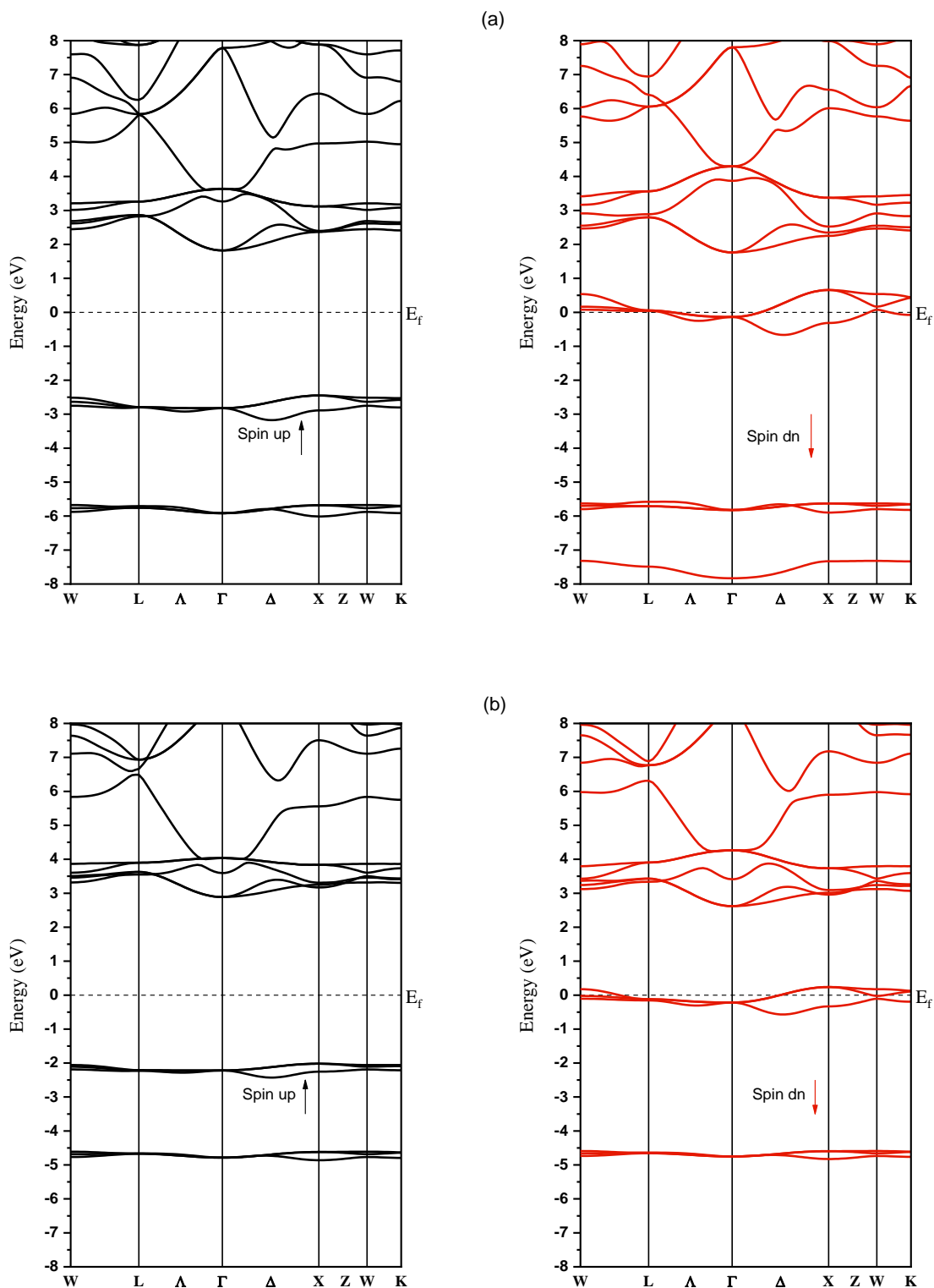
#### III.2.3.1 Structure de bandes

Les structures de bandes des composés RbCaYF ( $Y = C, N$ ) sont examinées en utilisant les approximations GGA et GGA-mBJ. Les structures de bandes électroniques polarisées en spin de RbCaCF et RbCaNF pour les spins up et down, avec les paramètres de maille d'équilibre considérés selon les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin, sont calculées et présentées dans les figures III.4 et III.5 ; le niveau de Fermi est fixé à 0 eV. L'analyse de la structure de bandes révèle séparation prononcée entre les deux canaux de spin, signature d'un comportement électronique singulier.

Pour le spin up, le spectre électronique présente toutes les caractéristiques d'un semi-conducteur à gap indirect. En effet, la transition électronique fondamentale nécessite un transfert de moment cristallin, le maximum de la bande de valence (VBM) étant localisé au point de haute symétrie X de la zone de Brillouin, tandis que le minimum de la bande de conduction (CBM) réside au point  $\Gamma$ . En revanche, le canal de spin down exhibe un comportement métallique, marqué par un chevauchement significatif des bandes de conduction et de valence au niveau de Fermi. Cette absence de gap interdit toute transition isolante pour ce spin, permettant le libre mouvement des porteurs de charge.



**Figure III.4:** Structures de bandes polarisées en spin, calculées avec le paramètre de maille à l'équilibre des composés RbCaCF(a) et RbCaNF(b) en utilisant l'approximation PBE-GGA.



**Figure III.5 :** Structures de bandes polarisées en spin, calculées avec le paramètre de maille à l'équilibre des composés RbCaCF(a) et RbCaNF(b) en utilisant l'approximation PBE-GGA-mBJ.

La coexistence de ces deux états électroniques aux propriétés opposées, semi-conducteur pour un spin et métallique pour l'autre, nous permet de conclure que les composés RbCaYF (où

Y = C, N) sont des demi-métaux. Cette propriété demi-métallique, hautement recherchée pour la spintronique, est quantifiée par la valeur du gap pour le spin majoritaire. Celui-ci, calculé dans la direction  $\Gamma - X$ , s'élève à 2,69 eV pour le composé RbCaCFet à eV pour 2,63 le composé RbCaNF. Il est important de noter que ces valeurs sont obtenues par approximation (GGA).

Les calculs de structure de bande avec les méthodes PBE-GGA et PBE-GGA-mBJ donnent des formes globalement similaires, mais montrent une différence importante dans la valeur du gap. Avec la méthode mBJ, le gap augmente, passant à 4,08 eV pour RbCaCF et 4,73 eV pour RbCaNF, ce qui corrige la sous-estimation typique de la méthode GGA standard. Malgré cette différence, les deux méthodes confirment que les deux alliages de Heusler de type  $d_0$  sont des matériaux ferromagnétiques et demi-métalliques, présentant une polarisation de spin de 100%.

Les gaps demi-métalliques prédits  $E_{HM}$  sont listés dans le tableau III.3. Ce gap est reconnu comme essentiel pour décrire la stabilité du magnétisme d'un demi-métal [13]. RbCaCF et RbCaNF présentent de larges gaps demi-métalliques de 0,87 et 0,67 eV en utilisant GGA, et de 1,73 et 1,93 eV avec GGA-mBJ, illustrant respectivement des caractéristiques demi-métalliques stables. Malheureusement, aucune donnée expérimentale ou théorique n'est disponible pour les composés étudiés en vue d'une éventuelle comparaison.

**Tableau III.3 :** Maximum de la bande de valence (VBM) (eV), minimum de la bande de conduction (CBM) (eV), bande interdite  $E_g$  (eV), gap demi-métallique EHM (eV) des composés RbCaYF (Y = C, N) selon les approximations PBE-GGA et PBE-GGA-mBJ.

Alliage	Approximations	VBM	CBM	$E_g$	$E_{HM}$
RbCaCF	GGA	-0.87	1.81	2.69	0.87
RbCaCF	GGA-mBJ	-2.35	1.73	4.08	1.73
RbCaNF	GGA	-0.67	1.96	2.63	0.67
RbCaNF	GGA-mBJ	-1.93	2.80	4.73	1.93

La principale différence entre les résultats obtenus avec les fonctionnelles GGA-PBE et GGA-mBJ réside dans l'estimation de la bande interdite, cette dernière étant nettement sous-estimée par GGA-PBE. L'introduction de la correction mBJ permet une meilleure séparation des

bandes électroniques. Cela se traduit, notamment dans le canal de spin up, par un décalage vers le bas du maximum de la bande de valence (VBM) : de  $-0,879$  eV à  $-2,351$  eV pour RbCaCF et de  $-0,672$  eV à  $-1,934$  eV pour RbCaNF. Cette amélioration souligne la capacité de la fonctionnelle GGA-mBJ à fournir une description plus précise de la structure électronique.

### III.2.3.2 Densité d'états

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique fondamentale qui quantifie le nombre d'états électroniques disponibles à chaque niveau d'énergie dans un matériau. Elle est cruciale pour l'analyse des propriétés électroniques et notamment pour comprendre les propriétés de transport. L'analyse de la densité d'états partiels (PDOS) permet de décomposer cette quantité en contributions spécifiques, attribuables à chaque atome, type d'orbitales (s, p, d, f) ou même à des groupes d'atomes.

Formellement, la densité d'états  $N(E)$  est définie telle que  $N(E) dE$  représente le nombre d'états électroniques, par maille élémentaire du cristal (ou par unité de volume), dont l'énergie est comprise entre  $E$  et  $E+dE$ . Elle est calculée en intégrant la fonction spectrale sur l'ensemble de la première zone de Brillouin :

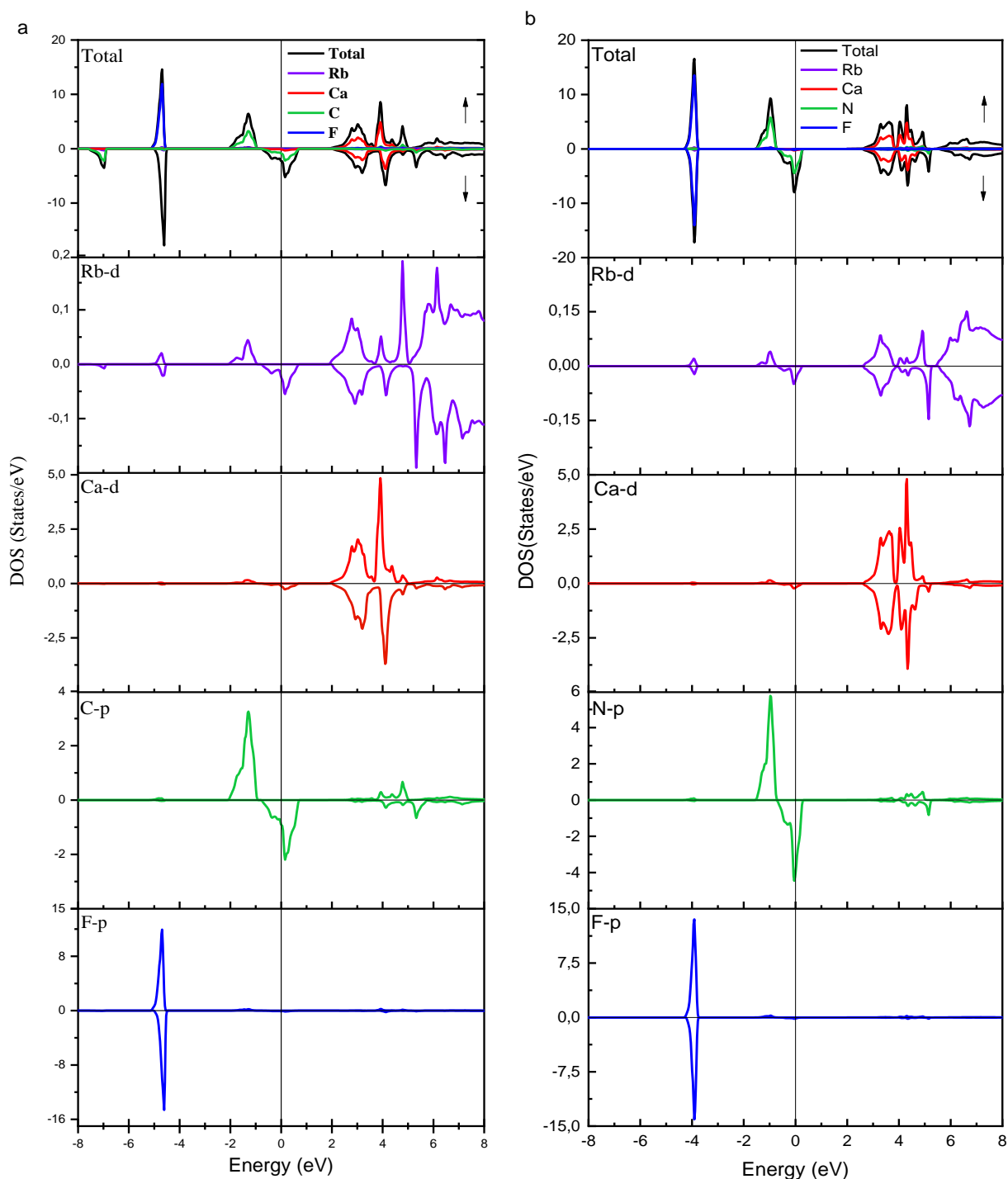
$$n(E) = \sum_n \int \frac{d^2k}{4\pi^2} \delta(E - \varepsilon_n(k)) \quad (\text{III.4})$$

où la somme porte sur toutes les bandes d'énergie  $n$  et l'intégrale sur le vecteur d'onde  $k$ .

Le calcul de la densité d'états partielles (PDOS) s'effectue en projetant les états électroniques constitutifs de la densité d'états totale (TDOS) sur une orbitale spécifique d'un atome. La comparaison de ces deux spectres est essentielle pour comprendre la structure de bandes, car elle permet d'identifier les états électroniques responsables de déterminer le type d'hybridation. Les résultats de structure de bandes indiquent que les composés RbCaCF et RbCaNF présentent un caractère demi-métallique. Pour en illustrer l'origine, nous avons calculé leurs densités d'états totales et partielles via les approximations GGA et GGA-mBJ.

Pour RbCaCF (voir la figure III.6(a)), et en utilisant GGA, la structure la plus basse s'étendant de  $-5$  eV à  $-4,5$  eV provient principalement des états F-p. La deuxième région, comprise entre  $-2$  eV et  $1$  eV, est due aux états C-p avec une faible contribution des états Ca-d. Ainsi, la polarisation de spin est principalement attribuée à la contribution de l'hybridation p-d entre les atomes C et Ca. La structure à partir du minimum de la bande de conduction et au-

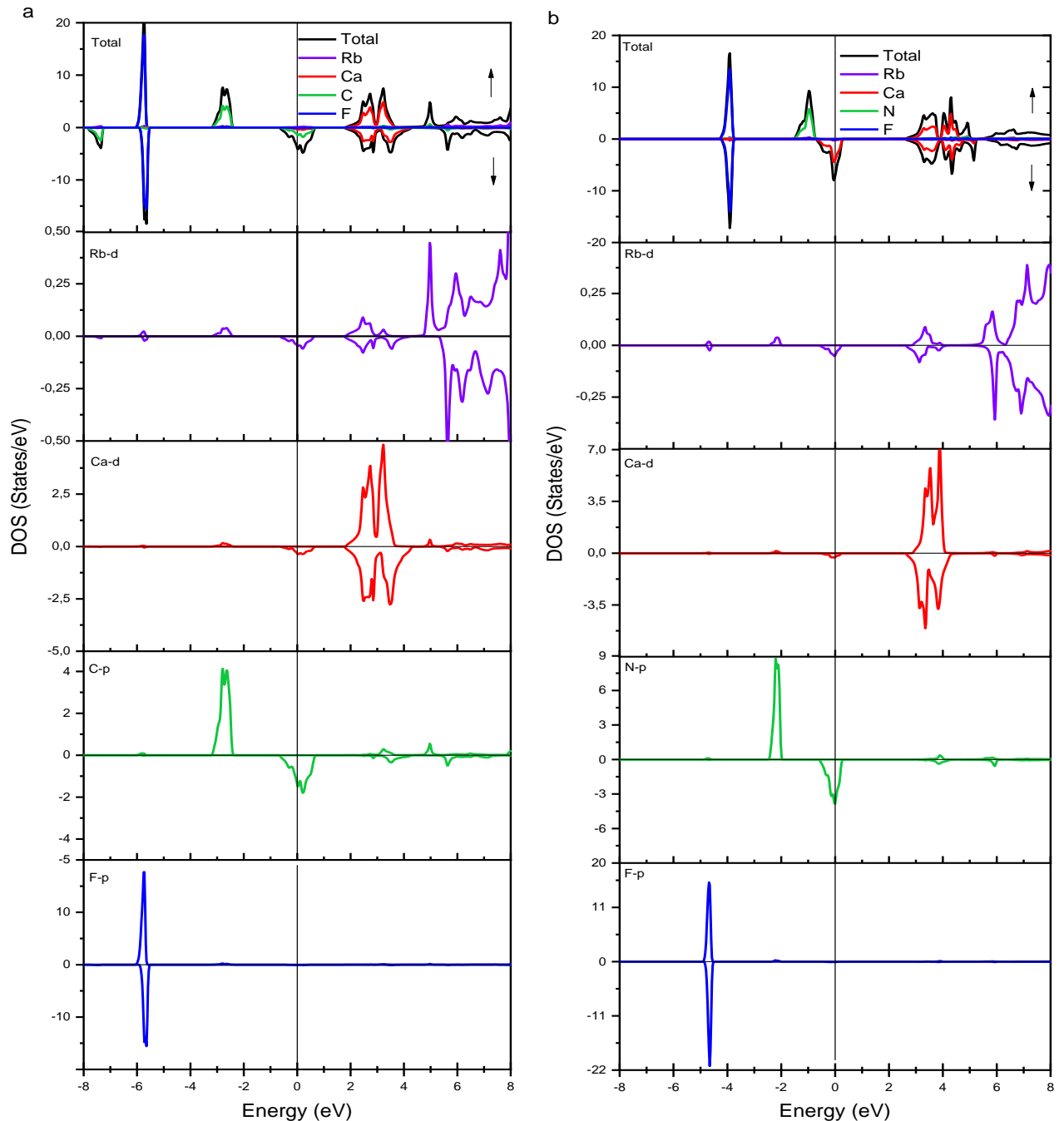
dessus présente une contribution importante des états Ca-d. Pour RbCaNF, la même tendance est observée.



**Figure III.6 :** Les densités d'états totale et partielles calculées pour les composés RbCaCF (a) et RbCaNF (b) en utilisant PBE-GGA.

Le calcul des densités d'états (DOS) spin-polarisées, réalisé dans l'approximation GGA-mBJ (voir les figures III.7 (a) et (b)), révèle un caractère demi-métallique pour les composés

RbCaCF et RbCaNF, similaire à celui obtenu par l'approximation GGA, mais avec une augmentation de la bande interdite. Ce caractère se manifeste par un comportement métallique dans le canal de spin minoritaire et la présence d'une bande interdite au niveau de Fermi dans le canal majoritaire ( $\uparrow$ ).



**Figure III. 7:** Les densités d'états totale et partielles calculées pour les composés RbCaCF (a) et RbCaNF (b) en utilisant PBE-GGA-mBJ.

La différence majeure observée entre les calculs GGA–PBE et GGA–mBJ est que GGA–PBE a sous-estimé la bande interdite. En utilisant les corrections de la fonctionnelle GGA–mBJ, nous pouvons clairement voir que les états F et C dans les canaux spin up sont décalés vers le bas de -0,879 eV avec GGA à -2,351 eV avec GGA–mBJ pour RbCaCF et de -0,672 eV avec GGA à -1,934 eV avec GGA–mBJ pour RbCaNF, car GGA–mBJ produit une meilleure séparation des bandes.

D'après ces figures, nous concluons que les densités d'états totales calculées pour les composés RbCaCF(a) et RbCaNF (b), à l'aide des approximations PBE-GGA (voir figure III.6) et PBE-GGA-mBJ (voir figure III.7), sont principalement dues aux contributions des atomes Ca, Y (C ou N) et F. De plus, une hybridation entre les atomes Ca et Y est observée au niveau de Fermi. Enfin, ces résultats confirment le caractère demi-métallique de ces composés.

### III.2.4 Propriétés magnétiques

Le moment magnétique de spin est défini comme la différence entre le nombre total d'électrons occupant les orbitales de spin majoritaire et celui des orbitales de spin minoritaire:

$$\mu = \sum_m (\eta_{m\sigma} - \eta_{m-\sigma}) \quad (\text{III. 5})$$

Les résultats obtenus pour le moment magnétique total et partiel en ( $\mu_B$ ), de Rb, Ca, Y = (C et N), F et du zone interstitiels, pour les composés RbCaYF (Y=C et N) à l'état d'équilibre dans la structure la plus stable type Y-(III) sont listés dans le tableau III.4.

**Tableau III.4 :** Moments magnétiques atomiques calculés M ( $\mu_B$ ) pour les alliages RbCaYF (Y=C et N).

Alliage	$M_{\text{tot}}$	$M_{\text{Rb}}$	$M_{\text{Ca}}$	$M_{\text{Y}}$	$M_{\text{F}}$	$M_{\text{int}}$
<b>RbCaCF</b>	2.00	0.048	0.047	1.169	0.039	0.699
<b>RbCaNF</b>	1.00	0.016	-0.004	0.794	0.009	0.184

D'après le tableau III.4, nous remarquons que le moment magnétique total est égal à 2 et 1  $\mu_B$  pour les composés RbCaCF et RbCaNF. Cette valeur entière est une signature théorique directe confirmant leur caractère demi-métallique .

De plus, le moment magnétique total de RbCaYF (Y = C et N) comprend cinq contributions : l'atome Rb, l'atome Ca, l'atome F, l'atome Y et la région interstitielle ; nous pouvons clairement voir dans le tableau III.4 que les moments magnétiques des deux composés proviennent

principalement des électrons p des atomes C et N. Le moment magnétique total du composé RbCaCF est composé en cinq parties: le moment magnétique partiel de l'atome de Rb (0.048  $\mu\text{B}$ ), de l'atome de Ca (0.047 $\mu\text{B}$ ), de l'atome C (1.169 $\mu\text{B}$ ), de l'atome F (0.03 $\mu\text{B}$ ), et de la zone interstitielle (0.69 $\mu\text{B}$ ); nous observons une très faible contribution pour l'atome de rubidium (Rb) , atome calcium (Ca) et l'atome fluor (F) alors que la contribution du l'atome de Carbone (C) est dominante. En revanche, la zone interstitielle exhibe une contribution non négligeable. Par conséquent le moment magnétique total dans l'ensemble de ces composés est dû principalement à la participation de l'atome Y(C ou N).

### III.2.5 Propriétés thermoélectriques

Dans le domaine de la conversion d'énergie, les matériaux thermoélectriques suscitent un intérêt croissant en raison de leur capacité à transformer directement un gradient de température en électricité, via l'effet Seebeck. L'évaluation de leurs performances repose sur quatre paramètres clés : le coefficient Seebeck ( $S$ ), la conductivité électrique ( $\sigma$ ), la conductivité thermique totale ( $\kappa$ ) et le facteur de mérite ( $ZT$ ) qui permet de quantifier l'efficacité d'un matériau à convertir la chaleur en énergie électrique. Un matériau thermoélectrique performant doit combiner un fort coefficient Seebeck, une bonne conductivité électrique et une faible conductivité thermique. L'optimisation simultanée de ces propriétés demeure un défi majeur dans la conception de nouveaux composés thermoélectriques à haut rendement. Les équations suivantes représentent chaque paramètre discuté auparavant [14, 15].

$$\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) \left[ -\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (\text{III. 6})$$

$$\kappa_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{e^2 T \Omega} \int \sigma_{\alpha\beta} \varepsilon (\varepsilon - \mu)^2 \left[ -\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (\text{III. 7})$$

$$S_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{e T \Omega \sigma_{\alpha\beta}(T, \mu)} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) (\varepsilon - \mu) \left[ -\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (\text{III. 8})$$

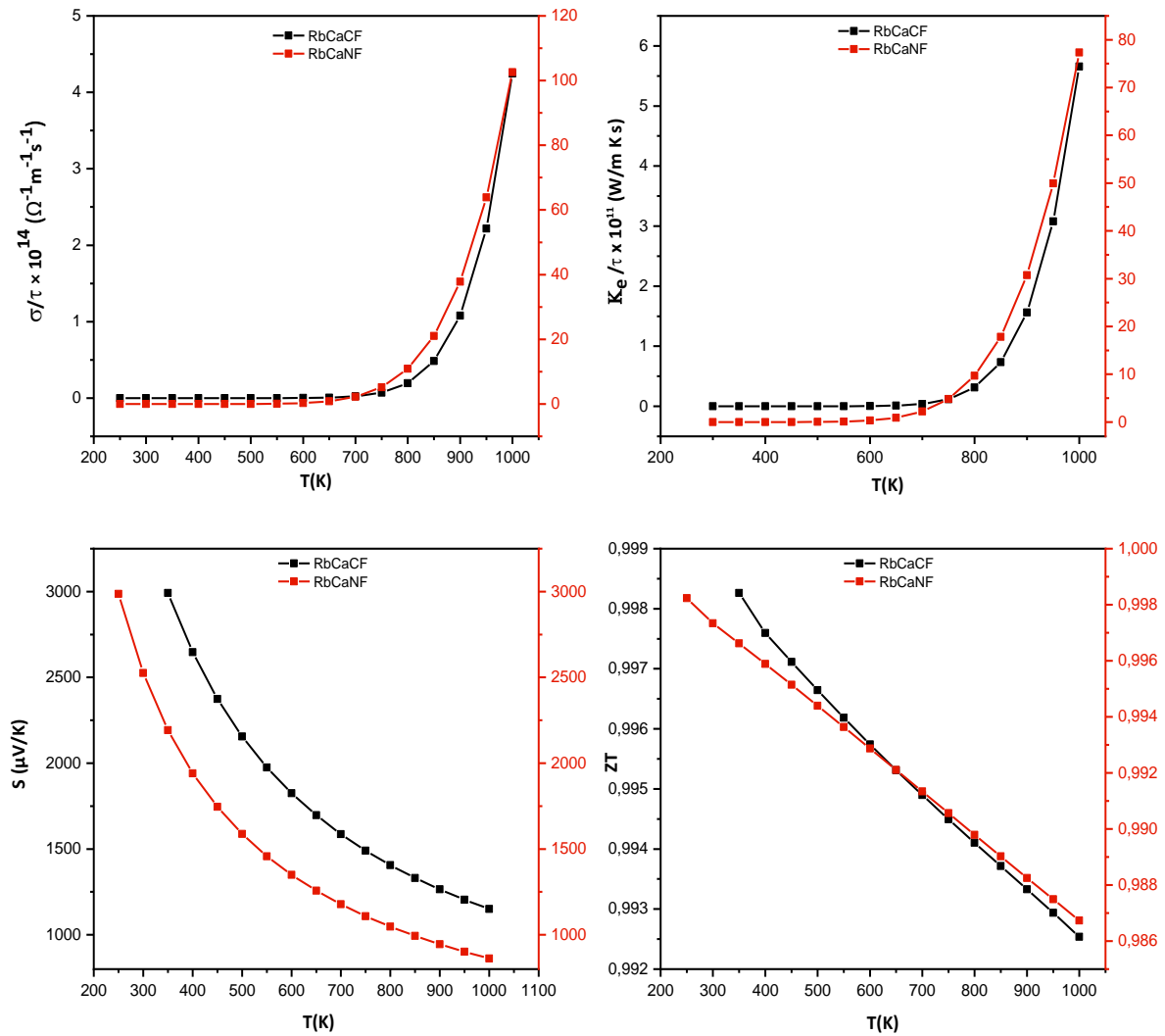
$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (\text{III. 9})$$

Dans ce contexte,  $\alpha$  et  $\beta$  sont des indices tensoriels, tandis que  $\mu$ ,  $\Omega$ ,  $\varepsilon$ ,  $e$  et  $f$  représentent respectivement le potentiel chimique, le volume de la maille unitaire, l'énergie de bande, le niveau de Fermi des porteurs, la charge de l'électron et la fonction de distribution de Fermi-Dirac

des porteurs. L'efficacité thermoélectrique est classiquement mesurée par la figure de mérite sans dimension  $ZT$ , qui est donnée par la formule III.9, où  $S$  est le coefficient Seebeck (thermo-puissance),  $\sigma$  est la conductivité électrique,  $T$  est la température absolue et  $\kappa$  est la conductivité thermique.

Les travaux récents se concentrent sur la conception de nouveaux alliages de Heusler à haute performance thermoélectrique, en explorant diverses combinaisons d'éléments X, Y et Z, ainsi que l'influence des méthodes de synthèse et de traitement. Les matériaux thermoélectriques, capables de convertir un gradient de température en électricité via l'effet Seebeck, présentent un fort potentiel pour des applications énergétiques durables, en particulier dans des environnements extrêmes. Bien que de nombreux composés quaternaires à base de métaux de transition aient été étudiés, les systèmes sans métaux de transition ou riches en éléments à configuration électronique  $d^0$  demeurent encore peu explorés.

Les alliages de Heusler peuvent présenter des coefficients Seebeck élevés selon leur composition et la plage de température. Un coefficient Seebeck élevé est recherché pour des matériaux thermoélectriques efficaces car il indique une tension importante pour une différence de température donnée. Nous rapportons dans cette partie et pour la première fois le coefficient Seebeck :  $S$ , la conductivité électrique :  $\sigma/\tau$ , la conductivité thermique :  $\kappa/\tau$  et la figure de mérite  $ZT$  des nouveaux composés de Heusler quaternaires  $d^0$   $\text{RbCaYF}$  ( $Y = \text{C}$  et  $\text{F}$ ) en utilisant le code BoltzTrap. Les différents paramètres sont présentés sur les figures III.8 (a), (b), (c) et (d).



**Figure III.8 :** Variation de la conductivité électrique totale  $\sigma/\tau$  (a), de la conductivité thermique totale  $\kappa/\tau$  (b), du coefficient Seebeck total  $S$  (c) et de la figure de mérite  $ZT$  (d) en fonction de la température pour les composés RbCaYF (Y= C et N)

La variation de la conductivité électrique  $\sigma/\tau$  en fonction de la température est rapportée sur la Figure III.8 (a). Nous observons que la conductivité électrique des deux composés est presque nulle à température ambiante mais augmente de manière exponentielle avec la température. À 1000 K, elle atteint respectivement  $4,24 \times 10^{14} / \Omega\text{ms}$  et  $102,56 \times 10^{14} / \Omega\text{ms}$  pour RbCaCF et RbCaNF, indiquant ainsi que RbCaNF présente une conductivité électrique plus élevée que RbCaCF, ce qui est cohérent avec les études de la structure de bande.

La Figure III.8 (b) illustre l'évolution de la conductivité thermique totale, notée  $\kappa/\tau$ , en fonction de la température. Nous constatons que les courbes présentent une tendance similaire à celle de la conductivité électrique  $\sigma/\tau$ . Jusqu'à 750 K, les variations de  $\kappa/\tau$  restent faibles, traduisant une relative stabilité thermique. Au-delà de cette température, une augmentation

progressive est constatée. Les valeurs maximales atteignent respectivement  $5,65 \times 10^{11} \text{ W}^{-1} \text{ K}^{-2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour RbCaCF et  $77,31 \times 10^{11} \text{ W}^{-1} \text{ K}^{-2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour RbCaNF.

La Figure III.8(c) présente l'évolution du coefficient Seebeck en fonction de la température. Il est clair que, pour les deux composés de Heusler étudiés, ce coefficient reste positif sur l'ensemble de la plage thermique considérée, ce qui indique une conduction majoritairement assurée par les trous, caractéristiques des matériaux de type \*p\*. Ce comportement est particulièrement favorable pour les applications thermoélectriques, notamment dans la récupération de chaleur résiduelle ou les systèmes de refroidissement à haute efficacité énergétique. On note par ailleurs une décroissance exponentielle du coefficient Seebeck avec l'élévation de la température. À 1000 K, les valeurs atteignent respectivement 1150  $\mu\text{V/K}$  pour RbCaCF et 862  $\mu\text{V/K}$  pour RbCaNF.

Enfin, la figure de mérite  $ZT$ , paramètre clé pour quantifier l'efficacité des matériaux thermoélectriques, a été calculée. Une valeur élevée de  $ZT$  reflète une meilleure performance thermoélectrique, résultant d'un équilibre optimal entre la conductivité électrique, le coefficient Seebeck et la conductivité thermique [16]. Une valeur de  $ZT \approx 1$  est généralement considérée comme indicative d'un bon matériau thermoélectrique. La Figure III.8 (d) illustre l'évolution de  $ZT$  en fonction de la température pour les deux alliages de Heusler étudiés. On observe une légère décroissance de  $ZT$  dans l'intervalle 200–1000 K, tout en conservant des valeurs proches de l'unité pour les deux composés, suggérant un comportement thermoélectrique stable sur une large plage thermique.

En résumé, les alliages de Heusler quaternaires RbCaCF et RbCaNF présentent des propriétés thermoélectriques prometteuses, notamment un comportement de type p, un coefficient Seebeck élevé et un facteur de mérite  $ZT$  proche de l'unité sur une large plage de température. Ces résultats suggèrent une excellente performance thermoélectrique, en particulier à haute température, ce qui positionne ces composés comme de sérieux candidats pour des applications dans la récupération de chaleur résiduelle, les procédés industriels et les centrales thermiques. Leur capacité à convertir efficacement l'excès de chaleur en électricité pourrait contribuer à améliorer le rendement énergétique global tout en réduisant les pertes thermiques.

### III.3. Etude des propriétés des nouveaux alliages de Heusler quaternaires RbCaYF (Y = Si et Ge)

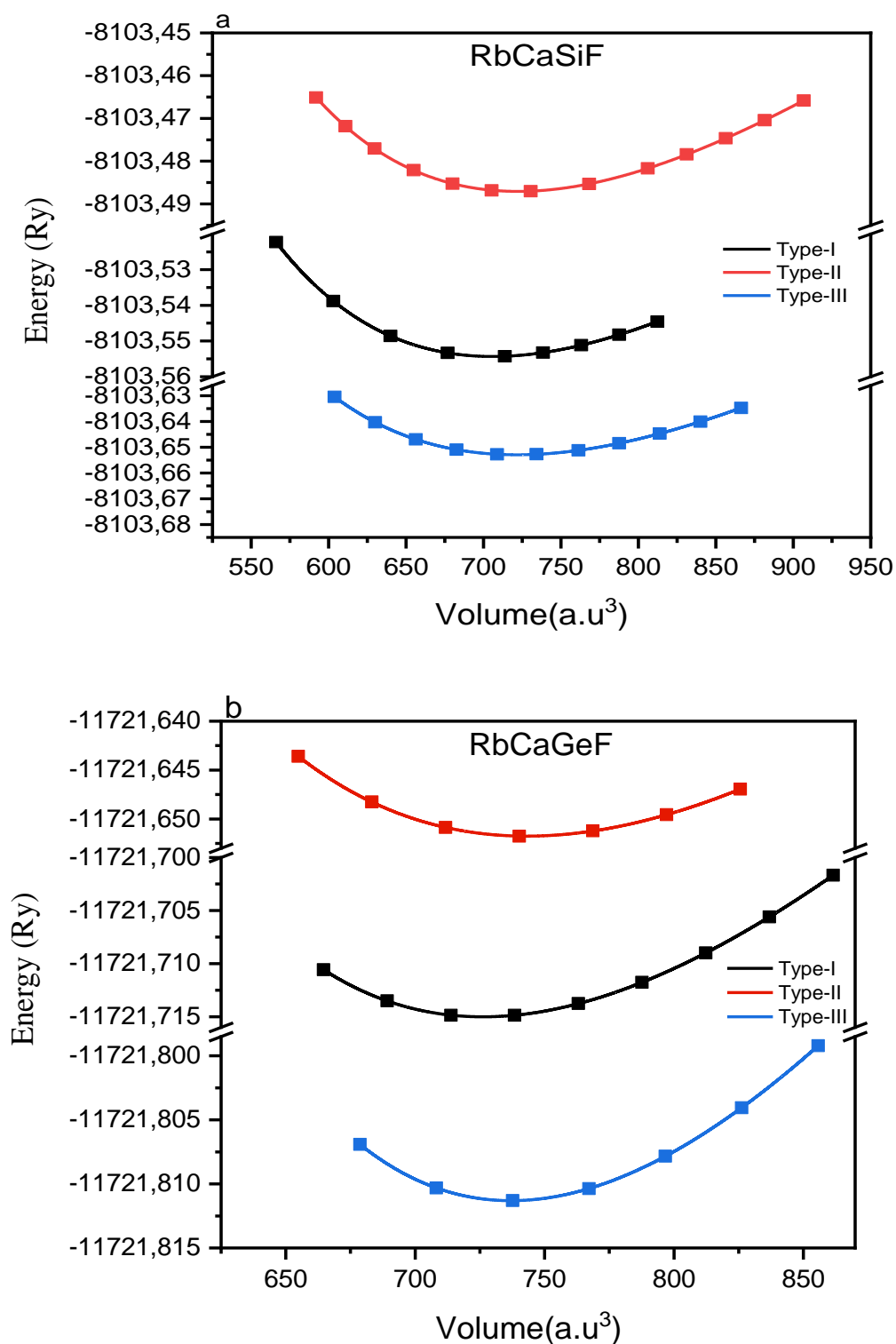
#### III.3.1 Méthode et détails de calcul

Dans cette partie nous avons suivi les mêmes étapes précédentes pour les composés RbCaCF et RbCaNF. Nous avons procédé à quelques changements qui sont détaillés par la suite. Les fonctions de base sont développées en harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères "muffin-tin" et en série de Fourier dans la région interstitielle. À l'intérieur des sphères "muffin-tin", les fonctions d'onde ont été développées jusqu'à un moment orbital maximum  $l_{\max} = 10$ , tandis que dans la région interstitielle, une coupure de vecteur d'onde  $K_{\max} = 8,0/RMT$  a été utilisée pour le développement de Fourier. La densité de charge développée en Fourier a été tronquée à  $G_{\max} = 14$  (u.a.)<sup>-1</sup>. Les rayons des sphères "muffin-tin" (RMT) ont été choisis égaux à 2,8 (u.a.) pour Rb, Ca et Y (Si, Ge), et à 2,0 (u.a.) pour F. Pour l'intégration dans la zone de Brillouin, nous avons utilisé un maillage  $k$  de  $20 \times 20 \times 20$  pour garantir un échantillonnage précis. De plus, l'énergie de coupure a été limitée par la valeur de -6 Ry, séparant les états de valence et de cœur. Le critère de convergence de l'énergie a été fixé à  $10^{-6}$  Ry par unité formulaire et le critère de convergence de la charge a été fixé à  $10^{-4}$  électrons pendant les cycles d'auto-cohérence.

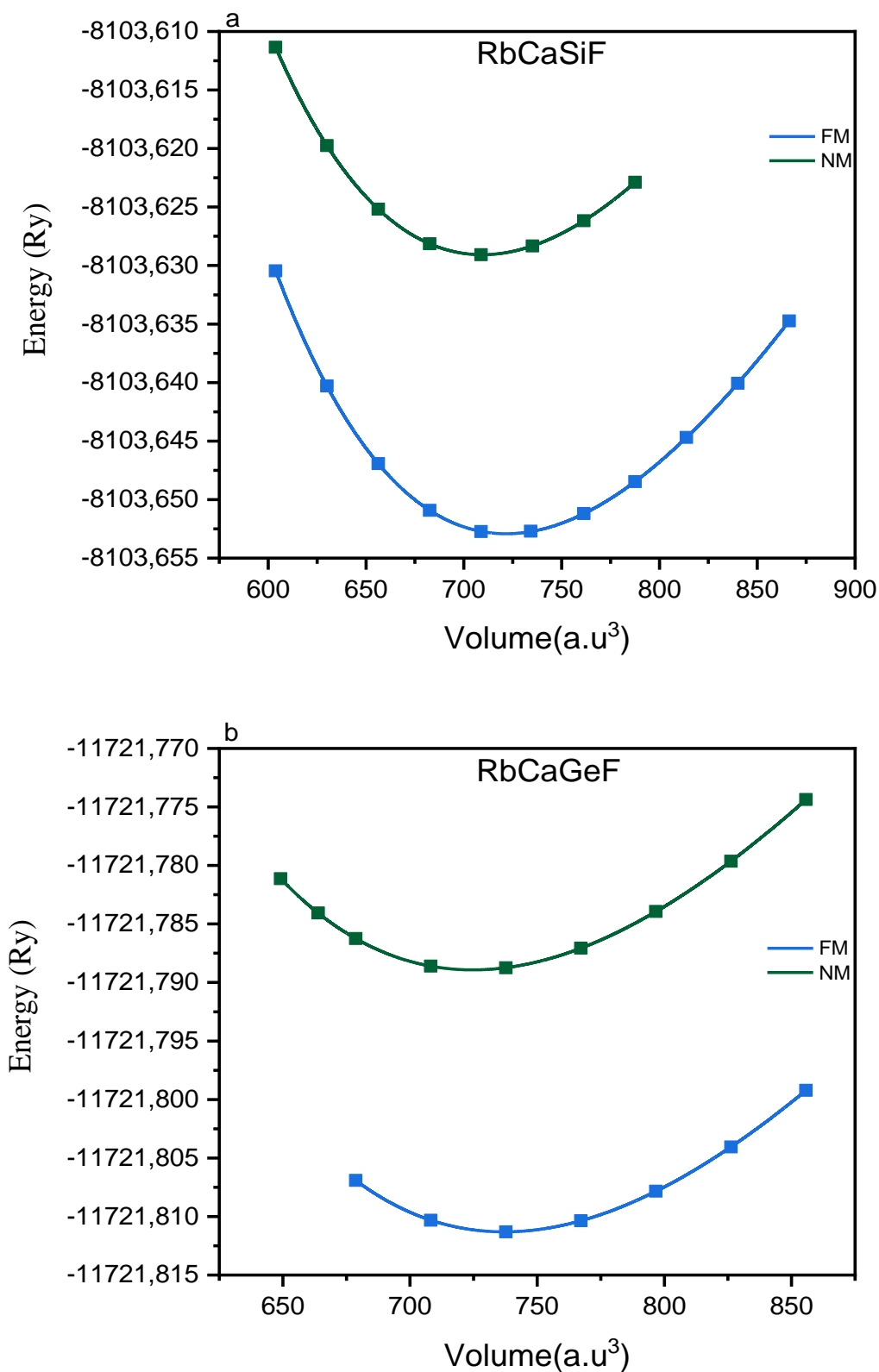
#### III.3.2 Propriétés structurales

Les composés quaternaires de Heusler RbCaYF (Y = Si, Ge) cristallisent dans une structure cubique appartenant au groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  (No. 216), identique à celle observée pour les composés RbCaCF et RbCaNF. Les courbes d'énergie totale en fonction du volume, issues de calculs ab initio (voir figure III.9), indiquent que, pour les deux systèmes étudiés, la phase cristalline de type Y (III) correspond à l'état d'équilibre structural, caractérisé par une énergie minimale. L'étude de la stabilité magnétique, présentée dans la figure III.10, met en évidence que la configuration ferromagnétique (FM) est plus stable énergétiquement que l'état non magnétique (NM), soulignant le rôle stabilisateur de l'ordre magnétique dans ces composés. Il convient de souligner qu'à ce jour, aucune donnée expérimentale ou théorique préalable n'a été rapportée dans la littérature scientifique concernant ces matériaux. Ainsi, les valeurs calculées pour la constante de maille à l'équilibre, le module de compressibilité et l'énergie

totale de formation constituent les premières références disponibles pour les composés RbCaYF (Y = Si, Ge).



**Figure III.9 :** Énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour les composés RbCaSiF (a) et RbCaGeF (b) dans les structures de type I, type II et type III.



**Figure III.10:** Énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour les structures de type III, dans les états non magnétique et ferromagnétique, des composés RbCaSiF(a) et RbCaGeF(b).

Le tableau III.5 résume nos valeurs calculées de la constante de maille à l'équilibre  $a_0$ , du module de compressibilité  $B'$  et de l'énergie totale pour les composés RbCaYF ( $Y = \text{Si}$  et  $\text{Ge}$ ) pour différentes configurations structurales et magnétiques. Les constantes de maille optimisées pour RbCaSiF et RbCaGeF sont respectivement de 7,53 Å et 7,58 Å. On peut observer que les constantes de maille augmentent avec le rayon covalent de l'atome Y. Cette augmentation de la constante de maille s'accompagne d'une diminution du module de compressibilité ( $B$ ), indiquant une plus grande compressibilité.

**Tableau III.5 :** Les paramètres volumiques calculés, incluant le paramètre de maille  $a_0$  (Å), le module compressibilité  $B$  (GPa), sa dérivée  $B'$ , et l'énergie totale  $E_{\text{tot}}$  (en Ry) des composés RbCaYF ( $Y = \text{Si}$  and  $\text{Ge}$ ) dans les structures de type I, de type II et de type III.

Alliage	Structure	Phase	$A(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	$B'$	$E_{\text{tot}}(\text{Ry})$
<b>RbCaSiF</b>	Y-type(I)	FM	7.47	23.09	4.30	-8103.554351
	Y-type(II)	FM	7.53	19.61	4.13	-8103.487071
	Y-type(III)	FM	7.53	25.28	4.18	-8103.652921
		NM	7.49	25.25	4.08	-8103.629073
<b>RbCaGeF</b>	Y-type(I)	FM	7.55	21.14	4.40	-11721.714987
	Y-type(II)	FM	7.60	18.45	4.17	-11721.651754
	Y-type(III)	FM	7.58	24.20	4.28	-11721.811305
		NM	7.54	24.09	4.20	-11721.78892

À l'état d'équilibre, l'énergie totale obtenue pour la configuration ferromagnétique (FM) est systématiquement inférieure à celle de l'état non magnétique (NM) pour l'ensemble des composés étudiés, ce qui indique clairement que la phase FM constitue l'état fondamental le plus stable. En outre, les valeurs relativement élevées du module de compressibilité calculées pour les composés RbCaYF ( $Y = \text{Si}, \text{Ge}$ ) dans la structure de type Y (III) en configuration FM corroborent la stabilité mécanique de cette phase. Sur la base de ces observations, l'ensemble des calculs ultérieurs concernant les propriétés élastiques, électroniques, magnétiques et thermoélectriques des composés RbCaYF ( $Y = \text{Si}, \text{Ge}$ ) a été réalisé en considérant exclusivement la configuration FM-Y (III) comme état de référence.

### III.3.3 Propriétés élastiques

L'évaluation des propriétés mécaniques constitue une étape préalable incontournable avant toute application technologique d'un matériau, les constantes élastiques ( $C_{ij}$ ) jouant un rôle clé dans la description de son comportement sous contrainte. Dans le but d'examiner la

stabilité mécanique des composés RbCaYF (Y = Si et Ge), les constantes élastiques ont été déterminées à l'aide de la méthode de Charpin [17], telle qu'implémentée dans le code WIEN2k. En raison de la symétrie cubique de ces composés, les 21 constantes élastiques du tenseur de rigidité se réduisent à trois constantes indépendantes :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . L'étude des propriétés mécaniques d'un matériau est essentielle avant son adoption dans des applications technologiques, car les constantes élastiques ( $C_{ij}$ ) sont indispensables pour décrire ces propriétés. Les constantes élastiques sont calculées en utilisant la relation contrainte-déformation [18], dérivée en appliquant des distorsions tétraédriques et rhomboédriques qui conservent le volume à la structure cristalline cubique [19]. La constante élastique  $C_{11}$  renseigne sur la résistance à la compression unidirectionnelle,  $C_{12}$  donne des informations sur le module de dilatation lors de la compression, et  $C_{44}$  reflète la résistance du matériau à la déformation en cisaillement.

Les critères de stabilité mécanique pour un cristal cubique, tels que définis par Born et Huang [20], exigent que ses trois constantes élastiques sont positifs et indépendantes satisfassent aux conditions suivantes :

$$\left. \begin{array}{l} C_{11} - C_{12} > 0 \\ C_{12} > 0, C_{44} > 0 \\ C_{11} + 2C_{12} > 0 \\ C_{11} > B > C_{12} \end{array} \right\} \quad (\text{III. 6})$$

Le tableau III.6 indique que les constantes élastiques calculées respectent l'ensemble des critères de stabilité mécanique définis pour les structures cubiques, confirmant ainsi la stabilité élastique des composés RbCaYF (Y = Si et Ge) dans la structure de type Y (III). Par conséquent, ces matériaux présentent une bonne résistance aux déformations élastiques et peuvent être considérés comme mécaniquement stables dans cette configuration cristalline.

**Tableau III.6 :** Constantes élastiques calculées  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  (en GPa) pour les alliages de Heusler RbCaYF (Y = Si et Ge).

Alliage	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
RbCaSiF	53.67	11.42	5.07
RbCaGeF	51.29	10.58	4.10

À ce jour, aucune étude comparable n'a été réalisée sur les constantes élastiques, ce qui fait de nos résultats la première évaluation prédictive de ces propriétés. Ces résultats constituent une référence importante pour les recherches futures et attendent une validation expérimentale.

Les constantes élastiques sont ensuite utilisées pour calculer les propriétés élastiques, telles que le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E, le coefficient de Poisson  $\sigma$  et le facteur d'anisotropie A. Les équations suivantes donnent le module de compressibilité et le module de cisaillement pour une structure cubique [21, 22]

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

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3 C_{44}}{5} \quad (\text{III. 8})$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{III. 9})$$

Où  $G_R$  et  $G_V$  sont respectivement les modules de cisaillement de Reuss et de Voigt. L'approximation de Voigt-Reuss-Hill est utilisée pour estimer la moyenne arithmétique du module de cisaillement à l'aide de l'équation suivante [23] :

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

De plus, le module de Young, le facteur d'anisotropie et le coefficient de Poisson sont exprimés comme suit :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{III. 11})$$

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

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

Les valeurs calculées du module de compressibilité (bulk modulus), du module d'Young, du module de cisaillement isotrope, du coefficient de Poisson, du facteur d'anisotropie, du rapport B/G de Pugh et de la température de fusion sont présentées dans le tableau III.7 .

**Tableau III.7:** Le module de compressibilité (B, en GPa), module de cisaillement isotrope (G, en GPa), module d'Young (E, en GPa), facteur d'anisotropie (A), coefficients de Poisson ( $\nu$ ), rapport de Pugh (B/G) et température de fusion ( $T_{\text{fusion}}$ , en K) pour les composés RbCaYF (Y = Si et Ge).

Alliage	B	G	E	A	$\nu$	B/G	$T_{\text{fusion}}$
RbCaSiF	25.50	11.49	29.98	0.24	0.304	2.21	845.08
RbCaGeF	24.15	10.60	27.76	0.20	0.308	2.27	831.59

Le module de compressibilité B évalue la capacité d'un matériau à résister aux changements de volume lorsqu'il est soumis à une compression uniforme, tandis que le module de cisaillement G représente la réponse d'un matériau à une déformation en cisaillement. Il indique comment le matériau résiste aux changements de forme tout en maintenant un volume constant. Par ailleurs, le module de Young E est une propriété clé des matériaux qui mesure leur rigidité, reflétant leur résistance à la déformation élastique lorsqu'une contrainte est appliquée. D'après le tableau III.7, il apparaît que les valeurs du module de compressibilité pour RbCaSiF et RbCaGeFs ont respectivement de 25,50 et 24,15. Ces valeurs obtenues sont en bon accord avec les valeurs calculées 25,28 et 24,20 déterminées en ajustant l'énergie totale en fonction du volume de la maille unitaire. Cela nous permet d'évaluer avec précision la justesse et la fiabilité des constantes élastiques de nos composés. Les valeurs élevées du module de compressibilité B et du module de cisaillement G indiquent que les alliages de Heusler quaternaires RbCaYF (Y = Si et Ge) présentent une forte résistance à la fracture et à la déformation plastique.

Les résultats du tableau III.7 indiquent que les modules de Young fournis pour RbCaSiF et RbCaGeF sont respectivement de 29,98 et 27,76. Ces valeurs sont considérées comme modérément élevées ; elles contribuent à la rigidité de ces alliages de Heusler quaternaires.

Le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) est un paramètre mécanique essentiel permettant de caractériser la ductilité d'un matériau, ainsi que la nature de ses liaisons interatomiques. Des valeurs élevées de  $\nu$  indiquent en général un comportement ductile et des liaisons métalliques, tandis que des valeurs faibles sont typiques des matériaux fragiles à liaisons covalentes ou ioniques. Comme le montre le tableau III.7, les valeurs de  $\nu$  calculées pour les composés RbCaSiF et RbCaGeF sont respectivement de 0,304 et 0,308. Ces valeurs étant nettement supérieures au seuil empirique de 0,25 [24], elles suggèrent que ces matériaux présentent un comportement ductile et que les liaisons interatomiques prédominantes sont de nature métallique.

L'anisotropie élastique revêt une importance particulière en science des matériaux, car elle est étroitement liée à la propension à la formation de microfissures et de défauts structuraux, notamment lors des processus de croissance cristalline ou sous contraintes mécaniques. Le facteur d'anisotropie élastique  $A$  permet de quantifier ce comportement. Pour une structure cubique. Lorsque  $A = 1$ , le matériau est élastiquement isotrope. Un écart par rapport à l'unité indique une anisotropie élastique, ce qui peut avoir un impact sur la résistance mécanique et la fiabilité du matériau. D'après les résultats présentés dans le tableau III.7, les valeurs calculées du facteur d'anisotropie  $A$  pour les composés RbCaSiF et RbCaGeF s'éloignent de 1, confirmant un comportement élastique anisotrope. Toutefois, l'ampleur modérée de cette anisotropie suggère une faible tendance à la formation de microfissures ou de défauts cristallins durant la croissance, ce qui est favorable pour les applications nécessitant une bonne intégrité structurale.

Le rapport de Pugh ( $B/G$ ) constitue un critère empiriquement reconnu pour distinguer les matériaux fragiles des matériaux ductiles. Selon ce critère, une valeur critique de 1,75 sépare les deux comportements mécaniques : un matériau est considéré comme ductile si  $B/G > 1,75$ , et fragile dans le cas contraire [25]. D'après les résultats rapportés dans le tableau III.7, les composés de Heusler RbCaSiF et RbCaGeF présentent des rapports  $B/G$  de 2,21 et 2,27, respectivement. Ces valeurs, nettement supérieures au seuil critique, indiquent clairement que ces matériaux possèdent un comportement ductile, compatible avec une bonne capacité de déformation plastique avant rupture. Cette ductilité est en accord avec les valeurs élevées du coefficient de Poisson et confirme le potentiel mécanique favorable de ces composés pour des applications technologiques.

La température de fusion des composés est déterminée à l'aide de la relation suivante [26] :

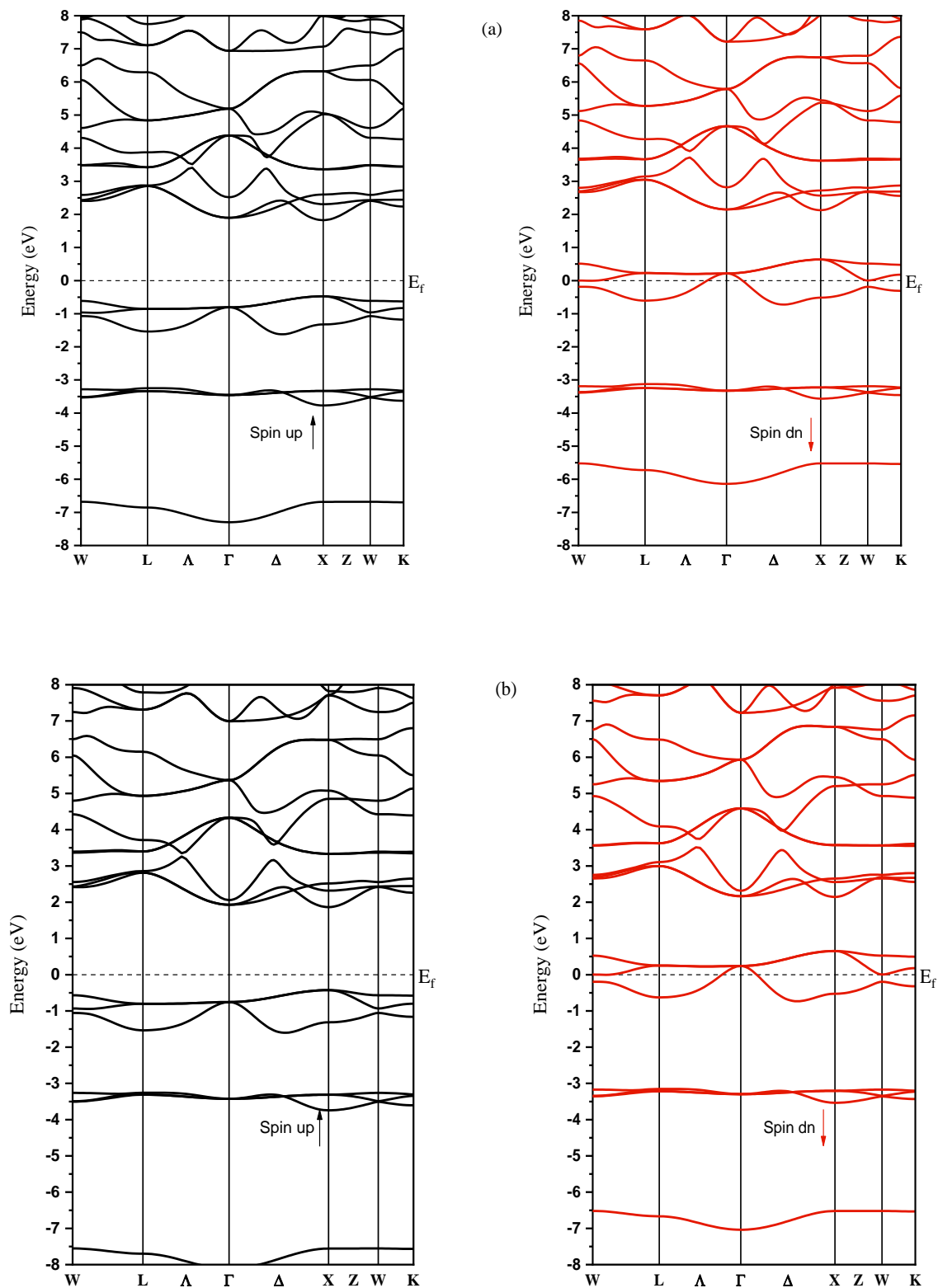
$$T_{fusion} = 607 + 9.3 \times B \pm 555 \quad (\text{III. 14})$$

Le tableau III.7 présente les température de fusion ( $T_{fusion}$ ) calculés à partir de l'équation mentionnée précédemment. Les valeurs obtenues sont de 845,08 K pour le composé RbCaSiF et de 831,59 K pour le composé RbCaGeF. Il est ainsi établi que le composé RbCaSiF présente une température de fusion significativement plus élevée que celle du composé RbCaGeF. Cette différence notable peut être principalement expliquée par la valeur supérieure du module de compressibilité de RbCaSiF. En effet, un module de compressibilité plus important est souvent indicatif d'une rigidité structurale accrue et de liaisons atomiques plus fortes au sein du matériau.

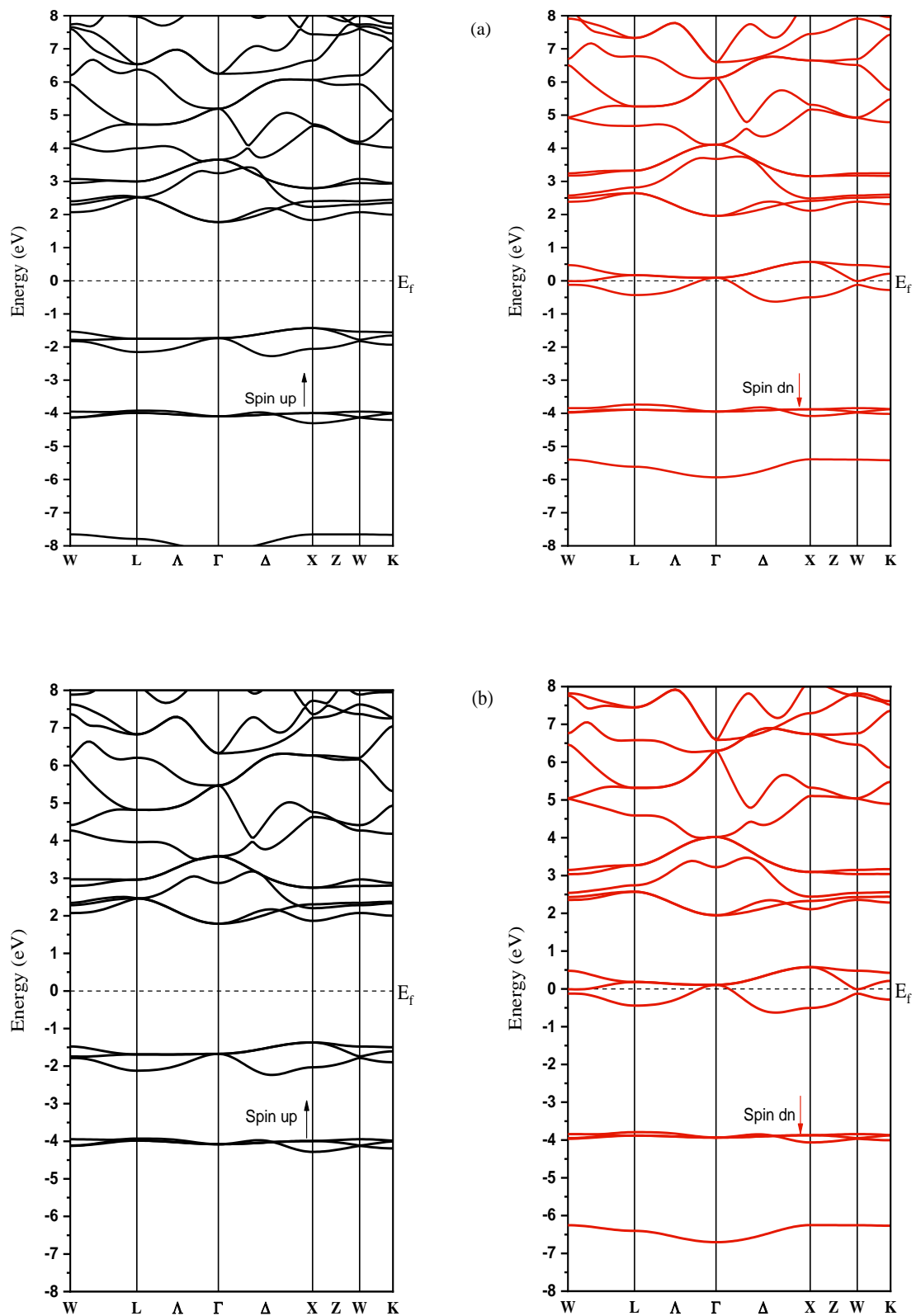
### III.3.4 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques ont été analysées en utilisant les structures de bande projetées en spin le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin réduite et la densité d'états projetée (DOS) pour les composés de Heusler RbCaYF (Y = Si et Ge), en utilisant les approximations GGA et mBJ-GGA. Les structures de bande spin-polarisées pour RbCaYF (Y = Si et Ge), calculées à leur constante de maille d'équilibre, sont représentées sur les figures III.11 et III.12, et le tableau III.8 liste le maximum de la bande de valence (VBM), le minimum de la bande de conduction (CBM), les bandes interdites électroniques calculées ( $E_g$ ) et les bandes interdites demi-métalliques ( $E_{HM}$ ) obtenues en utilisant à la fois GGA et GGA-mBJ.

Pour l'approximation GGA, nos calculs révèlent que les composés de Heusler RbCaSiF et RbCaGeF présentent au niveau de Fermi une bande interdite directe (X-X) dans la structure de bande spin-up, avec une bande interdite  $E_g$  égale à 2,12 et 2,09 eV, respectivement. Alors que la structure de bande spin-down montre un comportement métallique. L'analyse des structures de bande permet ainsi de conclure au caractère demi-métallique des composés Heusler RbCaSiF et RbCaGeF.



**Figure III.11:** Structures de bandes polarisées en spin, calculées avec le paramètre de maille à l'équilibre des composés RbCaSiF(a) and RbCaGeF (b) en utilisant l'approximation PBE-GGA.



**Figure III.12:** Structures de bandes polarisées en spin, calculées avec le paramètre de maille à l'équilibre des composés RbCaSiF(a) and RbCaGeF (b) en utilisant l'approximation PBE-GGA.

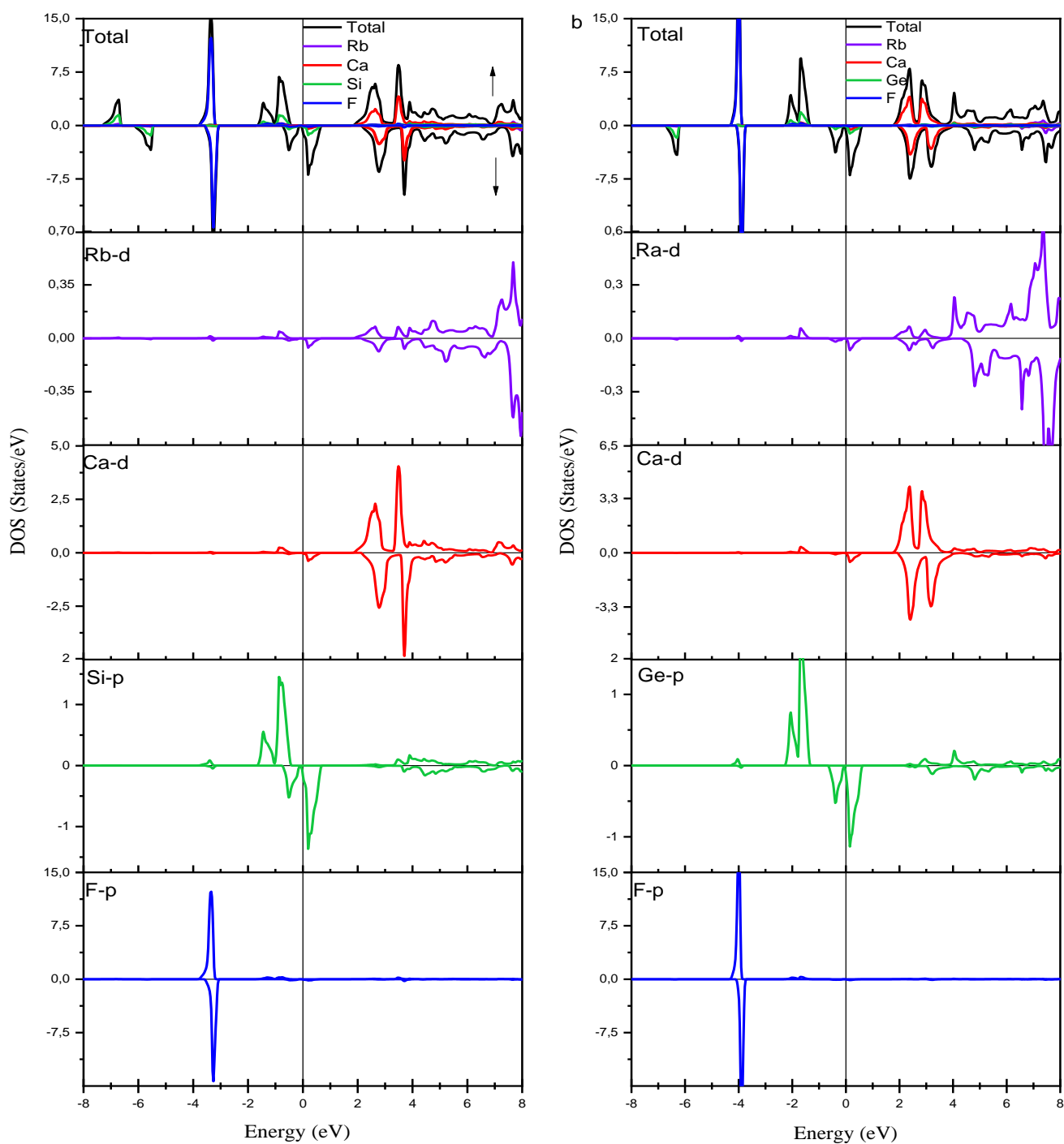
La fonctionnelle mBJ-GGA fournit un traitement plus rigoureux de la structure électronique, ce qui conduit à un élargissement de la bande interdite dans le canal de spin majoritaire. Comme le montrent les figures III.11 et III.12, les structures de bande calculées en utilisant GGA et GGA-mBJ produisent des profils similaires mais prédisent des valeurs significativement différentes pour la bande interdite indirecte (X- $\Gamma$ ).

**Tableau III.8:** Maximum de la bande de valence VBM (eV), minimum de la bande de conduction CBM (eV), bande interdite  $E_g$  (eV) et gap demi-métallique  $E_{HM}$  (eV) des composés RbCaYF (Y = Si, Ge) selon les approximations PBE-GGA et PBE-GGA-mBJ.

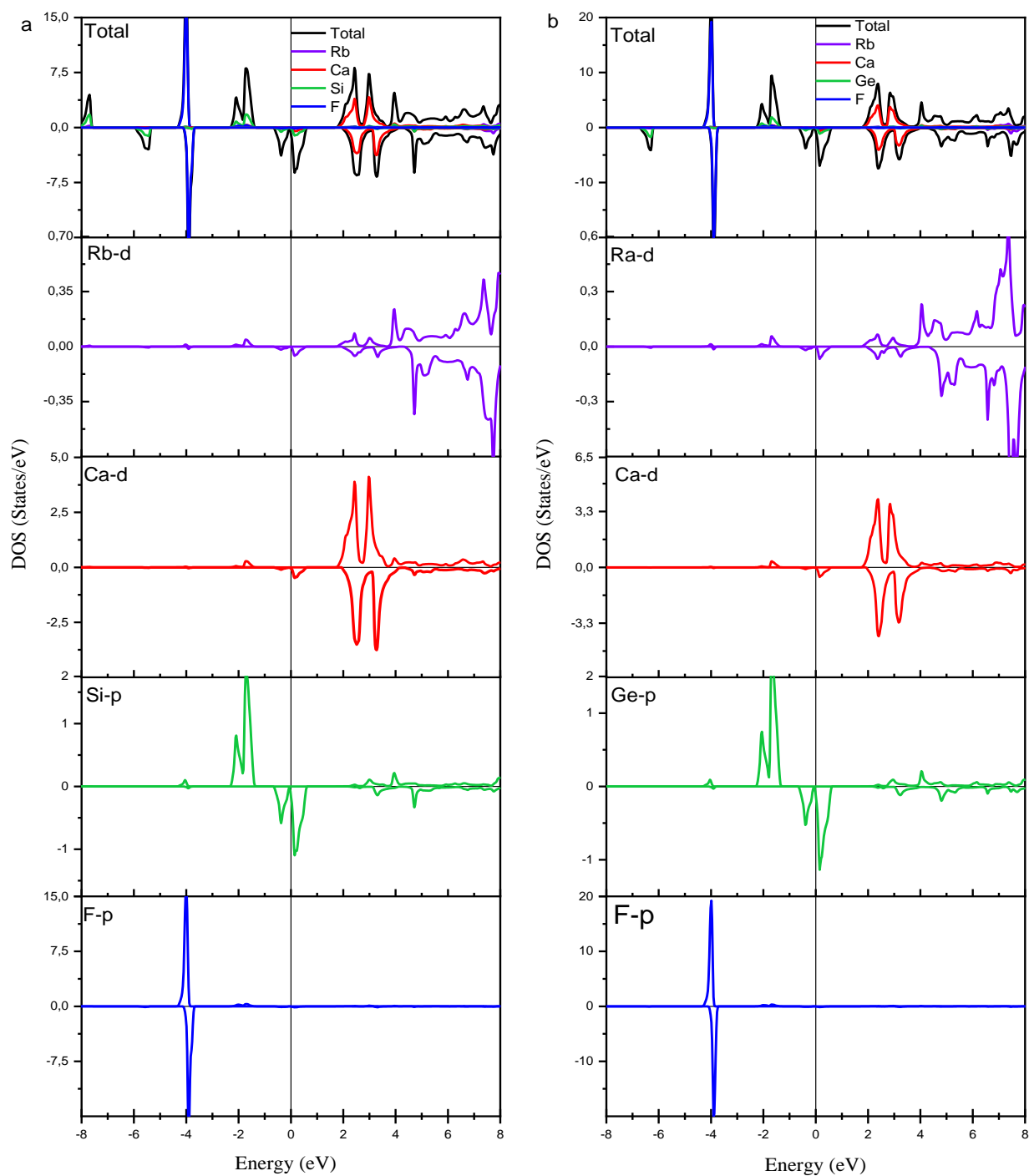
Alliage		VBM	CBM	$E_g$	$E_{HM}$
<b>RbCaSiF</b>	GGA	-0.37	1.74	2.12	0.37
<b>RbCaSiF</b>	GGA-Mbj	-1.32	1.66	2.99	1.32
<b>RbCaGeF</b>	GGA	-0.31	1.77	2.09	0.31
<b>RbCaGeF</b>	GGA-Mbj	-1.26	1.70	2.96	1.26

D'après le tableau III.8, les résultats obtenus confirment que les deux alliages de Heusler sont des matériaux ferromagnétiques demi-métalliques avec une polarisation de spin de 100%. La bande interdite demi-métallique ( $E_{HM}$ ) est un paramètre crucial qui détermine la stabilité du ferromagnétisme demi-métallique. Ces alliages démontrent des bandes interdites demi-métalliques (HM) significatives de 0,37 eV et 0,31 eV en utilisant PBE-GGA, et des valeurs plus élevées de 1,32 eV et 1,26 eV en utilisant PBE-GGA-mBJ pour RbCaSiF et RbCaGeF respectivement, confirmant leur forte stabilité HM. Généralement, des bandes interdites demi-métalliques plus larges sont corrélées avec des températures de Curie plus élevées [27]. Cette implication a également été bien confirmée par Şaşıoğlu et al. [28] qui ont démontré que la demi-métallicité stabilise le ferromagnétisme et élève la température de Curie.

Afin d'analyser l'origine de la demi-métallicité dans les deux alliages, les densités d'états totales et partielles ont été calculées en utilisant à la fois l'approximation du gradient généralisé (GGA) et le potentiel de Becke-Johnson modifié (mBJ). Les résultats sont présentés respectivement dans les figures III.13 et III.14, à leur constante de maille d'équilibre pour les canaux spin-down et spin-up.



**Figure III.13 :** Les densités d'états totales et partielles calculées pour les composés RbCaSiF(a) and RbCaGeF (b) en utilisant PBE-GGA.



**Figure III.14:** Les densités d'états totales et partielles calculées pour les composés RbCaSiF (a) et RbCaGeF(b) en utilisant PBE-GGA-mBj.

L'analyse de la DOS confirme un comportement semi-conducteur dans le canal de spin majoritaire et un comportement métallique dans le canal minoritaire. Ceci indique que les composés RbCaSiF et RbCaGeF sont de véritables matériaux ferromagnétiques demi-

métalliques avec une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi, ce qui est en excellent accord avec les calculs de structure de bande.

En appliquant les approximations PBE-GGA et PBE-GGA-mBJ, la DOS totale calculée, révèle que la région énergétique près du niveau de Fermi est principalement dominée par les états Si et Ge respectivement pour les composés RbCaSiF et RbCaGeF, avec des contributions mineures des états Ca tandis que la contribution des états Rb et F est négligeable. La bande d'énergie la plus basse, située entre  $-4,0$  eV et  $-3$  eV, est principalement dérivée des orbitales p de l'atome atome de fluor (F).

Comme le montrent les figures III.13 et III.14, le comportement demi-métallique de ce système provient principalement de l'hybridation polarisée en spin entre les états Si/Ge-p et Ca-d près du niveau de Fermi. Cette hybridation place les états de spin minoritaires au niveau de Fermi et provoque leur croisement, conférant ainsi un caractère métallique à ce canal. Alors que dans l'état de spin majoritaire, le niveau de Fermi se trouve dans une bande interdite, ce qui lui confère un caractère semi-conducteur.

De plus, l'effet de dédoublement d'échange (exchange splitting), principalement observé dans les états p de Si/Ge, pousse les états de spin minoritaires au-dessus du niveau de Fermi tout en décalant les états de spin majoritaires en dessous du niveau de Fermi. La structure électronique, à partir du maximum de la bande de valence vers les énergies plus basses, est principalement dominée par les états F-p et Si/Ge-p, tandis que le minimum de la bande de conduction présente une contribution dominante des états Rb-d et Ca-d.

Pour les deux approximations (PBE-GGA et PBE-GGA-mBJ), les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) obtenues sont cohérentes avec les structures de bandes précédemment décrites. De plus, leur asymétrie entre les spins confirme le caractère ferromagnétique et la présence d'un moment magnétique dans les composés RbCaSiF et RbCaGeF.

### III.3.5 Propriétés magnétiques

Afin d'analyser les propriétés magnétiques, le tableau III.9 résume le moment magnétique total calculé  $M_{\text{tot}}$ , les moments magnétiques atomiques et le moment interstitiel des alliages des deux Heuslers quaternaires RbCaYF (Y=Si et Ge) dans la structure de type Y-III avec l'état FM à la constante de maille d'équilibre. Comme illustré dans ce tableau, le moment magnétique total de ces composés a une valeur entière exacte de  $2 \mu_B$ , ce qui confirme le caractère demi-métallique (HM) de ces alliages. Cette valeur est nettement inférieure au moment magnétique

généralement trouvé dans les composés de Heusler quaternaires conventionnels contenant des métaux de transition. Les matériaux présentant de faibles moments magnétiques offrent des avantages distincts pour les applications technologiques, en particulier pour minimiser les effets de champ parasite et réduire les pertes d'énergie dans les dispositifs.

**Tableau III.9:** Les moments magnétiques atomiques calculés  $M(\mu\text{B})$  pour les alliages RbCaYF (Y=Si et Ge) ainsi que la température de Curie en degrés Kelvin.

Alliage	$M_{\text{tot}}$	$M_{\text{Rb}}$	$M_{\text{Ca}}$	$M_{\text{Y}}$	$M_{\text{F}}$	$M_{\text{int}}$	$T_{\text{c}}$
RbCaSiF	2.00	0.05	0.12	1.01	0.06	0.73	385
RbCaGeF	2.00	0.06	0.14	0.95	0.06	0.77	385

Comme l'indique le tableau III.9, l'atome Y (Si ou Ge) constitue la principale source du moment magnétique total dans ces alliages, en raison d'une séparation d'échange marquée entre les bandes de spin majoritaire et minoritaire le concernant. Dans ces systèmes dépourvus de métaux de transition, les atomes Rb, Ca et F, bien que présentant des moments magnétiques locaux quasi nuls, jouent un rôle fondamental dans l'induction du magnétisme global. Cette influence indirecte s'explique notamment par leur participation au réarrangement électronique global via des transferts de charge significatifs. En effet, les atomes électropositifs Rb (0,82 sur l'échelle de Pauling) et Ca (1,0) transfèrent une densité de charge notable vers les sites plus électronégatifs tels que Si (1,90), Ge (1,81) et F (3,98), favorisant ainsi une polarisation spinique à l'échelle du réseau.

De plus, la contribution non négligeable du site interstitiel au moment magnétique total suggère une hybridation électronique complexe dans ces composés. Enfin, la température de Curie, définie comme le seuil critique au-delà duquel la phase ferromagnétique devient paramagnétique, représente un paramètre déterminant pour l'exploitation fonctionnelle des alliages de Heusler demi-métalliques. Son évaluation permet de circonscrire le domaine thermique d'application de ces matériaux dans des dispositifs spintroniques.

Afin de confirmer l'application des matériaux dans le domaine technologique de haute performance, nous avons estimé la température de Curie  $T_{\text{C}}$  selon le modèle présenté dans des études antérieures [29,30] en appliquant une relation linéaire comme suit :

$$T_{\text{C}} = 23 + 181 * M_{\text{tot}} \quad (\text{III. 15})$$

La valeur de  $T_C$  trouvée est de 385 K pour les deux composés. Si la température de Curie est supérieure à la température ambiante, alors le matériau possède une aimantation utile même à température ambiante et peut être utilisé facilement sans avoir à refroidir l'échantillon. Cette valeur est supérieure aux températures ambiantes, rendant les composés étudiés adaptés aux dispositifs spintroniques.

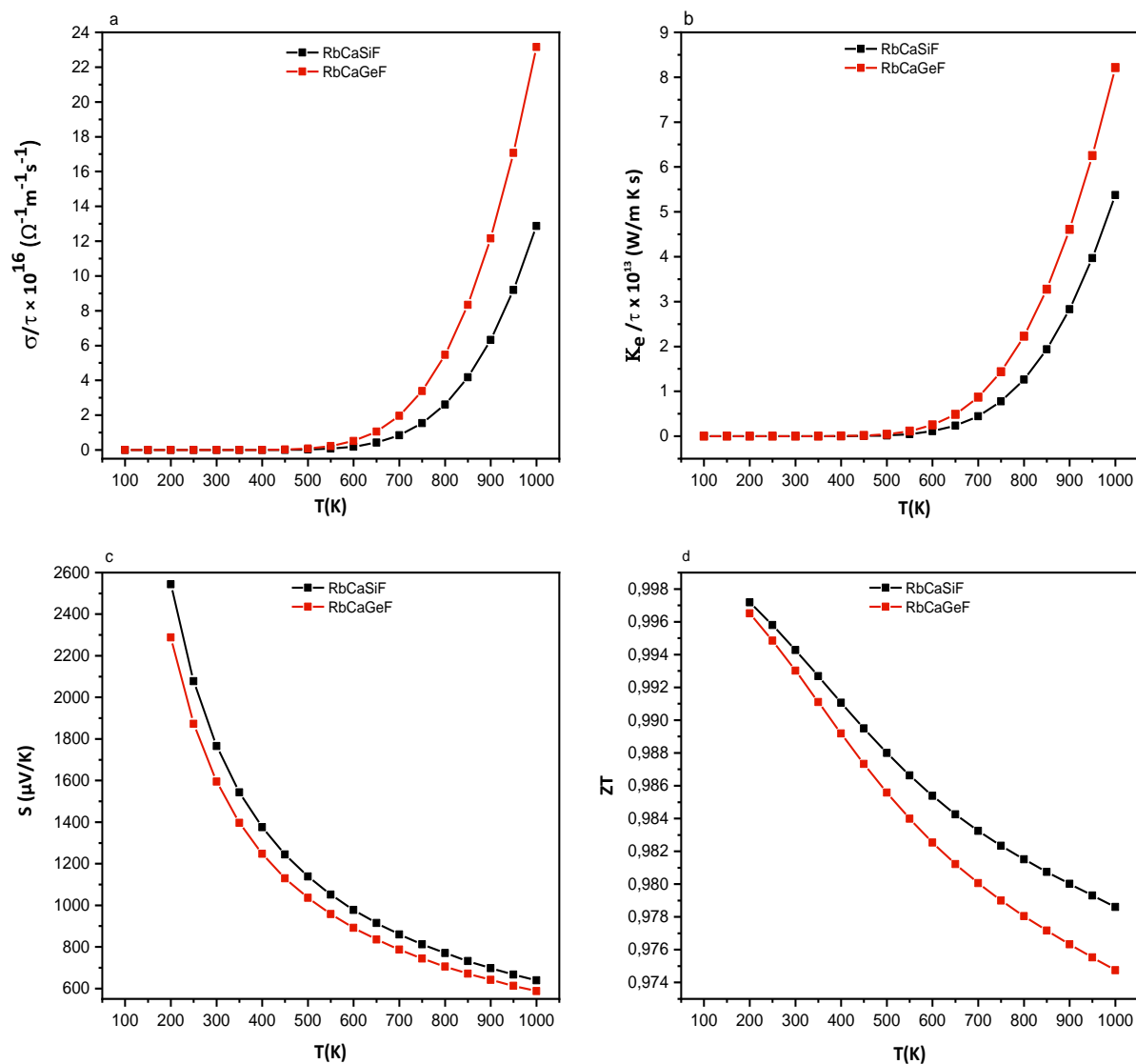
### III.3.6 Propriétés thermoélectrique

Un matériau thermélectrique idéal devrait combiner un coefficient Seebeck élevé et une forte conductivité électrique avec une faible conductivité thermique électronique pour une conversion efficace de la chaleur en électricité. La figure III.15 présente la variation de conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ ) (a), de la conductivité thermique électronique ( $\kappa_e/\tau$ ) (b), du coefficient Seebeck (S) (c) et du facteur de mérite thermélectrique (ZT) (d) pour les alliages RbCaYF (Y = Si et Ge) sur la plage de température de 100 à 1000 K.

Pour cette partie, nous soulignons que les effets de transition de phase magnétique ont été négligés dans nos calculs thermélectriques. Le mouvement des électrons des régions à haute température vers les régions à basse température génère un courant électrique, nécessitant des matériaux avec une excellente conductivité électrique pour des performances thermoélectriques optimales. La conductivité électrique par temps de relaxation ( $\sigma/\tau$ ) est présentée sur la figure III.15 (a). La  $\sigma/\tau$  présente une dépendance non-linéaire à la température, augmentant de  $5,82 \times 10^6$  et  $1,13 \times 10^8 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à 200 K à  $12,87 \times 10^1 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et  $23,15 \times 10^{16} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à 1000 K pour RbCaSiF et RbCaGeF, respectivement.

La conductivité thermique représente la capacité de transfert de chaleur d'un matériau à la fois électronique, provenant du mouvement des électrons, et phononique, provoquée par les vibrations du réseau. La conductivité thermique totale  $\kappa$  est la somme de la conductivité thermique électronique  $\kappa_e$  et de la conductivité thermique du réseau  $\kappa_p$ , où nous ne considérons que la conductivité thermique électronique. Les valeurs de  $\kappa_e/\tau$  restent faibles jusqu'à 500 K mais augmentent significativement à des températures plus élevées, atteignant  $5,37 \times 10^{13}$  et  $8,21 \times 10^{13} \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à 1000 K pour RbCaSiF et RbCaGeF, respectivement.

Le coefficient Seebeck dans les matériaux demi-métalliques, qui quantifie leur capacité à convertir un gradient de température en tension électrique, et le signe du coefficient Seebeck révèle le type de porteur de charge avec des valeurs positives représentant une conduction par trous de type p et des valeurs négatives indiquant un transport électronique de type n, crucial pour les dispositifs thermoélectriques.



**Figure III.15:** Variation de la conductivité électrique totale  $\sigma/\tau$  (a), de la conductivité thermique totale  $\kappa/\tau$  (b), du coefficient Seebeck S (c) et de la figure de mérite ZT (d) en fonction de la température pour les composés RbCaYF (Y= Si et Ge).

Comme le montre la figure III.15 (c), tous les composés de Heusler RbCaYF (Y = Si et Ge) présentent des coefficients de Seebeck (S) positifs sur toute la plage de température et ce signe positif identifie les trous comme les porteurs de charge dominants dans ces matériaux de type p. L'augmentation rapide du coefficient Seebeck (S) à basse température (< 200 K) suggère une faible concentration de porteurs. Sur la plage de température de 200 à 1000 K, le coefficient Seebeck (S) diminue linéairement avec l'augmentation de la température depuis des valeurs initiales de 2543,4  $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  et 2287,65  $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  jusqu'à 639,16  $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  et 587,95  $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  pour RbCaSiF et RbCaGeF, respectivement.

La performance thermoélectrique est quantifiée par le facteur de mérite dimensionnel  $ZT$ . Comme montré sur la figure III.15 (d), les valeurs  $ZT$  calculées pour les matériaux étudiés sont tracées en fonction de la température. Le facteur de mérite thermoélectrique maximum ( $ZT$ ) atteint 0,997 et 0,996 à 200 K pour RbCaSiF et RbCaGeF, respectivement.

Les valeurs de conductivité électrique, de conductivité thermique électronique, de coefficient Seebeck et de facteur de mérite  $ZT$  à température ambiante sont résumées dans le tableau III.10. Les composés RbCaSiF et RbCaGeF démontrent des performances thermoélectriques exceptionnelles à 300 K, caractérisées par des coefficients Seebeck élevés allant respectivement de 1595 à 1765  $\mu\text{V/K}$ . RbCaGeF offre une conductivité électrique supérieure, tandis que RbCaSiF présente une conductivité thermique électronique beaucoup plus faible.

**Tableau III.10 :** Les valeurs de la conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ ), de la conductivité thermique électronique ( $\kappa_e/\tau$ ), du coefficient Seebeck ( $S$ ) et de la figure de mérite ( $ZT$ ) pour les composés RbCaSiF et RbCaGeF à 300 K.

Alliage	Temperature (K)	$\sigma/\tau$ ( $10^{10}\Omega^{-1}\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$\kappa_e/\tau$ ( $10^7\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$S$ ( $\mu\text{V K}^{-1}$ )	$ZT$
RbCaSiF	300	8,698	8,184	1765,987	0,99
RbCaGeF	300	62,841	48,318	1595,330	0,99

Les deux composés, atteignant des valeurs  $ZT$  maximales identiques d'environ 0,99 à 300 K, sont prometteurs pour la récupération d'énergie thermoélectrique à température ambiante. Avec ces valeurs  $ZT$  approchant l'unité, ces composés de Heusler quaternaires présentent une efficacité thermoélectrique élevée, ce qui en fait des candidats prometteurs pour des applications de générateurs thermoélectriques. Grâce à leurs propriétés thermoélectriques remarquables, notamment leurs coefficients Seebeck élevés, ces matériaux pourraient notamment être intégrés dans des modules 5G à auto-refroidissement ou utilisés pour valoriser la chaleur résiduelle générée au niveau des stations de base. Les composés de Heusler RbCaYF ( $Y = \text{Si}$  et  $\text{Ge}$ ) se révèlent être des candidats particulièrement prometteurs pour la récupération d'énergie dans les systèmes de télécommunication embarqués autonomes.

### III.4 Conclusion

Ce chapitre présente une étude théorique approfondie de deux séries d'alliages de Heusler quaternaires d<sup>0</sup>, menée à l'aide de calculs \*ab initio\* basés sur la méthode FP-LAPW, telle

qu'implémentée dans le code WIEN2k. L'objectif principal de ce travail consiste à proposer de nouveaux matériaux aux propriétés physiques prometteuses, susceptibles de répondre aux exigences de diverses applications technologiques avancées. Le chapitre est structuré en deux parties distinctes.

Dans la première partie, nous examinons les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermoélectriques des composés  $\text{RbCaYF}$  avec  $Y = \text{C}$  et  $\text{N}$ . L'analyse révèle que la configuration ferromagnétique de type Y (III) constitue l'état fondamental le plus stable. Les deux composés sont prédits comme étant ferromagnétiques à demi-métallicité, avec des gaps dans le canal de spin minoritaire évalués, dans l'approximation GGA, à 2,69 eV pour  $\text{RbCaCF}$  et 2,63 eV pour  $\text{RbCaNF}$ . Les moments magnétiques totaux, de 2  $\mu\text{B}$  pour  $\text{RbCaCF}$  et 1  $\mu\text{B}$  pour  $\text{RbCaNF}$ , correspondent à des valeurs entières, en accord avec le comportement demi-métallique. Par ailleurs, les calculs de transport prédisent des performances thermoélectriques notables à haute température, avec une bonne conductivité électrique et des facteurs de mérite (ZT) significatifs à 1000 K, ce qui les rend attractifs pour les applications en récupération d'énergie thermique.

La seconde partie est consacrée à l'étude des composés  $\text{RbCaYF}$ , où  $Y = \text{Si}$  et  $\text{Ge}$ . Les propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques et thermoélectriques ont été systématiquement analysées. Comme précédemment, la configuration Y (III) à l'état ferromagnétique apparaît comme la plus stable. Ces alliages présentent des propriétés mécaniques intéressantes, caractérisées par une anisotropie modérée et une ductilité favorable, ce qui suggère leur aptitude à être intégrés dans des dispositifs robustes et flexibles. Sur le plan électronique, les deux composés sont prédits comme ferromagnétiques demi-métalliques, avec de larges gaps dans le canal de spin minoritaire 1,99 eV pour  $\text{RbCaSiF}$  et 1,96 eV pour  $\text{RbCaGeF}$  garantissant la stabilité de l'état polarisé. Le moment magnétique total, de 2,00  $\mu\text{B}$  par formule unitaire, confirme une polarisation de spin de 100 % au niveau du niveau de Fermi.

Enfin, les propriétés thermoélectriques de ces composés se distinguent par une conductivité électrique élevée, de forts coefficients de Seebeck de type p, et un facteur de mérite ZT approchant 0,99 à température ambiante. Cette synergie de propriétés magnétiques et thermoélectriques positionne ces alliages de Heusler quaternaires comme des candidats de premier plan pour des applications combinant spintronique et récupération d'énergie thermique.

### III.5 Références bibliothèques

- [1] Guo, L., Hu, S., Gu, X., Zhang, R., Wang, K., Yan, W., & Sun, X. Emerging spintronic materials and functionalities. *Advanced Materials*, 36(22), 2301854(2024).
- [2] P. Hohenberg, and W.J.P.R. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Phys. Rev. B*, 136, B864-B871 (1964). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [3] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation,” *Phys. Rev. B*, 46, 6671 (1992). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6671>
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, et al., “WIEN2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties,” 60, 155 (2001).
- [5] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical review letters*, 77(18), 3865 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [6] J.P. Perdew, and Y. Wang, “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy,” *Phys. Rev. B*, 45, 13244 (1992). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>
- [7] F. Tran, P. Blaha, and K. Schwarz, “Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19, 196208 (2007). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/19/196208>
- [8] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, “Improving the modified Becke-Johnson exchange potential,” *Physical Review B*, 85(15), 155109 (2012). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.155109>
- [9] G.K.H. Madsen, and D.J. Singh, “BoltzTraP.A code for calculating band-structure dependent quantities,” *Computer Physics Communications*, 175(1), 67-71 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.03.007>

- [10] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, Phys. Rev. B 83184428. Phys. Rev. B 84 (2011) 224416
- [11] Momma, K., & Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. Journal of Applied Crystallography, 44(6), 1272-1276. (2011). <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- [12] Murnaghan, F. D. The compressibility of media under extreme pressures. Proceedings of the National Academy of Sciences, 30(9), 244-247(1944). <https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244>
- [13] Ray, R. B., Kaphle, G. C., Rai, R. K., Yadav, D. K., Paudel, R., & Paudyal, D.. Strain induced electronic structure, and magnetic and structural properties in quaternary Heusler alloys ZrRhTiZ (Z= Al, In). Journal of Alloys and Compounds, 867, 158906(2021).
- [14] Yang, J., Li, H., Wu, T., Zhang, W., Chen, L., & Yang, J. Evaluation of half-Heusler compounds as thermoelectric materials based on the calculated electrical transport properties. Advanced Functional Materials, 18(18), 2880-2888 (2008). <https://doi.org/10.1002/adfm.200800137>
- [15] Kara, H., Upadhyay Kahaly, M., & Özdoğan, K. Thermoelectric response of quaternary Heusler compound CrVNbZn. Journal of Alloys and Compounds, 735, 950-958(2018). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.197>
- [16] T. Takeuchi, "Conditions of Electronic Structure to Obtain Large Dimensionless Figure of Merit for Developing Practical Thermoelectric Materials," Mater. Trans. 50, 2359-2365 (2009). <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2009143>
- [17] Charpin, T. WIEN2k Elastic Constants Package. WIEN2k User Guide(2004).
- [18] Mehl, M. J., Barry, B. M., & Papaconstantopoulos, D. A. Intermetallic compounds: Principle and practice. In J. H. Westbrook & R. L. Fleischer (Eds.), Intermetallic compounds: Principles (Vol. 1, pp. 195-210). John Wiley & Sons.
- [19] Lee Page, Y., & Saxe, P.. Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress. Physical Review B, 65(10), 104104 (2002). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.104104>.
- [20] Born, M., & Huang, K. Dynamical theory of crystal lattices. Clarendon Press(1954).
- [21] Hill, R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. Proceedings of the Physical Society. Section A, 65(5), 349-354 (1952). <https://doi.org/10.1088/0370-1298/65/5/307>
- [22] Voigt, W. Lehrbuch der Kristallphysik. Teubner(1928)..

- [23] Reuss, A. (1929). Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle. *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 9(1), 49-58 (1929). <https://doi.org/10.1002/zamm.19290090104>
- [24] Greaves, G. N., Greer, A. L., Lakes, R. S., & Rouxel, T. (2011). Poisson's ratio and modern materials. *Nature Materials*, 10(11), 823-837 (2011). <https://doi.org/10.1038/nmat3134>
- [25] Pugh, S. F. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45(367), 823-843(1954). <https://doi.org/10.1080/14786440808520496>
- [26] Johnston, I. D. (Ed.). *Solid state physics simulations*. Wiley(1996).
- [27] Safavi, M., Moradi, M., & Rostami, M. Structural, electronic and magnetic properties of NaKZ (Z= N, P, As, and Sb) half-Heusler compounds: A first-principles study. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 30, 989-997(2017). <https://doi.org/10.1007/s10948-016-3887-2>
- [28] E. Şaşıoğlu, L.M. Sandratskii, and P. Bruno, “First-principles study of exchange interactions and Curie temperatures of half-metallic ferrimagnetic full Heusler alloys Mn<sub>2</sub>VZ (Z = Al, Ge),” *J. Phys.: Condens. Matter*, 17, 995 (2005). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/6/017>
- [29] Kandpal, H. C., Fecher, G. H., & Felser, C. Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic transition metal oxides. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(6), 1507-1523(2007). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/6/S01>
- [30] Dai, X., Liu, G., Fecher, G. H., Felser, C., Li, Y., & Liu, H. Electronic and magnetic properties of the quaternary Heusler alloy CoFeMnSi. *Journal of Applied Physics*, 105(7), 07E901(2009)s. <https://doi.org/10.1063/1.3068427>

---

# **Conclusion générale**

---

## Conclusion générale

La finalité principale de ces travaux résidait dans le développement de matériaux performants, durables et respectueux de l'environnement. Nous nous sommes ainsi intéressés à l'exploration de nouveaux alliages de Heusler quaternaire sans métaux de transition présentant des propriétés remarquables, telles que la demi-métallicité ou une haute efficacité thermoélectrique. Le calcul de ces propriétés a été effectué en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les calculs ont été réalisés avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) ainsi qu'avec le potentiel plus précis modifié de Becke-Johnson (mBJ).

Afin de mener à bien cette étude, le travail a été organisé en deux parties distinctes :

➤ La première partie a permis de prédire les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermoélectriques de nouveaux composés de Heusler quaternaires d<sup>0</sup> RbCaYF (où Y = C et N). La configuration ferromagnétique (FM) de type Y (III) a été identifiée comme la structure la plus stable en raison de son énergie totale la plus faible. Les deux composés RbCaCF et RbCaNF sont prédits comme étant des ferromagnétiques demi-métalliques (HM), une propriété cruciale pour des applications en spintronique. La stabilité de cette demi-métallicité est directement corrélée à la magnitude du gap demi-métallique. Des gaps substantiels ont été calculés : 0,87 eV (RbCaCF) et 0,67 eV (RbCaNF) avec l'approximation GGA, valeurs qui s'avèrent nettement plus grandes avec le potentiel mBJ, atteignant 1,73 eV et 1,934 eV respectivement. Un gap aussi large, particulièrement avec mBJ, est un atout majeur car il améliore significativement la résistance des propriétés électroniques aux perturbations thermiques et aux défauts cristallins, garantissant une meilleure stabilité opérationnelle dans des dispositifs.

Les moments magnétiques totaux, correspondant à des valeurs entières de 2  $\mu_B$  pour RbCaCF et de 1  $\mu_B$  pour RbCaNF, constitue une confirmation de leur caractère demi-métallique. Cette propriété est caractéristique d'une polarisation de spin complète au niveau de Fermi.

De plus, les propriétés de transport calculées suggèrent des performances thermoélectriques prometteuses, particulièrement à haute température. Les deux composés présentent une conductivité électrique élevée et des valeurs de facteur de mérite (ZT) importantes à 1000 K. Cela les rend particulièrement adaptés pour être intégrés dans les systèmes de gestion thermique ou de génération d'énergie des satellites opérant dans des environnements thermiques extrêmes.

➤ La seconde partie a été dédiée à la prédiction des propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques et thermoélectriques d'autres nouveaux alliages de Heusler quaternaires  $d^0$  RbCaYF (Y=Si et Ge). Les résultats démontrent que la configuration de type Y (III) à l'état ferromagnétique (FM) est la structure la plus stable pour les deux composés. Cette stabilité, associée à des propriétés élastiques prometteuses incluant une certaine anisotropie et une ductilité marquée, suggère un potentiel applicatif pour la conception de matériaux durables et déformables.

Nos calculs révèlent que les deux alliages possèdent les propriétés électroniques d'un ferromagnétique demi-métallique. Cette propriété émerge de leur structure de bandes électroniques asymétrique : le canal de spin minoritaire (spin-down) présente un comportement métallique, tandis que le canal de spin majoritaire (spin-up) exhibe une bande interdite typique des semi-conducteurs. L'approche PBE-GGA-mBJ révèle des gaps indirects plus larges de 2,99 eV (RbCaSiF) et 2,96 eV (RbCaGeF) et la présence de larges gaps demi-métalliques (1,99 eV pour RbCaSiF et 1,96 eV pour RbCaGeF) assure une stabilité robuste de l'état demi-métallique.

Le moment magnétique total est exactement de 2,00  $\mu_B$  par formule unitaire, une valeur entière qui confirme le caractère demi-métallique avec une polarisation de spin de 100 % au niveau de Fermi pour les alliages de Heusler quaternaires  $d^0$  RbCaYF (Y = Si et Ge). Ces composés présentent une température de Curie supérieure à la température ambiante. Cette propriété cruciale leur permet de conserver leurs caractéristiques magnétiques sans nécessiter de refroidissement, ce qui est essentiel pour des applications pratiques.

Enfin, les propriétés thermoélectriques de composés RbCaYF (Y = Si et Ge) sont exceptionnelles. Ils allient de hautes conductivités électriques, d'importants coefficients Seebeck de type p et des figures de mérite (ZT) atteignant approximativement 0,99 à température ambiante. Les propriétés remarquables de alliages heusler quaternaire RbCaYF (Y = Si et Ge), notamment une forte polarisation de spin, une demi-métallicité robuste et un coefficient Seebeck significatif, les désignent comme des matériaux prometteurs pour les domaines de la spintronique et de conversion d'énergie, tels que les générateurs thermoélectriques et les capteurs à haute sensibilité.

En conclusion, les alliages de Heusler quaternaire  $d^0$  RbCaYF (Y=C, N, Si et Ge) démontrent une polarisation de spin élevée, une demi-métallicité robuste et d'excellents coefficients thermoélectriques, ce qui les positionne comme des candidats de choix pour les dispositifs spintroniques et de la thermoélectricité. Ces matériaux permettent la récupération d'énergie dans les systèmes de télécommunications embarqués, allant des modules 5G à auto-

refroidissement et la récupération de chaleur perdue dans les stations de base jusqu'aux nœuds IoT/5G auto-alimentés, ouvrant la voie à l'autonomie énergétique.

Ces résultats, pour la plupart rapportés pour la première fois, attendent une vérification expérimentale. Nous espérons que ces résultats encourageront de nouvelles recherches théoriques et expérimentales sur ces matériaux, ainsi que des avancées dans leur fabrication et leur intégration dans des systèmes réels pour concrétiser pleinement leur potentiel pratique.

Dans la continuité de ce travail, plusieurs perspectives s'ouvrent afin de renforcer et d'élargir les résultats obtenus. Tout d'abord, une validation expérimentale des propriétés prédictives avancées dans cette étude serait une étape cruciale. La synthèse des alliages Heusler quaternaires  $d^0$  RbCaYF (Y= C, N, Si et Ge), leur caractérisation structurale (par diffraction des rayons X), électronique (par photoémission) et magnétique (par magnétométrie SQUID) permettrait de confirmer leur stabilité, leur demi-métallicité ainsi que leur efficacité thermoélectrique. Par ailleurs, l'étude de la stabilité thermique et chimique de ces composés, notamment dans des conditions extrêmes (vide spatial, température élevée, contraintes mécaniques), serait essentielle pour leur intégration dans des dispositifs réels. D'un point de vue théorique, il serait intéressant d'élargir l'exploration à d'autres familles d'alliages Heusler quaternaires sans métaux de transition, en introduisant des éléments de terres rares ou des anions alternatifs, afin d'optimiser davantage les performances magnétiques et thermoélectriques. Enfin, la modélisation de structures de surface, de défauts, ou de l'impact de la nano-structuration pourrait ouvrir de nouvelles voies d'optimisation, en particulier dans le contexte de dispositifs miniaturisés pour la spintronique ou la récupération d'énergie à l'échelle des systèmes embarqués de télécommunication.