



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GÉNIE ÉLECTRIQUE
LABORATOIRE DE TECHNOLOGIES ET PROPRIÉTÉS DES SOLIDES



THÈSE

Présenté pour obtenir le

DIPLÔME DE DOCTORAT 3^{ème} CYCLE

En

Spécialité : **Électronique** Option : **Micro-électronique**

Par

Mr KHATAR Abdelhak

Intitulée :

**Étude AB-initio des propriétés physiques des composés
Heuslers**

Devant le jury composé de :

Présidente :	Mme ABBAD Amel	PR	Université de Mostaganem
Examineur :	Mr ABBAR Boucif	PR	Université de Sidi Bel Abbès
Examinatrice :	Mr BOUHAFS Bachir	PR	Université de Sidi Bel Abbès
Examinatrice :	Mr ZITOUNI Ali	Pr	Université de Mostaganem
Directrice de thèse :	Mr BOUADJEMI Bouabdellah	PR	Université de Mostaganem
Co- Directeur de thèse:	Mr HOUARI Mohammed	MCA	Université de Relizane
Membre Invité :	Mr BENTATA Samir	Pr	Université de Mostaganem

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2025 / 2026

Résumé

Cette étude s'intéresse à l'analyse approfondie des propriétés structurales, optoélectroniques, magnétiques et thermoélectriques des alliages Heusler quaternaires IrCoTiZ ($Z = \text{Si, Sn, Pb}$), à partir de calculs *ab initio* fondés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), réalisés à l'aide du code Wien2k. Les résultats mettent en évidence le fort potentiel de ces composés pour des applications spintroniques fonctionnant à haute température, attribuable à la stabilité de leur phase ferromagnétique et à des températures de Curie théoriquement prédites élevée à la température ambiante. L'étude de la structure électronique montre la présence d'un gap semiconducteur dans le canal de spin minoritaire, tandis que le canal de spin majoritaire conserve le caractère métallique.

IrCoTiSi présente une forte absorption dans le domaine visible et le domaine ultraviolet, ce qui met en évidence la possibilité à avoir des applications optoélectroniques.

L'analyse thermoélectrique indique que IrCoTiPb et IrCoTiSn se comportent comme des matériaux de type p, tandis que IrCoTiSi présente un caractère mixte n-type et p-type. Bien que l'efficacité thermoélectrique soit modérée aux basses et moyennes températures, la combinaison unique de propriétés semi-conductrices à gap de spin nul dans ces alliages souligne leur potentiel pour le développement de dispositifs en spintronique, optoélectronique et thermoélectricité.

Mots-clés : Spin-gapless ; Spintronique ; Heusler quaternaire ; Wien2k ; Phonopy

Abstract

This study investigates the structural, optoelectronic, magnetic, and thermoelectric properties of quaternary Heusler IrCoTiZ ($Z = \text{Si, Sn, Pb}$) using first-principles calculations based on density functional theory, as implemented in the Wien2k computational package. These materials exhibit strong potential for high-temperature spintronic applications due to the stability of their ferromagnetic phase, with predicted Curie temperatures exceeding room temperature.

Analysis of the electronic structure reveals a semiconducting band gap in the spin-down channel, while the spin-up channel retains metallic behavior, indicating spin-gapless semiconducting characteristics. Notably, IrCoTiSi shows strong optical absorption in both the visible and ultraviolet regions, highlighting its suitability for optoelectronic applications.

Thermoelectric analysis indicates that IrCoTiPb and IrCoTiSn behave predominantly as p-type materials, whereas IrCoTiSi exhibits a mixed n-type and p-type character. Although the thermoelectric efficiency remains moderate at low to intermediate temperatures, the unique combination of spin-gapless semiconducting, optical, and thermoelectric properties underscores the promising potential of these alloys for advanced spintronic, optoelectronic, and thermoelectric applications.

Keywords: Spin-gapless; Spintronic; Quaternary Heusler; Wien2k; Phonopy

ملخص

في هذه الدراسة، قمنا باستقصاء الخصائص البنيوية، والإلكترونية، والمغناطيسية، والبصرية، والحرارية-الكهربية لسبائك هوسلر الرباعية IrCoTiZ ($Z = \text{Si, Sn, Pb}$) وذلك بالاعتماد على حسابات المبادئ الأولى باستخدام حزمة الحساب **Wien2K**. تُظهر هذه المواد إمكانات واعدة لتطبيقات السبينترونيات ذات درجات الحرارة المرتفعة، ويُعزى ذلك إلى استقرار طورها الفرومغناطيسي، حيث تتجاوز درجات حرارة كوري المتوقعة درجة حرارة الغرفة يُبين تحليل البنية الإلكترونية وجود فجوة نطاق شبه موصلة في قناة اللفّ المغزلي السفلي (Spin-down)، في حين تحتفظ قناة اللفّ المغزلي العلوي (Spin-up) بسلوك معدني، وهو ما يُميز هذه السبائك بخصائص سبينترونية فريدة. كما يُلاحظ أن مركب **IrCoTiSi** يُظهر امتصاصًا مرتفعًا في نطاق الطيف المرئي وفوق البنفسجي، مما يبرز قابليته للتوظيف في التطبيقات البصرية-الإلكترونية من جهة أخرى، تشير النتائج الحرارية-الكهربية إلى أن مركب **IrCoTiPb** و **IrCoTiSn** يتصرفان كمعادن من النوع p ، في حين يُظهر مركب **IrCoTiSi** سلوكًا مختلطًا من النوعين p و n . وعلى الرغم من أن الكفاءة الحرارية-الكهربية لهذه المواد تبقى متوسطة عند درجات الحرارة المنخفضة والمتوسطة، فإن التركيبة الفريدة لخصائصها شبه الموصلة عديمة فجوة اللفّ المغزلي (Spin-Gapless) تُبرز إمكاناتها الكبيرة في تطوير تطبيقات السبينترونيات، والبصريات الإلكترونية، والحراريات-الكهربية المتقدمة

الكلمات المفتاحية · Heusler · Spintronic · Spin-gapless · رباعي Phonopy · Wien2k ·

Remerciment

En premier, je remercie DIEU qui m'a donné la force, la volonté, la patience et le courage pour réaliser cette thèse.

J'ai pu accomplir ce travail humble qui a été fait à l'intérieur Du laboratoire de technologie et de propriétés des matériaux solides (LTPS) à l'université AbdelHamid Ibn Badis, Faculté des sciences et technologies, Mostaganem, sous supervision Professeur **BOUADJEMI Bouabdellah**.

Je remercie mon encadreur Monsieur **Pr. BOUADJEMI Bouabdellah**.

à l'université de AbdelHamid Ibn Badis, Faculté des sciences et technologies, Mostaganem, et Co - encadreur Monsieur **Dr. Houari Mohammed (MCA)**, l'université de Relizane pour m'avoir proposé un sujet de mémoire, ainsi que pour leur dirigé et suivi ce travail et pour Leur patience avec moi, J'ai apprécié ses grandes compétences scientifiques, sa disponibilité et sa gentillesse.

Un très grand merci aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux et pour avoir accepté d'être membres du jury de thèse : **Mme ABBAD Amel** professeur, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury, messieurs les professeurs **ZITOUNI Ali** et **BOUHAFS Bachir** et **ABBAR Boucif** pour m'avoir fait l'honneur d'être examinateurs de ce jury aux fins d'évaluer et de juger mes travaux.

Je tiens aussi à remercier vivement toute l'équipe du laboratoire LTPS, les membres du staff de ce laboratoire pour m'avoir si bien accueilli dans ce laboratoire et où règne une ambiance fraternelle et fort studieuse, avec une mention spéciale pour le professeur **BENTATA Samir** et le docteur **MATOUGUI Mohamed** et le docteur **LANTRI TAYEB** pour m'avoir prodigué de fort judicieux conseils et d'avoir profité de leur compétences suite a des discussions scientifiques fort enrichissantes.

Je remercie également tous mes collègues et mes amis pour leur soutien, leur présence, et leur encouragement. Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin. En particulier le docteur **korichi hamiche** et le docteur **Abdelkarim Messaoudi** et le docteur **Aissa guesmia** et **Mostefa Nourine** et le docteur **Heythem Bentahar** le docteur **Hamdi cherif Mohammed** et le docteur **Noureddine MECHEHOUE** et le docteur **Ali assaini** et **Bendehiba Sid Ahmed** et le docteur **Benahmedi Lakhdar** .

Je tiens également à exprimer mes remerciements à l'ensemble des membres du laboratoire de technologie et de propriétés des matériaux solides (LTPS) qui sont devenus bien plus que de simples collègues.

Dédicace

J'envoie mes sincères remerciements et cadeaux à mon père (ma mère et Mon père, que Dieu ait pitié de lui).

Je remercie également et dédie ce travail à ma femme et mes enfants.

Je remercie et consacre également ce travail à mes sœurs.

Je remercie enfin tous mes amis (es) et qui m'ont aidé et soutenu durant ces années de thèse tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Table des Matiers

Introduction générale.....	16
Chapitre I.....	21
– Matériaux Heusler et Magnétisme pour la Spintronique.....	21
I.1 – Fondements du magnétisme dans les matériaux.....	21
I.1.1 Classification des matériaux magnétiques.....	21
I.1.1.1. Diamagnétisme.....	21
I.1.1.2. Paramagnétisme.....	22
I.1.1.3. Ferromagnétisme	23
I.1.1.4. Antiferromagnétisme.....	25
I.1.1.5. Ferrimagnétisme	25
I.1.2 Notions d’électronique de spin.....	27
I.1.3 Principes de base de la spintronique.....	28
I.1.4 Demi-métaux de spin : entre conducteurs et semi-conducteurs.....	29
I.2 – Composés Heusler : structures, propriétés et intérêts applicatifs.....	30
I.2.1 Structure cristalline des composés Heusler.....	30
I.2.1.1 Composés Half-Heusler.....	31
I.2.1.2 Composés Full-Heusler.....	31
I.2.1.3 Composés Heusler inversés.....	32
I.2.1.4 Composés Heusler Quaternaires.....	32
I.2.2 Propriétés électroniques, magnétiques et mécaniques.....	34
I.2.3 Applications en spintronique, capteurs, stockage d’énergie.....	35
I.3 – Matériaux Spin Gapless (SGM).....	36

I.3.1 Définition et classification.....	36
I.3.2 Structure de bande caractéristique.....	38
I.3.3 Comparaison avec les demi-métaux et semi-conducteurs.....	39
I.3.4 Intérêts pour l'injection de spin sans perte.....	40
I.3.5 Exemples représentatifs de SGS.....	40
I.3.6 Perspectives en spintronique basse consommation.....	41
Chapitre II	42
– Méthodes de Calcul Ab Initio : Théorie et Implémentation.....	42
II.1 – Bases théoriques des méthodes quantiques.....	42
II.1.1 Introduction.....	42
II.1.2 Equation de Schrödinger d'un cristal.....	42
II.1.3 Mise en œuvre des approximations.....	43
II.1.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer.....	44
II.1.3.2 Méthodes de Hartree et Hartree-Fock.....	45
II.2 – Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	46
II.2.1 Théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn	46
II.2.2 Équations de Kohn-Sham.....	48
II.2.3 Fonctionnelles d'échange-corrélation : LDA, GGA, PBE.....	49
II.2.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)	49
II.2.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)	50
II.3 – Méthodes numériques appliquées à la DFT.....	51
II.3.1 Introduction	51
II.3.2 Méthode des ondes planes augmentées (APW, LAPW)	51

II.3.3 Méthode FP-LAPW : principe et avantages.....	53
- Avantages de la Méthode FP-LAPW.....	53
- Conclusion	54
II.3.4 Choix des paramètres de calcul (RMT, k-maillage, énergie de coupure)	55
II.3.4.1- Rayon de Muffin-Tin (RMT)	55
II.3.4.2- K-maillage (K-mesh) ou Échantillonnage de la Zone de Brillouin.....	56
II.3.4.3- Énergie de Coupure (Cutoff Energy)	56
II.4 – Implémentation avec le code WIEN2k.....	57
II.4.1 Initialisation du système.....	57
II.4.3 Extraction des propriétés structurales, électroniques, magnétiques.....	59
II.4.3.1 Propriétés Structurales.....	59
II.4.3.2 Propriétés Électroniques.....	61
II.4.3.3 Propriétés Magnétiques	61
Chapitre III.....	63
- Résultats et Discussion.....	63
III.1 Introduction	63
III.2 – Détails de simulation et conditions de calcul.....	65
III.3 – Propriétés structurales des systèmes étudiés.....	66
III.3.1 Paramètres de maille, volume, cohésion.....	66
III.3.2 Énergie de formation, stabilité thermodynamique.....	71
III.4 – Analyse électronique.....	74
III.4.1 Bandes d'énergie et gap de spin.....	74

III.4.2 Densité d'états (totale et projetée)	77
III.4.3 Caractère spin gapless.....	82
 III.5 – Propriétés magnétiques.....	83
III.5.1 Moments magnétiques atomiques et total.....	83
III.6 – Propriétés optiques	84
III.6.1 Fonction diélectrique.....	85
III.6.2 Coefficient d'absorption, réflectivité.....	86
III.6.3 Conductivité optique et l'indice de réfraction.....	87
III.6.4 propriétés thermoélectrique.....	89
III.6.5 Stabilité dynamique (étude phononique)	92
III.6.6 Applications	93
- Conclusion Générale.....	94
Références.....	97

Liste des Tables

Tableau I.1 : Les différents types de comportement magnétique.....**27**

Tableau II.1 : Avantages et inconvénients de l'approximation LDA.**50**

Tableau III.1 : Les trois arrangements de structures d'atomes possibles pour les composés quaternaire Heusler **IrCoTiZ** (**Z=Si, Sn est Pb**)**67**

Tableau III.2 : le paramètre de mail (a), module de compressibilité (B), le premier dérivé du module de compressibilité (B'), l'énergie à l'état d'équilibre (E), pour IrCoTiPb, IrCoTiSn et IrCoTiSi.....**71**.

Tableau III.3 : Le Moment Magnétique total, l'énergie de cohésion, l'énergie de formation, et la température de curie calculée pour les composés IrCoTiZ ($Z = \text{Si, Sn, and Pb}$)**72**

Liste des Figures

Figure I.1 Ferromagnétisme (a) Réseau de spins - (b) Variation sous champ de l'aimantation ($T_1 < T_c < T_2 < T_3$) (c) Variation thermique de $1/\chi$ - (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.....	24
Figure I.2 Représentation schématique de la densité d'états de plusieurs types de matériaux. Les flèches indiquent les états de spins majoritaires (pin-up) et minoritaires (spin-down)	24
Figure I.3 Antiferromagnétisme : (a) Réseau de spins - (b) $M(H)$; (c) $x \sim 1$ (T).....	25
Figure I.4 Le ferrimagnétisme : (a) Un réseau de spins ; (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de $1/\chi$; (d) Variation thermique de l'aimantation spontané.....	26
Figure I.5 Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi métallique (C).....	29
Figure I.6 Tableau périodique des éléments. Combinaisons permettant la formation des composés Heusler (selon le schéma de couleurs)	31
Figure I.7 Les différents Types des structures Heusler a) Full-Heusler, b) Half-Heusler, c) Invers-Heusler, d) Heusler Quaternaire.....	33
Figure I.8 Les différentes structures des composés de Heusler.....	34
Figure I.9 Schematic of density of states for a typical (a) metal, (b) semiconductor (c) half metal and (d) spin gapless semiconductor.....	36
Figure I.10 Représentation des bandes d'énergie dans les semi-conducteurs sans gap de spin.....	39
Figure II.1 Division d'une cellule unité en une région « muffin tin » et une région interstitielle I.....	52
Figure II.2 Structure du code WIEN2K.....	60

Figure III.1 structure cristalline des composées IrCoTiZ (Z= Si, Sn et Pb) tracé par le programme Vesta.....	66
Figure III.2 Variation of total energy as a function of volume for IrCoTiZ (Z = Sn, Si, Pb) for various types of arrangements.....	68
Figure III.3 Variation de l'énergie total en fonction du volume pour les composées IrCoTiZ (Z = Sn, Si, Pb), dans les différent types d'arrangement.....	70
Figure III.4 Structure de bandes de IrCoTiZ (Z = Sn, Si, Pb), calculée avec les approximations GGA et mBJ-GGA.....	76
Figure III.5 Densité d'états totale (TDOS) pour IrCoTiZ (Z = Sn, Si, Pb), calculée avec l'approximation GGA-PBE et mBJ.....	79
Figure III.6 Densité d'états partielle (PDOS) pour IrCoTiZ (Z = Sn, Si, Pb), calculée avec l'approximation mBJ-GGA.....	81
Figure III.7 Variation des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, des spectres d'absorption, de la conductivité optique et de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour IrCoTiZ (Z = Sn, Si, Pb)	89
Figure III.8 coefficients de Seebeck (S), conductivité électrique par rapport à la relaxation de temps (σ/τ), conductivité thermique (κ_e/τ) et la figure de merit (ZT) comme fonction du potentiel chimique a 300, 500, and 800 K pour l'Heusler quaternaire IrCoTiSn, pour les deux spin.....	91
Figure III.9 structures de band phononique dans la zone irréductible de Brillouin du mail primitive de IrCoTiZ (Z = Pb, Sn, and Si)	93

Abréviations

Abréviations les plus couramment utilisées :

ZB Zone de Brillouin (Brillouin Zone)

DFT Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory)

FP-LAPW la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (Linearized plane linear Waves method)

LDA Approximation de la densité locale (local density approximation)

GGA Approximation du gradient généralisée (Generalized gradient approximation)

PP Pseudo-potentiel (Pseudo-potential)

US Ultra-doux (Ultra-Soft)

PAW Pseudo-potentiel et onde augmentée (Projector augmented wave)

EXC Energie d'échange -corrélation (Exchange-correlation energy)

MT Muffin-Tin

B₀ Module de compressibilité (Bulk modulus) (en GPa)

B'₀ Dérivé par rapport à la pression du module de compressibilité

E_f Energie de Fermi (Fermi energy)

E_g Bande interdite (Energy band gap)

DOS Densité d'états (Density of States)

NM Non-magnétique (Non-magnétique)

FM Ferrimagnétique (Ferrimagnetic)

ΔH_{form} Enthalpies de formation (Formation enthalpy)

Introduction générale

Introduction générale

La spintronique, également appelée électronique de spin, constitue aujourd'hui un domaine fondamental pour les technologies de stockage et de traitement de l'information. Son développement a débuté en 1988 avec la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) par les équipes d'Albert Fert en France et de Peter Grünberg en Allemagne [1, 2], une avancée majeure qui leur a valu le prix Nobel de physique en 2007.

Cette découverte a mis en évidence l'exploitation de la polarisation de spin des électrons dans les dispositifs électroniques, notamment pour le transport de charge, marquant ainsi une étape décisive dans l'évolution de l'électronique moderne. La spintronique repose sur l'utilisation de la propriété quantique intrinsèque du spin électronique ainsi que sur la manipulation de l'orientation de l'aimantation dans les matériaux, rendue possible par des excitations externes telles que les champs magnétiques.

L'influence du spin sur la conduction électrique, initialement proposée par Mott en 1936 [3], a été confirmée expérimentalement et formalisée théoriquement à la fin des années 1960. Depuis lors, la spintronique n'a cessé de progresser grâce à la mise en évidence et à l'exploitation de nombreux phénomènes, parmi lesquels la magnétorésistance tunnel (TMR) [4], et le couple de transfert de spin, aujourd'hui intégrés dans des dispositifs commerciaux. Néanmoins, les deux effets

Introduction générale

emblématiques et fondamentaux de la spintronique demeurent la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel (TMR).

Depuis leur découverte, les alliages Heusler ont suscité un grand intérêt chez les chercheurs du monde entier [5]. Cela s'explique non seulement par leurs performances prometteuses comparées aux matériaux spintroniques classiques, mais aussi par leur structure relativement simple. Ces alliages se distinguent par une forte polarisation de spin à proximité du niveau de Fermi, une excellente stabilité thermique grâce à leur température de Curie élevée, ainsi qu'un moment magnétique significatif. Ces propriétés exceptionnelles placent les alliages de Heusler au centre de l'intérêt scientifique en vue de leur intégration comme électrodes magnétiques dans les dispositifs spintroniques. Il existe plusieurs familles d'alliages de Heusler présentant un fort potentiel pour la spintronique, notamment les alliages quaternaires de type CoMnTiZ ($Z = \text{P, As, Sb}$) [6], les Heusler complets (full-Heusler) Mn_2CuZ ($Z = \text{Ge and Sb}$) [7], ainsi que les alliages les plus largement étudiés, dits demi-Heusler (*half-Heusler*), tels que RbCrC [8]. Ces derniers correspondent à des composés ternaires de structure cubique.

Les calculs *ab initio*, signifiant "du début" en latin, permettent de réaliser des prédictions fiables sans recourir à des données expérimentales. Ces méthodes, de plus en plus utilisées, permettent de réaliser des expériences virtuelles et de prédire le comportement énergétique des matériaux à partir des principes fondamentaux. Il suffit

Introduction générale

de connaître la composition du matériau pour le simuler en résolvant les équations de la mécanique quantique. Parmi les différentes approches *ab initio* [9], la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) se distingue particulièrement par son efficacité et sa précision dans l'étude des alliages de Heusler [10].

La DFT simplifie considérablement la résolution de l'équation de Schrödinger, Cette approche constitue une méthode particulièrement adaptée à la conception de solides, même dans les cas complexes, car elle permet d'obtenir des résultats fiables pour comprendre et interpréter des phénomènes physico-chimiques difficiles à étudier expérimentalement.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes focalisés sur la recherche de nouveaux matériaux à propriétés spécifiques, en nous intéressant aux alliages de Heusler pour des applications en spintronique. La découverte de matériaux présentant des propriétés physiques et/ou chimiques ciblées représente un enjeu majeur pour l'industrie moderne, quel que soit le domaine d'application considéré (microélectronique, spintronique, énergie ou science des matériaux). Actuellement, l'électronique de spin est à la recherche de nouveaux matériaux capables de relever divers défis technologiques, indispensables à la mise au point de dispositifs innovants. Les alliages de Heusler, objets de nombreuses recherches, suscitent un intérêt particulier chez les chimistes et physiciens en raison de leurs propriétés physiques et magnétiques remarquables et souvent exceptionnelles.

Introduction générale

Très récemment, un comportement dite Spin Gapless Semiconducteur (SGS) prometteur dans les alliages de Heusler [11-13] a été identifié, où la phase cubique de Heusler a une stoechiométrie X_2YZ , où X et Y sont les métaux de transition et Z est un élément non magnétique. Xu et al. ont noté dans leur récent rapport [14] que les alliages de Heusler avec 26 ou 28 électrons de valence ont un grand potentiel pour montrer le comportement de SGS. Quaternaire Les composés $XX'YZ$ avec la stoechiométrie 1:1:1:1 montrent le prototype $LiMgPdSn$ ou la Structure de type Y (groupe d'espace #216) avec une symétrie quelque peu différente [15].

Au mieux de nos connaissances, les Heuslers quaternaires n'ont été que très peu explorés. Bien que la polarisation de spin élevée soit proposée dans quelques alliages de Heusler apparentés, tels que $IrCoTiZ$ ($Z=Si, Sn, Pb$), ils montrent un comportement semi-métallique (pas SGS)[16, 17]. Notre objectif principal est d'identifier un matériau de la famille $XX'YZ$ présentant un comportement SGS avec une température de Curie élevée.

Dans les années 2000 : Les recherches s'étendent vers des alliages quaternaires (avec 4 éléments différents), permettant un contrôle plus fin des propriétés électroniques et magnétiques.

- Les alliages quaternaires de Heusler offrent une plus grande flexibilité dans la composition, conduisant à des propriétés ajustables telles que la spin-polarisation élevée, la robustesse magnétique et la stabilité thermique.

Introduction générale

- Ces matériaux sont particulièrement étudiés pour des applications en spintronique (dispositifs basés sur le spin des électrons).

Les méthodes *ab initio*, aujourd'hui devenues des outils essentiels pour le calcul des propriétés électroniques et structurales de systèmes complexes, reposent uniquement sur les constantes atomiques comme données initiales pour résoudre l'équation de Schrödinger. La puissance de ces calculs provient du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de ses deux principales approximations de l'énergie d'échange-corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Chapitre I – Matériaux Heusler et Magnétisme pour la Spintronique

I.1 – Fondements du magnétisme dans les matériaux

I.1.1 Classification des matériaux magnétiques

En fonction de leur comportement sous l'effet d'un champ magnétique externe, les matériaux peuvent être classés selon leur susceptibilité magnétique (χ), définie comme le coefficient de proportionnalité entre l'aimantation M du matériau et le champ magnétique appliqué H .

Mathématiquement, cela s'exprime par :

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (I.1)$$

(Où M est l'aimantation, c'est-à-dire la densité de moments magnétiques induits dans le matériau, et H est l'intensité du champ magnétique externe).

En gros, la susceptibilité χ mesure à quel point un matériau "répond" à un champ magnétique : est-ce qu'il s'aimante faiblement, fortement, ou même en sens inverse ? C'est ce qui permet de classer les matériaux en catégories distinctes. C'est un concept clé en magnétisme, utilisé en physique des matériaux, en ingénierie (pour les aimants, les capteurs, etc.) et même en médecine (IRM).

I.1.1.1. Diamagnétisme

Les matériaux diamagnétiques sont légèrement repoussés par un champ magnétique extérieur et ne conservent aucune propriété magnétique une fois que ce champ est supprimé (pas d'aimantation rémanente). Ces matériaux sont des solides où tous les électrons sont appariés (c'est-à-dire que leurs spins s'annulent mutuellement), ce qui signifie qu'ils n'ont pas de moment magnétique permanent par atome ou molécule en l'absence de champ externe. Les propriétés magnétiques observées résultent du réalignement temporaire des orbitales électroniques (un effet quantique appelé précession de Larmor) sous l'influence d'un champ magnétique extérieur, ce qui induit un faible champ opposé au champ appliqué. La majorité des éléments du tableau périodique, y compris le cuivre, l'argent, l'or, le bismuth, le carbone (sous forme de graphite) et même l'eau ou les tissus biologiques, sont diamagnétiques. Leur susceptibilité magnétique (χ) est négative mais très faible (typiquement autour de -10^{-5} à -10^{-6}), ce qui rend l'effet subtil et souvent masqué par d'autres comportements magnétiques dans les matériaux plus "exotiques".

Chapitre I : Matériaux Heusler et Magnétisme pour la Spintronique

I.1.1.2. Paramagnétisme

Le paramagnétisme désigne le comportement de certains matériaux qui ne présentent pas de magnétisme permanent. Ces matériaux possèdent généralement des électrons non appariés dans leur couche électronique externe [18, 19]. Plusieurs théories expliquent le paramagnétisme, chacune valable pour des types spécifiques de matériaux. Par exemple, le modèle de Langevin s'applique aux matériaux comportant des électrons localisés et non interagissant. Selon ce modèle, les moments magnétiques de chaque atome s'orientent de manière aléatoire en raison de l'agitation thermique, les moments magnétiques des électrons dans un matériau paramagnétique sont orientés de manière aléatoire. L'application d'un champ magnétique externe entraîne un alignement partiel de ces moments de spin, produisant ainsi une aimantation faible dans la direction du champ appliqué.

Dans le paramagnétisme, l'aimantation résulte à la fois du moment angulaire orbital et du spin des électrons. Cela se traduit par une susceptibilité magnétique positive, généralement comprise entre 10^{-5} et 10^{-3} en unités SI à température ambiante (les valeurs précédemment indiquées de 10^{-2} à 10^{-4} semblent légèrement surestimées et dépendent du matériau considéré).

Pour des champs magnétiques faibles, l'aimantation M est proportionnelle au champ appliqué H , conformément à la relation $M = \chi H$. Cependant, cette proportionnalité disparaît pour des champs plus intenses, où l'aimantation tend à atteindre une saturation.

Cet alignement partiel des moments de spin s'explique par le fait que la susceptibilité magnétique (χ) diminue lorsque la température (T) augmente. Ce phénomène est décrit par la loi de Curie, exprimée par l'équation suivante :

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (I.2)$$

Où C représente la constante de Curie (positive). Selon cette loi, lorsque la température T augmente, l'agitation thermique s'intensifie, rendant plus difficile l'alignement des moments magnétiques (note : la phrase originale mentionnait à tort un "champ appliqué plus élevé" provoquant une augmentation de température ; il s'agit en réalité d'une dépendance à T fixe pour un champ donné). La susceptibilité χ reste positive, et la loi de Curie peut être exprimée de manière plus détaillée comme suit :

$$\chi = \frac{(\mu_0 N \mu^2)}{3KT} \quad (I.3)$$

Où :

- μ_0 est la perméabilité magnétique du vide,
- N est le nombre de dipôles magnétiques par unité de volume,
- μ est le moment magnétique effectif par atome (souvent noté comme $\sqrt{g^2 \mu_B^2 J(J+1)}$, avec g le facteur de Landé, μ_B la magnétone de Bohr, et J le moment angulaire total),
- k est la constante de Boltzmann,
- T est la température absolue.

Cette équation décrit bien les propriétés de nombreux matériaux paramagnétiques, sauf à très basses températures (généralement inférieures à 5K), où des effets quantiques ou des interactions deviennent dominants [20].

Cependant, la majorité des matériaux paramagnétiques obéissent plutôt à une variante appelée loi de Curie-Weiss, qui tient compte des interactions entre moments magnétiques :

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (I.4)$$

Où T est la température de Curie (positive pour les matériaux ferromagnétiques en phase paramagnétique, négative pour les antiferromagnétiques). Cette loi généralise la loi de Curie en introduisant un décalage de température dû aux interactions.

Où C : est la constante de Curie et T_c est la température critique.

I.1.1.3. Ferromagnétisme

La présence d'une aimantation spontanée, même en l'absence de champ magnétique externe, révèle l'existence d'interactions entre les porteurs élémentaires (comme les moments magnétiques des atomes) qui tendent à s'aligner parallèlement. Ces interactions peuvent être interprétées comme un champ magnétique interne, appelé *champ moléculaire*, proportionnel à l'aimantation du matériau et s'ajoutant au champ magnétique externe éventuellement appliqué. Ce mécanisme est à l'origine du phénomène de ferromagnétisme.

Chapitre I : Matériaux Heusler et Magnétisme pour la Spintronique

Les propriétés des matériaux ferromagnétiques dépendent fortement de la température. À 0 Kelvin, l'aimantation atteint sa valeur maximale (appelée M_0), correspondant à l'alignement parfait des moments élémentaires. En augmentant la température, l'aimantation décroît progressivement jusqu'à disparaître à une température critique appelée température de Curie [21, 22]. En dessous de cette température, les interactions entre moments magnétiques dominent l'agitation thermique, permettant l'apparition d'une aimantation spontanée (M_s) sans champ externe. Cette aimantation spontanée atteint sa valeur maximale à température nulle.

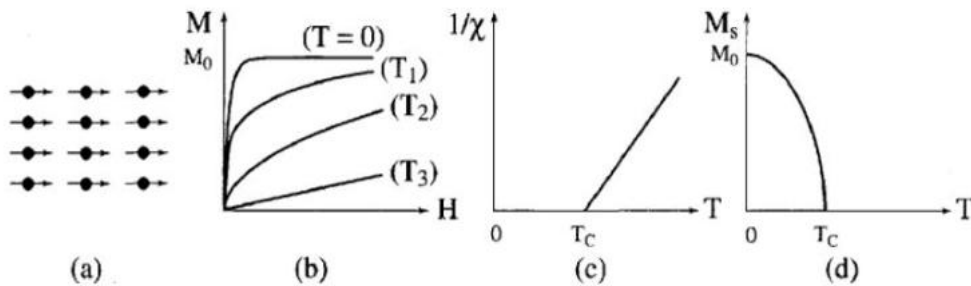


Figure (I.1) : Ferromagnétisme (a) Réseau de spins - (b) Variation sous champ de l'aimantation ($T_1 < T_c < T_2 < T_3$) (c) Variation thermique de $1/\chi$ - (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.

La susceptibilité magnétique d'un matériau ferromagnétique est très élevée, elle est donnée par la relation :

$$\chi = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\delta M}{\delta H} \quad (I.5)$$

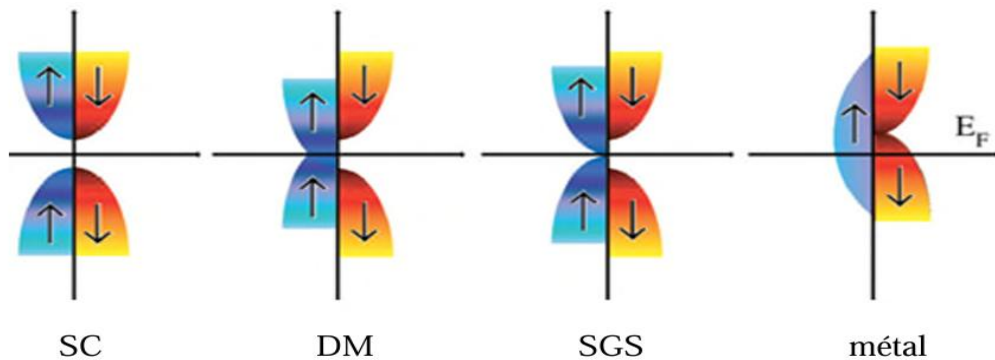


Figure (I.2): Représentation schématique de la densité d'états de plusieurs types de matériaux. Les flèches indiquent les états de spins majoritaires (spin-up) et minoritaires (spin-down).

I.1.1.4. Antiferromagnétisme

Dans un matériau antiferromagnétique, l'état d'énergie minimale correspond à un alignement antiparallèle des moments magnétiques. Cette configuration conduit à l'organisation des moments en deux sous-réseaux présentant des aimantations égales en intensité mais opposées en direction, de sorte qu'en l'absence de champ magnétique externe, l'aimantation macroscopique est nulle [23]. La dépendance thermique de la susceptibilité magnétique présente un maximum à une température caractéristique, analogue à la température de Curie des matériaux ferromagnétiques, appelée température de Néel (T_N). Au-delà de cette température, le matériau antiferromagnétique perd son ordre magnétique et adopte un comportement paramagnétique [24].

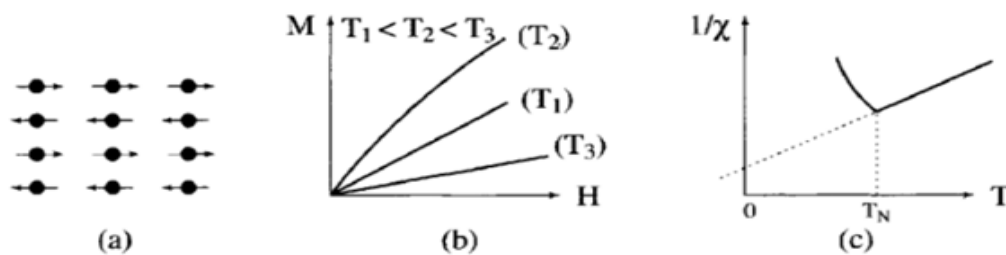


Figure (I.3) : Antiferromagnétisme : (a) Réseau de spins - (b) $M(H)$; (c) $\chi \sim 1/T$.

Nous avons présenté ici le cas le plus simple de l'antiferromagnétisme, caractérisé par deux sous-réseaux d'aimantation antiparallèle. En réalité, de nombreux matériaux antiferromagnétiques présentent des structures magnétiques plus complexes, notamment des configurations non colinéaires.

I.1.1.5. Ferrimagnétisme

Contrairement aux matériaux antiferromagnétiques, ces matériaux se caractérisent par un déséquilibre entre deux sous-réseaux de nature différente, résultant d'une compensation incomplète de leurs aimantations respectives. Ce déséquilibre engendre une aimantation spontanée, observable même en l'absence de champ magnétique externe. Cette aimantation dépend fortement de la température et s'annule au-delà d'une température critique appelée température de Curie.

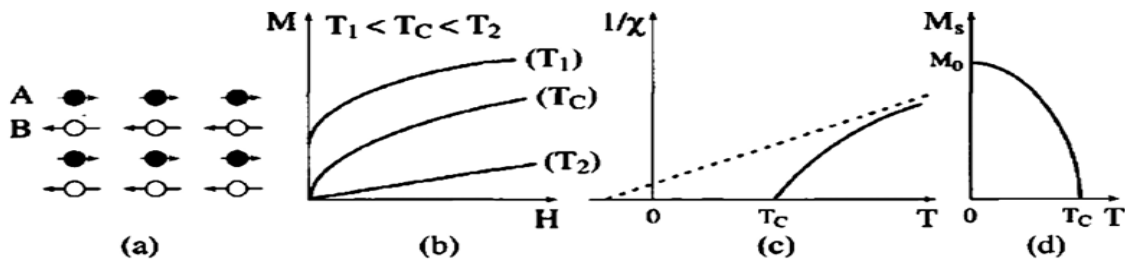


Figure I.4 : Le ferrimagnétisme : (a) Un réseau de spins ; (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de $1/\chi$; (d) Variation thermique de l'aimantation spontané.

En référence à la température de Curie, un matériau présente un comportement ferromagnétique pour toutes les températures inférieures à cette valeur. En revanche, au-delà de la température de Curie, les moments magnétiques se réorientent de manière aléatoire sous l'effet de l'agitation thermique, ce qui entraîne une diminution de l'aimantation et l'apparition d'un comportement paramagnétique.

Tableau (I.1) : Les différent types de comportement magnétique.

Type	Comportement	Arrangement
Diamagnétique	✓ Non magnétique. ✓ Pas d'interaction. ✓ Lorsqu'on applique un champ H, on obtient un moment magnétique opposé au H.	
Paramagnétique	✓ Magnétique. ✓ Les moments désordonnés dans toutes les directions. ✓ Pas d'interaction. ✓ Lorsqu'on applique un champ H, on obtient $M_{Tot} \neq 0$	
Ferromagnétique	✓ Magnétique. ✓ Ordonnés parallèlement. ✓ Existe une interaction. ✓ Moment résultant non nul $M_{Tot} \neq 0$ même pour $H=0$	
Antiferromagnétique	✓ Magnétique $M_{Tot} = 0$. ✓ Ordonnés antiparallèlement. ✓ Existe une interaction. ✓ Distance suffisamment petite.	
Ferrimagnétique	✓ Atomes magnétiques ayant des M différents $M_{Tot} \neq 0$. ✓ Ordonnés antiparallèlement. ✓ Existe une interaction. ✓ Distance suffisamment petites.	

I.1.2 Notions d'électronique de spin

L'électronique de spin, ou spintronique (contraction de *spin* et *électronique*), est un domaine de la physique de la matière condensée qui exploite, en plus de la charge électrique de l'électron utilisée en électronique classique, son degré de liberté de spin, mais aussi son moment magnétique intrinsèque, appelé *spin*. Cette propriété quantique fondamentale confère à l'électron un moment angulaire propre, pouvant adopter deux états : *spin up* ($\uparrow$) ou *spin down* ($\downarrow$).

Chapitre I : Matériaux Heusler et Magnétisme pour la Spintronique

Contrairement aux dispositifs électroniques traditionnels qui reposent sur le transport de charges électriques, les dispositifs spintroniques utilisent la polarisation de spin du courant électrique, c'est-à-dire la différence entre les populations d'électrons de spin opposés. Cette approche permet le développement de composants plus rapides, plus compacts, à faible consommation d'énergie et présentant une plus grande stabilité thermique.

La relation du moment magnétique par atome est :

L'asymétrie en spin est mesurée par la polarisation $\mathbf{P}$ qui est donné par l'expression :

$$P = \frac{N \uparrow (E_F) - N \downarrow (E_F)}{N \uparrow (E_F) + N \downarrow (E_F)} \quad (I.6)$$

I.1.3 Principes de base de la spintronique

Au cours des trois dernières décennies, l'électronique a connu des avancées remarquables, notamment dans la miniaturisation et l'optimisation des performances des circuits intégrés. Cependant, l'intégration de matériaux magnétiques dans ces dispositifs est longtemps restée marginale. Ce n'est que récemment qu'un nouveau champ interdisciplinaire, appelé spintronique (spin electronics), a émergé et suscite un intérêt croissant au sein de la communauté scientifique.

Le principe fondamental de la spintronique repose sur l'exploitation d'une propriété intrinsèque de l'électron, à savoir le spin, en complément de sa charge électrique. Dans les dispositifs spintroniques, ce sont les degrés de liberté du spin des électrons – et non plus uniquement leur charge – qui sont exploités pour transporter et traiter l'information. Cela ouvre la voie à de nouveaux paradigmes pour l'électronique, où les propriétés magnétiques et électroniques sont combinées de manière fonctionnelle.

Historiquement, les matériaux magnétiques et semi-conducteurs ont évolué indépendamment : les premiers étant principalement utilisés pour le stockage de l'information (ex : disques durs), et les seconds pour son traitement (ex : microprocesseurs). Le principal défi consiste désormais à intégrer ces deux classes de matériaux au sein d'un même dispositif, afin de combiner la rapidité des semi-conducteurs avec la non-volatilité des matériaux magnétiques. Tel est précisément l'objectif de la spintronique.

La conception de tels dispositifs nécessite une injection efficace de courants polarisés en spin dans les semi-conducteurs, condition essentielle à leur fonctionnement optimal.

Chapitre I : Matériaux Heusler et Magnétisme pour la Spintronique

. Un exemple emblématique de composant spintronique est la valve de spin, qui exploite les différences de résistance selon l'orientation relative des spins. Parmi les matériaux les plus prometteurs pour l'injection de spin figurent les ferromagnétiques demi-métalliques (DM)[25]. Ces matériaux se caractérisent par une structure électronique particulière : pour une direction de spin, le matériau est métallique, tandis qu'il est semi-conducteur pour l'autre. Cette asymétrie conduit à une polarisation de spin de 100 % au niveau de Fermi, ce qui est hautement recherché pour maximiser l'efficacité des dispositifs spintroniques.

L'intérêt croissant pour la spintronique est soutenu par l'identification de nombreux matériaux candidats présentant des propriétés magnétiques intéressantes [26, 27]. Les études théoriques et expérimentales ont révélé que plusieurs composés des familles III-V et II-V, dopés avec des métaux de transition, des éléments légers ou des terres rares, peuvent présenter un comportement demi-métallique et un ordre ferromagnétique ou antiferromagnétique [28, 29].

Plus récemment, une nouvelle génération de composés sans métaux de transition ni terres rares a attiré l'attention. Il s'agit notamment de familles telles que IA-V, IIA-V et IIA-IV [30, 31] qui présentent un ferromagnétisme de type sp, où la magnétisation provient des états électroniques p plutôt que des orbitales d partiellement remplies. Ces matériaux, qualifiés de ferromagnétiques DM de type sp ou encore ferromagnétiques d^0 , ont été prédits théoriquement dans diverses structures telles que les carbures, les nitrures à base d'éléments alcalino-terreux [32, 33] et même le graphène [34]. Certaines de ces prédictions ont d'ailleurs été confirmées expérimentalement [35], renforçant l'espoir d'une intégration future dans des applications spintroniques concrètes.

I.1.4 Demi-métaux de spin : entre conducteurs et semi-conducteurs

Le terme « demi-métal » est apparu pour la première fois au début des années 1980, notamment dans les travaux de de Groot *et al.* (1983). Selon cette définition, un demi-métal est un matériau dans lequel seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (spin « up » ou spin « down ») présentent un comportement métallique, tandis que ceux de l'orientation opposée se comportent comme des isolants. En d'autres termes, la conduction électrique dans un demi-métal est assurée par un seul canal de spin, ce qui conduit à une polarisation de spin théoriquement égale à 100 %, puisque seuls les électrons de spin « up » ou « down » participent au transport de charge (Figure I.5).

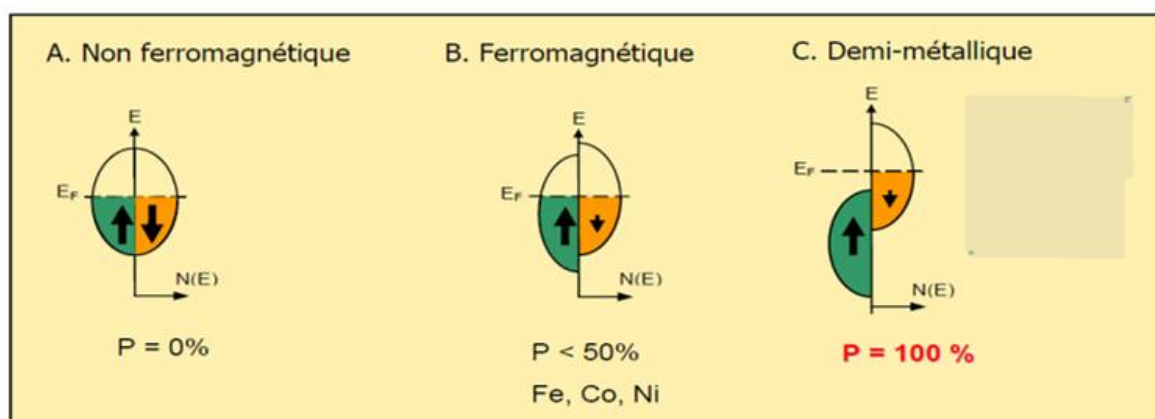


Figure (I.5) : Représentation schématisée des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C).

Les demi-métaux ne doivent pas être confondus avec les ferromagnétiques classiques tels que le cobalt (Co) ou le nickel (Ni). Dans ces derniers, bien que les bandes 3d soient fortement polarisées en spin, les bandes 4s situées au niveau de Fermi ne le sont pas. Par conséquent, des électrons de spin « up » et « down » coexistent au niveau de Fermi.

Pour obtenir un véritable demi-métal, il est nécessaire qu'une hybridation se produise entre les bandes 3d et 4s, de sorte que le niveau de Fermi ne se situe plus dans la bande 4s. Cela explique pourquoi aucun matériau constitué d'un seul type d'atome ne peut être demi-métallique.

Les demi-métaux ne doivent pas non plus être confondus avec les semi-métaux, tels que le bismuth, dont le nombre de porteurs de charge positifs (trous) est égal au nombre d'électrons, en raison d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction.

I.2 – Composés Heusler : structures, propriétés et intérêts applicatifs

I.2.1 Structure cristalline des composés Heusler

Les composés de Heusler ont suscité l'intérêt de la communauté scientifique dès leur découverte par F. Heusler en 1903 [36]. Cependant, l'intérêt pour leurs propriétés magnétiques s'est intensifié à partir de 1983, notamment après la prédiction du ferromagnétisme demi-métallique dans MnNiSb par de Groot *et al.* [37] et dans Co_2MnSn par Kübler *et al.* [38].

Chapitre I : Matériaux Heusler et Magnétisme pour la Spintronique

La figure I.6 résume les différentes combinaisons permettant la formation des composés Heusler.

Composés Heusler : XYZ , X_2YZ , $XX'YZ$																		He				
H 2.20																	B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne
Li 0.98	Be 1.57															Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
Na 0.93	Mg 1.31															Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe					
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn						
Cs 0.79	Ba 0.89			Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn				
Fr 0.70	Ra 0.90																					
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27						
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30						

Figure I.6 : Tableau périodique des éléments. Combinaisons permettant la formation des composés Heusler (selon le schéma de couleurs).

I.2.1.1 Composés Half-Heusler

Les composés *Half-Heusler*, de formule générale XYZ , se cristallisent dans une structure cubique non centrosymétrique (groupe spatial n° 216, F-43m, type C1b). Il s'agit d'un système ternaire de type CaF_2 , dérivé de la structure tétraédrique de type ZnS en complétant les sites octaédriques. Cette structure peut être décrite comme l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc), chacun étant occupé par les atomes X, Y et Z, respectivement. Les positions atomiques sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4), et trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure.

Les composés *Half-Heusler* présentent un comportement ferromagnétique demi-métallique (*half-metallic ferromagnet*, HMF). Ils possèdent un gap énergétique pour un canal de spin au niveau de Fermi, tandis que l'autre canal conserve un comportement métallique, ce qui se traduit par une forte polarisation en spin des électrons de conduction.

I.2.1.2 Composés Full-Heusler

Les composés *Full-Heusler* sont caractérisés par la structure L2_1 , la plus connue parmi les structures de Heusler, découverte par F. Heusler. Dans cette structure, les atomes sont

Chapitre I : Matériaux Heusler et Magnétisme pour la Spintronique

idéalement bien arrangés, mais il existe également des variantes présentant un certain désordre dans la répartition des atomes sur les sites du réseau. Ce désordre peut modifier de manière significative la structure électronique et, par conséquent, influencer les propriétés magnétiques ainsi que les propriétés de transport de charge.

Les alliages *Full-Heusler* ont généralement la formule 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. Dans certains cas, l'atome Y peut être remplacé par un élément des terres rares ou par un métal alcalino-terreux [39]. Ces composés cristallisent dans une structure cubique (symétrie Fm-3m, groupe spatial n° 225), avec Cu_2MnAl comme prototype $L2_1$ [40].

La cellule primitive de la structure $L2_1$ contient quatre atomes formant la base de la cellule primitive cubique à faces centrées (fcc). Les positions de Wyckoff 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), 4c (1/4, 1/4, 1/4) et 4d (3/4, 3/4, 3/4) sont respectivement occupées par les atomes Z, Y et X.

I.2.1.3 Composés Heusler inversés

Les *Full-Heusler inverses* ont la formule X_2YZ , où la valence de l'atome de transition X est inférieure à celle de l'atome Y. Dans ce cas, le composé cristallise dans la structure dite XA ou Xa , caractérisée par la séquence atomique X-X-YZ, avec Hg_2TiCu comme prototype [41]. Pour un composé X_2YZ , si le numéro atomique de Y (ou Z(Y)) est supérieur à celui de X (ou Z(X)) dans la même période, il adopte la structure de Heusler classique (F-43m, groupe spatial n° 216). Ce phénomène peut également apparaître dans des composés contenant des métaux de transition de différentes périodes [42].

Plusieurs alliages Heusler inverses ont été étudiés par des calculs *ab initio* de la structure électronique [43, 44]. Dans tous les cas, la structure XA est légèrement moins stable énergétiquement que la structure $L2_1$ des composés *Full-Heusler*. Dans la structure XA, la séquence atomique est X-Y-X-Z. Cette disposition atomique a été confirmée expérimentalement dans des films de Mn_2CoGa et Mn_2CoSn , ainsi que dans des échantillons de Mn_3Ga dopés au cobalt [45, 46]. Cependant, pour des composés comme Mn_2NiSb , la véritable répartition des atomes dépend fortement de la méthode de préparation [47].

Depuis que les Heusler inverses sont utilisés en combinaison, leur intérêt a fortement augmenté, notamment pour la croissance continue sur semi-conducteurs. Certains composés présentent une température de Curie très élevée, pouvant dépasser 1000 K, comme c'est le cas pour Cr_2CoGa [48].

Chapitre I : Matériaux Heusler et Magnétisme pour la Spintronique

I.2.1.4 Composés Heusler Quaternaires

Lorsque l'un des deux atomes X d'un composé X_2YZ (*Full-Heusler*) est remplacé par un autre métal de transition X' , il se forme un composé quaternaire de composition $XX'YZ$, cristallisant dans une structure de symétrie F-43m (groupe spatial n° 216). Le prototype de cette structure est LiMgPdSn [49].

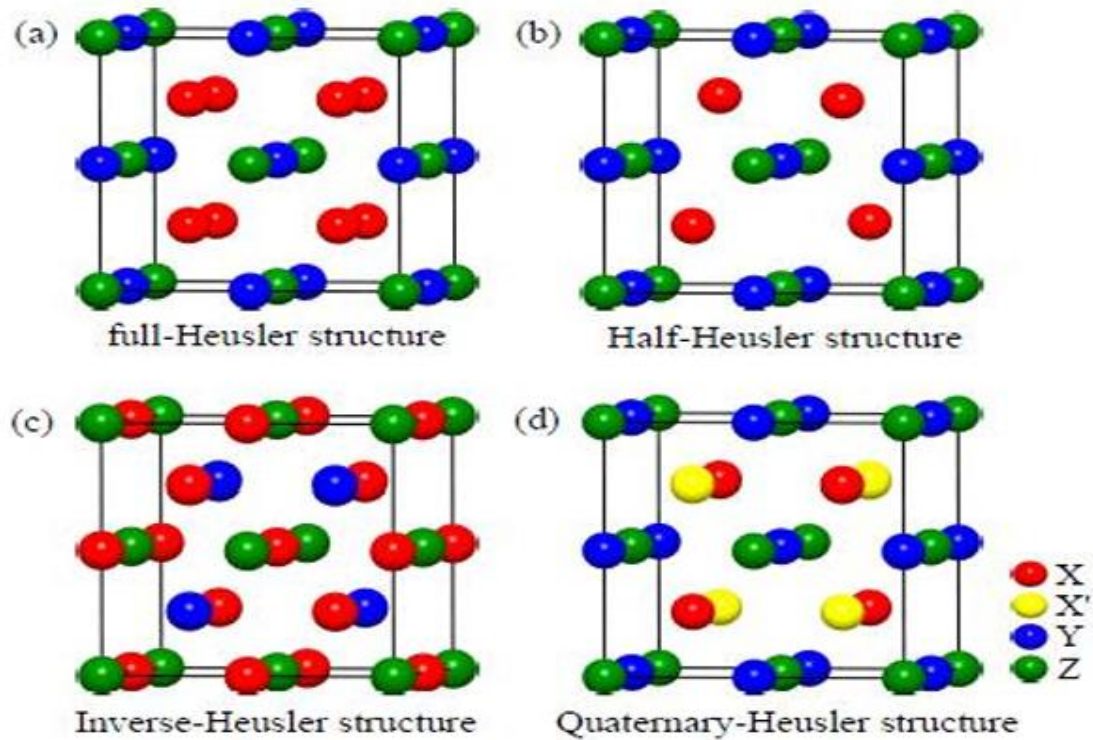


Figure I.7 : Les différents Types des structures Heusler a) Full-Heusler, b) Half-Heusler, c) Invers-Heusler, d) Heusler Quaternaire.

Trois superstructures indépendantes peuvent exister pour les Heusler quaternaires, en fonction de la disposition des quatre atomes dans la cellule.

Comme illustré à la figure I.7(d), la structure de type LiMgPdSn possède une cellule primitive fcc contenant quatre atomes aux positions de Wyckoff 4a à 4d. L'échange des atomes entre les positions 4a et 4b, ou 4c et 4d, ainsi qu'entre les paires (4a, 4b) et (4c, 4d), ne modifie pas la structure, en raison de la symétrie inhérente au groupe spatial F-43m [50].

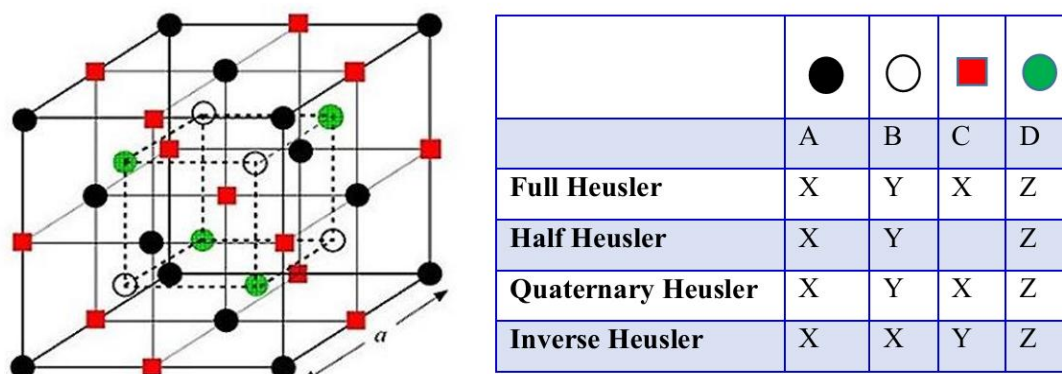


Figure (I.8) : Les différentes structures des composés de Heusler.

I.2.2 Propriétés électroniques, magnétiques et mécaniques

Les composés Heusler sont une classe fascinante de matériaux intermétalliques qui ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs propriétés physiques variées et souvent uniques. Nommés d'après Friedrich Heusler qui les a découverts en 1903, ces alliages se distinguent par leur capacité à présenter des propriétés magnétiques, électroniques, optiques et mécaniques remarquables, ce qui les rend prometteurs pour diverses applications technologiques, notamment en spintronique.

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs massifs sont déterminées par le comportement des électrons soumis au potentiel périodique créé par les ions aux positions des nœuds du réseau cristallin. Dans un cristal infini, les porteurs de charge peuvent se déplacer librement dans les trois directions de l'espace, et le vecteur d'onde de l'électron peut adopter toutes les valeurs permises à l'intérieur de la première zone de Brillouin.

Les alliages Heusler ont commencé à susciter l'intérêt de la communauté scientifique dès 1903, lorsque F. Heusler démontre que le composé Cu_2MnAl présentait un comportement ferromagnétique, alors même qu'aucun de ses éléments constitutifs n'était intrinsèquement magnétique [51, 52]. Toutefois, il fallut attendre une trentaine d'années avant que sa structure cristalline ne soit élucidée et identifiée comme étant cubique à faces centrées [53, 54].

Par la suite, ces matériaux tombèrent progressivement dans l'oubli. Durant les décennies suivantes, très peu de recherches furent consacrées à leur développement, à l'exception de quelques publications dans les années 1970 portant sur la synthèse de nouveaux composés Heusler [55].

Chapitre I : Matériaux Heusler et Magnétisme pour la Spintronique

Ce n'est qu'en 1983, à la suite des travaux de de Groot et al. Sur le semi-métallisme ferromagnétique dans MnNiSb, puis ceux de Kübler et al. Sur Co₂MnSn [56], que les alliages de Heusler connurent un regain d'intérêt au sein de la communauté scientifique.

Les composés de Heusler représentent une classe de matériaux très prometteuse, dont les structures et les propriétés peuvent être finement ajustées pour répondre aux exigences de diverses applications de pointe. La compréhension approfondie de leurs propriétés mécaniques, en particulier la ductilité et l'anisotropie, est cruciale pour leur développement et leur intégration réussie dans les technologies futures. La recherche continue dans ce domaine vise à découvrir de nouveaux composés et à optimiser leurs performances pour des applications encore plus innovantes

I.2.3 Applications en spintronique, capteurs, stockage d'énergie

La spintronique, encore considérée comme une science émergente, offre un large éventail de perspectives prometteuses pour des applications innovantes et plus efficaces, dont nous ne percevons actuellement qu'une infime partie du potentiel. La capacité à associer les fonctions de stockage et de reconfiguration (via l'élément magnétique) à celles de manipulation et d'amplification (via l'élément semi-conducteur) pourrait permettre l'émergence d'une nouvelle génération de composants électroniques ou optoélectroniques « intelligents ». Ces dispositifs intégreraient sur une même puce les fonctions de mémoire, de traitement logique et de communication. L'apparition des mémoires MRAM, appelées à remplacer les mémoires Flash actuellement utilisées, notamment dans les appareils mobiles (téléphones, assistants numériques, appareils photo...), constitue déjà une avancée marquante annonçant une révolution technologique.

Les champs d'application de la spintronique vont de l'usage simple de matériaux magnéto-résistifs dans des capteurs jusqu'à l'élaboration de systèmes actifs complexes. Dans le domaine des capteurs, les matériaux magnéto-résistifs jouent désormais un rôle central, en particulier dans l'enregistrement magnétique. Par exemple, les têtes de lecture de disques durs à magnéto-résistance géante (GMR), commercialisées par IBM et Hitachi dès 1997, ont permis d'atteindre des densités de stockage de l'ordre de 10 Gbit/in². Ces matériaux trouvent également des applications dans l'industrie automobile (où un véhicule moderne peut intégrer plusieurs dizaines de capteurs de position, de vitesse, d'angle, etc.) ainsi que dans la détection des champs magnétiques.

Les avancées dans les matériaux magnéto-résistifs ont ouvert la voie à d'autres technologies, telles que la MRAM avec lecture rapide et intégration GMR, les commutateurs de spin ou

Chapitre I : Matériaux Heusler et Magnétisme pour la Spintronique

encore les transistors à spin. Des structures artificielles associant métaux, isolants et semi-conducteurs sont aussi en cours d'exploration, révélant un potentiel applicatif considérable. On commence à fabriquer, par lithographie, des nano fils magnétiques de moins de 100 nm de diamètre. D'autres dispositifs novateurs sont également envisagés.

Par ailleurs, des nanostructures hybrides métal ferromagnétique/semi-conducteur permettant l'injection de courants polarisés en spin sont à l'étude pour coupler magnétisme et optique. L'investigation des pérovskites manganésées dopées avec des terres rares et des éléments divalents (Ca, Sr, Ba, Pb), comme les composés (La, M) MnO_3 , a conduit à la découverte d'un phénomène remarquable : la magnétorésistance colossale (CMR). Ce phénomène, étudié intensément au cours des dernières années, est aujourd'hui au cœur d'une compétition scientifique active entre plusieurs groupes de recherche.

I.3 – Matériaux Spin Gapless (SGM)

I.3.1 Définition et classification

Dans des études récentes, une nouvelle classe de matériaux connus sous le nom de semi-conducteurs sans gain de spin (SGS) a été signalée comme prometteur pour les applications spintroniques [57, 58]. SGS a une bande structure dans laquelle une sous-bande polarisée en spin ressemble à celle d'un semi-conducteur, tandis que l'autre sous-bande a un écart de bande nul ou presque nul, au niveau de Fermi (voir la Figure I.9 pour les schémas de la densité de États). Par conséquent, ils combinent les structures de bande d'un ferromagnétique et d'un semi-conducteur. En raison de leurs propriétés uniques, ceux-ci sont considérés comme des substituts pour semi-conducteurs à magnétiques dilués (DMS) et reçoivent un intérêt de recherche intense depuis la prédiction théorique.

Pour la spintronique, les alliages de Heusler ont une place particulière en raison de leur températures de Curie (TC) haute et propriétés électroniques/magnétiques réglables [59]. De nombreux alliages Heusler ont été théoriquement prédit pour présenter un comportement SGS [11, 14, 60]. Cependant, l'inverse de Heusler alliage, Mn_2CoAl est le seul matériau de la famille Heusler dans lequel le comportement SGS a été confirmé expérimentalement. Très récemment, cet alliage a été étudié dans le film mince forme également, afin de vérifier l'applicabilité du matériau dans les dispositifs [61, 62].

Dans les matériaux semi-métalliques de spin gapless (SGS), la structure électronique présente un comportement de type métal dans un canal de spin, tandis que l'autre canal se comporte comme un semi-conducteur. Ainsi, le transport électrique est dominé par les électrons d'un seul type de spin. Plus précisément, un SGS possède une bande interdite ouverte pour un canal

Chapitre I : Matériaux Heusler et Magnétisme pour la Spintronique

de spin et une fermeture de l'écart pour l'autre. Lorsque le sommet de la bande de valence et le fond de la bande de conduction des électrons majoritaires touchent le niveau de Fermi (Figure I.9-d), la structure électronique qui en résulte est caractéristique d'un comportement SGS.

Étant à proximité du point critique où l'écart énergétique devient nul, la structure de bande d'un SGS est particulièrement sensible aux perturbations extérieures telles que la pression ou un champ magnétique. La figure I.9 compare les densités d'états (DOS) typiques pour un métal conventionnel, un semi-conducteur, un ferromagnétique demi-métallique (HFM), et un semi-métal de spin (SGS). Les SGS présentent plusieurs propriétés remarquables, parmi lesquelles :

- Un courant polarisé en spin, provenant aussi bien des électrons que des trous polarisés en spin.
- La possibilité de commuter entre des porteurs de type n ou p polarisés en spin via l'application d'un champ électrique ;
- Une énergie d'excitation quasi nulle nécessaire pour promouvoir des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction.

Les alliages Heusler complets (ou ternaires) conventionnels, de formule stœchiométrique X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z un élément du groupe principal (type sp), cristallisent généralement dans une structure cubique de type $L2_1$ (groupe spatial Fm-3m). Toutefois, lorsque deux de ces alliages ternaires, par exemple X_2YZ et X'_2YZ , sont combinés pour former un alliage quaternaire de composition $XX'YZ$ (rapport atomique 1 :1:1:1), la structure cristalline adoptée est de type LiMgPdSn — aussi appelée structure type-Y — appartenant au groupe spatial F-43m, avec une symétrie légèrement différente de celle de la phase $L2_1$.

Ces alliages quaternaires de Heusler ont été relativement peu étudiés jusqu'à présent en ce qui concerne leurs propriétés fonctionnelles. Un exemple représentatif est l'alliage CoFeMnSi (désigné par la suite sous le sigle CFMS), qui peut être vu comme la combinaison des alliages ternaires Co_2MnSi et Fe_2MnSi .

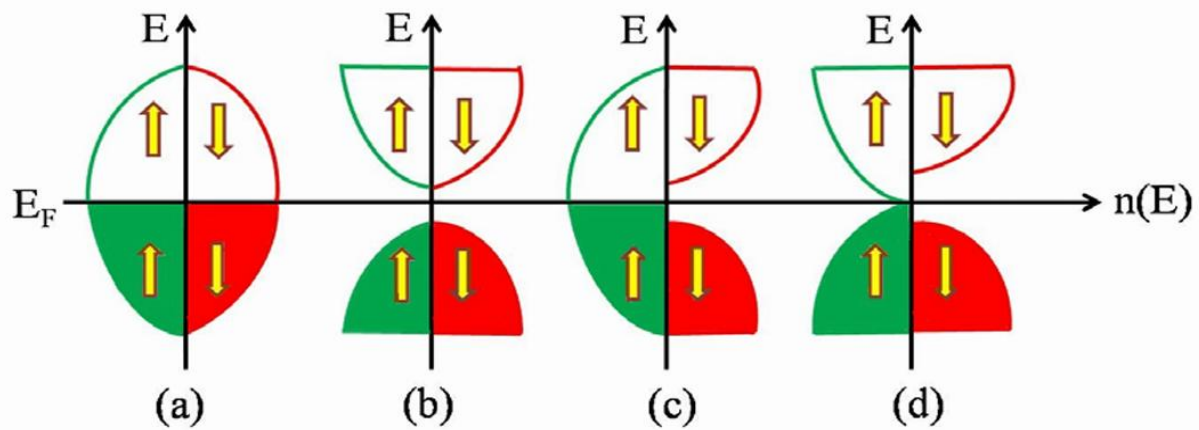


Figure I.9: Schematic of density of states for a typical (a) metal, (b) semiconductor (c) half metal and (d) spin gapless semiconductor

I.3.2 Structure de bande caractéristique :

Au cours des dernières années, l'attention s'est tournée vers une famille émergente de matériaux présentant un comportement électronique particulier : les **semi-conducteurs à spin sans interruption**. Leur originalité provient du fait que les deux canaux de spin n'affichent pas la même structure de bande. Pour l'un d'eux, on retrouve une bande interdite semblable à celle d'un semi-conducteur classique, tandis que pour l'autre, l'écart disparaît complètement, le maximum de valence et le minimum de conduction se rejoignant exactement au niveau de Fermi. Dans ce canal gapless, aucune énergie n'est nécessaire pour promouvoir un électron vers la conduction, ce qui confère au matériau une forte sensibilité aux facteurs extérieurs tels que la pression ou les champs magnétiques. Cette réactivité, associée à l'asymétrie entre les deux spins, rend ces systèmes particulièrement attractifs pour les technologies de spin et de magnéto-électronique. La **figure I.10** illustre les quatre agencements électroniques typiquement rencontrés :

(a) un premier cas où un seul canal de spin est sans gap.

(b) une situation où les deux spins possèdent un écart de bande mais où les niveaux de valence et de conduction de spins opposés se rejoignent.

(c) un scénario où un canal reste gapless tandis que l'autre présente un gap dont la valence se situe en dessous du niveau de Fermi.

(d) une configuration où le canal sans gap coexiste avec un second canal dont le bas de la bande de conduction touche le niveau de Fermi mais demeure séparé de sa valence par un écart énergétique [63, 64].

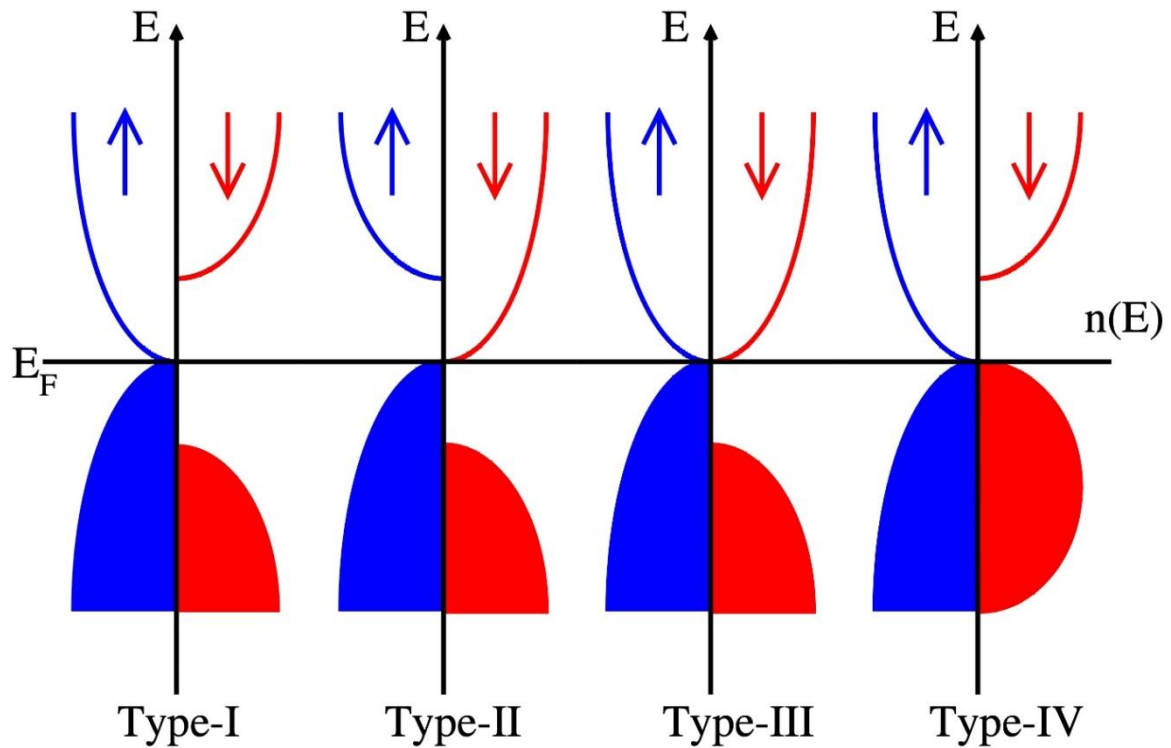


Figure I.10 : Représentation des bandes d'énergie dans les semi-conducteurs sans gap de spin

I.3.3 Comparaison avec les demi-métaux et semi-conducteurs

Le domaine de la science des matériaux est en constante évolution, avec la découverte et la conception de nouveaux matériaux aux propriétés électroniques et magnétiques uniques. Parmi ceux-ci, les semi-conducteurs, les demi-métaux et les semi-conducteurs sans bande interdite de spin (Spin Gapless Semiconductors - SGS) occupent une place de choix en raison de leur potentiel pour les applications en spintronique et en électronique de nouvelle génération. Ce document vise à fournir une comparaison détaillée de ces trois classes de matériaux, en mettant en évidence leurs similitudes, leurs différences et leurs applications potentielles.

Les semi-conducteurs classiques, les demi-métaux et les semi-conducteurs sans bande interdite de spin (SGS) représentent des classes de matériaux distinctes, chacune avec des propriétés électroniques et de spin unique qui les rendent adaptés à des applications spécifiques. Alors que les semi-conducteurs classiques sont le pilier de l'électronique conventionnelle, les demi-métaux et les SGS ouvrent la voie à la spintronique, une nouvelle ère de l'électronique qui exploite le spin des électrons en plus de leur charge.

Chapitre I : Matériaux Heusler et Magnétisme pour la Spintronique

Les SGS, en particulier, se distinguent par leur combinaison unique d'une bande interdite nulle pour la structure de bande moyennée en spin et d'une polarisation de spin complète, associée à une mobilité électronique exceptionnellement élevée et une grande sensibilité aux stimuli externes. Ces caractéristiques les positionnent comme des candidats de choix pour les technologies de pointe, notamment la spintronique de nouvelle génération, les dispositifs de détection ultra-sensibles et l'électronique à faible consommation d'énergie.

I.3.4 Intérêts pour l'injection de spin sans perte

Les matériaux semi-conducteurs sans gap de spin (Spin Gapless Semiconductors - SGS) représentent une classe de matériaux quantiques prometteurs pour la spintronique. Contrairement aux semi-conducteurs classiques, ils possèdent une structure de bande électronique où le gap énergétique est nul pour l'un des canaux de spin, tandis que l'autre canal est entièrement polarisé en spin. Cela signifie que les électrons et les trous peuvent être entièrement polarisés en spin, ce qui est crucial pour l'injection de spin sans perte.

L'intérêt principal des SGS réside dans leur capacité à permettre une injection de spin très efficace et sans perte d'énergie. Dans les dispositifs spintroniques, l'information est encodée dans le spin des électrons plutôt que dans leur charge. Pour que ces dispositifs soient performants, il est essentiel d'injecter des électrons avec un spin polarisé dans le matériau sans qu'ils ne perdent cette polarisation en chemin. Les SGS, grâce à leurs bandes entièrement polarisées en spin, facilitent ce processus en minimisant la décohérence du spin, ouvrant ainsi la voie à des technologies de l'information plus rapides, plus denses et plus économes en énergie.

I.3.5 Exemples représentatifs de SGS

L'apparition des matériaux à spin gapless dans la littérature scientifique remonte aux travaux fondateurs de Wang en 2008, qui a suggéré que l'introduction d'éléments de transition dans le semi-conducteur PbPdO_2 pouvait engendrer un état électronique caractérisé par l'absence de gap dans l'un des canaux de spin [65]. Cette hypothèse théorique a été validée expérimentalement quelques années plus tard par Kim et ses collaborateurs [66]. Dans la famille des composés Heusler, les systèmes inverse-Heusler Mn_2CoAl et Ti_2MnAl se sont ensuite imposés comme les exemples les plus étudiés en raison de leurs propriétés électroniques remarquables [67].

I.3.6 Perspectives en spintronique basse consommation

Ici, nous identifions quelques grandes questions qui doivent être surmontées pour concevoir un nouveau dispositif spintronique et de faire avancer les techniques actuelles, en particulier dans leur rapidité et efficacité. Parmi ces questions comportent les points suivants : le transfert des sources de spin comme (semi-conducteur magnétiques, demi-métal ferromagnétique, les alliages d'Heusler, pérovskites, rutil, spinelle, les matériaux avec une anisotropie perpendiculaire). Notre travail porte sur une de ces questions c'est les alliages d'Heusler.

Les matériaux semi-conducteurs sans gap de spin (SGS) offrent des perspectives très prometteuses pour la spintronique basse consommation. Grâce à leur structure de bande unique, où les électrons et les trous sont entièrement polarisés en spin, les SGS permettent un transport de spin ultra-rapide et une injection de spin très efficace avec une perte d'énergie minimale. Cela est crucial pour le développement de dispositifs spintroniques de nouvelle génération, tels que les transistors à effet de champ spintronique (FETs), les mémoires magnétiques (MRAM) et d'autres composants logiques.

L'élimination du gap énergétique pour un canal de spin réduit la consommation d'énergie nécessaire pour manipuler le spin des électrons, ce qui est un avantage majeur par rapport aux semi-conducteurs traditionnels. Les SGS sont donc considérés comme des candidats idéaux pour la création de technologies de l'information plus économes en énergie, ouvrant la voie à des appareils électroniques plus performants et plus durables.

Chapitre II – Méthodes de Calcul : Théorie et Implémentation

II.1 – Bases théoriques des méthodes quantiques

II.1.1 Introduction

Les méthodes *ab initio* reposent sur la résolution de l'équation de Schrödinger et permettent de déterminer les propriétés physiques et chimiques d'un système, telles que sa structure électronique ou son énergie d'ionisation.

La résolution directe de l'équation de Schrödinger multi-particules étant extrêmement complexe, elle est généralement simplifiée en un ensemble d'équations mono-particules, plus faciles à traiter numériquement grâce à certaines approximations.

Dans ce chapitre, les principales méthodes de résolution de ces équations seront brièvement présentées. Par la suite, la méthode spécifique utilisée par le code Wien2k, employé dans ce travail, sera détaillée.

II.1.2 Equation de Schrödinger d'un cristal

Le problème théorique central en physique des solides consiste à comprendre l'organisation intime des particules ions, électrons, noyaux qui sous-tend leurs propriétés. Dans ce contexte, les lois de la mécanique classique se révèlent insuffisantes et il est nécessaire de recourir à la mécanique quantique, et plus précisément à son équation fondamentale : l'équation de Schrödinger. Cependant, comme le soulignait Dirac en 1929 [68], la résolution de l'équation de Schrödinger pour un tel système reste extrêmement complexe

(Équation II.1).

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

Dans cette équation, E est l'énergie totale du système, $\hat{H}$ est l'Hamiltonien et Ψ est la fonction d'onde. L'Hamiltonien total du système, comme le montre l'équation II.2, contient plusieurs termes : les énergies cinétiques des électrons T_e et des noyaux T_N et les énergies potentielles représentant les interactions coulombiennes répulsives entre les électrons V_{ee} et les noyaux V_{NN} et les interactions attractives entre électrons et noyaux V_{Ne}

$$\hat{H} = T_e + T_N + V_{NN} + V_{Ne} \quad (\text{II.2})$$

Chapitre II : Méthodes de Calcul: Théorie et Implémentation

Où

1- L'énergie cinétique totale des électrons :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^{Ne} \Delta_i \quad (\text{II.3})$$

2- L'énergie cinétique totale des noyaux :

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M_a} \sum_i^{Na} \Delta_a \quad (\text{II.4})$$

3- L'énergie potentielle d'interaction coulombienne de répulsion entre électron et électron :

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.5})$$

4- L'énergie potentielle d'interaction coulombienne de répulsion entre noyau et noyau :

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (\text{II.6})$$

5- L'énergie potentielle d'interaction coulombienne d'attraction entre noyau et électron :

$$V_{Ne} = - \sum_{i,j} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_J|} \quad (\text{II.7})$$

Où $\hbar = h/2\pi$ et h la constante de Planck, m La masse d'un électron est m , la masse du noyau est M et la charge est Z . L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions, l'une cinétique et l'autre potentielle. La partie cinétique est composée des termes T_e pour les électrons et T_N les noyaux. La contribution à l'énergie potentielle est attractive entre électrons et noyaux (V_{Ne}), et répulsive entre électrons-électrons (V_{ee}) et noyaux- noyaux(V_{NN}).

II.1.3 Mise en œuvre des approximations

La résolution de l'équation de Schrödinger est particulièrement complexe, car elle implique $N + M$ particules, chacune ayant trois coordonnées spatiales. Pour obtenir une solution, il est donc nécessaire de recourir à certaines approximations. La première d'entre elles est l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer.

II.1.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé une approximation pour le calcul de la structure des bandes électroniques dans les matériaux à l'état solide. Cette approche repose sur le fait que la masse des noyaux atomiques est beaucoup plus grande que celle des électrons. L'approximation de Born-Oppenheimer [69] consiste donc à considérer les positions des noyaux comme fixes, ce qui permet de négliger leur mouvement par rapport à celui des électrons. Autrement dit, l'énergie cinétique des noyaux est ignorée, et seule l'énergie des électrons évoluant dans le potentiel périodique du réseau nucléaire est prise en compte. Dans ce cadre, l'énergie potentielle due aux interactions noyau-noyau devient constante, et l'Hamiltonien du système s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad (\text{II.8})$$

Cette approche permet de simplifier considérablement l'équation de Schrödinger en éliminant de nombreux termes. Tous les termes de l'Hamiltonien impliquant directement le mouvement des noyaux sont ainsi supprimés. L'approximation de Born-Oppenheimer est dite *adiabatique* car elle sépare le problème électronique de celui des vibrations du réseau.

Dans ce cadre, l'équation de Schrödinger s'écrit alors, dans l'approximation adiabatique, comme suit :

$$\Psi(r, R) \approx \psi_n(R) \cdot \psi_e(r) \quad (\text{II.9})$$

$\psi_n(R)$: Est la fonction d'onde nucléaire

$\psi_e(r)$: Est la fonction d'onde électronique

L'approximation adiabatique constitue le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger. Cependant, la présence des termes de répulsion électron-électron empêche d'obtenir une solution exacte pour les systèmes comportant de nombreux électrons. Bien que cette approximation réduise significativement la complexité du problème, la fonction d'onde

Chapitre II : Méthodes de Calcul: Théorie et Implémentation

résultante dépend toujours des coordonnées de N particules. Il est donc nécessaire de recourir à d'autres approximations pour résoudre effectivement cette équation.

II.1.3.2 Méthodes de Hartree et Hartree-Fock

En 1928, Hartree [70] fut le premier à proposer une méthode consistant à remplacer un système d'électrons en interaction par un ensemble d'électrons indépendants. Dans cette approche, la fonction d'onde du système à n électrons est exprimée comme le produit de n fonctions d'onde monoélectroniques, en adoptant une forme approximative pour ces dernières :

$$\psi_{\text{approchée}} = \psi_1(r_1) \times \psi_2(r_2) \dots \dots \dots \psi_n(r_n) \quad (\text{II.10})$$

Dans cette approximation, le principe d'exclusion de Pauli n'est pas respecté, et la fonction d'onde demeure symétrique au lieu d'être antisymétrique. Ce problème a été résolu par Fock [71, 72], qui a remplacé le simple produit de fonctions d'onde monoélectroniques par un déterminant de Slater construit à partir de ces fonctions. La fonction d'onde électronique s'écrit alors :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi(\vec{r}_1) & \psi(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi(\vec{r}_2) & \psi(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \psi(\vec{r}_n) & \psi(\vec{r}_n) & \dots & \psi_N(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.11})$$

Ou: The term $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ a normalizing factor.

Grace à Fock, la fonction d'onde électronique devient antisymétrique. Les équations de Hartree-Fock

$$\mathbf{H}_i = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{noyaux}} + V_H + V_x \quad (\text{II.12})$$

Où : le premier terme est l'énergie cinétique, le second terme (V_{noyaux}) représente le potentiel généré par les noyaux, le troisième terme (V_H) est le potentiel de Hartree, potentiel généré par tous les autres électrons, tandis que le quatrième terme (V_x) et le potentiel d'échange.

II.2 – Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) [73] constitue une approche quantique alternative à la méthode Hartree-Fock. Son principal avantage réside dans sa capacité à modéliser des systèmes relativement étendus, tels que de grandes molécules ou des solides, avec une précision élevée. En comparaison, la méthode Hartree-Fock exige un effort numérique considérable pour tenir compte des corrélations électroniques, en particulier dans le cas des oxydes de métaux de transition.

La DFT présente l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique directement dans son formalisme, en utilisant la densité électronique comme variable principale pour résoudre le problème. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn démontrent que la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ existe pour tout système et qu'elle est universelle.

Néanmoins, une difficulté subsiste : il n'existe pas d'expression analytique connue de cette fonctionnelle pour un système de N_e électrons en interaction.

Un développement clé pour l'application pratique de la DFT a été l'introduction de pseudo-potentiels et de bases adaptées au traitement des solides, permettant d'étudier efficacement les matériaux à l'aide de ce formalisme théorique.

II.2.1 Théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn

La formulation développée par Hohenberg et Kohn[74], est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels :

Théorème 01 :

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

Ce théorème implique qu'il est suffisant de connaître la densité électronique pour déterminer l'ensemble des fonctions d'onde du système. En conséquence, l'énergie totale E d'un système

Chapitre II : Méthodes de Calcul: Théorie et Implémentation

d'électrons en interaction dans un potentiel externe peut être exprimée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental ρ , de la manière suivante :

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = F[\rho] + \int V_e(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.13})$$

$$F[\rho] = \langle \varphi | U + T | \varphi \rangle \quad (\text{II.14})$$

T et U sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur. On fera appel à l'approximation de Hartree et on trouvera :

$$F[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + G[\rho] \quad (\text{II.15})$$

$G[\rho]$ représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique $F[\rho]$ et $G[\rho]$ sont valables pour tous les formes du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Théorème 02:

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système a plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et a la densité des particules de l'état fondamental.

Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E(\rho)$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho(\mathbf{r})$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{\text{fond}}(\mathbf{r})$

$$E_{\text{fond}}(\mathbf{r}) = E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (\text{II.16})$$

C'est-à-dire, d'après le premier théorème, une densité électronique d'essai ρ_{test} définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai Ψ_{test} . A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \Psi_{\text{test}} | H | \Psi_{\text{test}} \rangle = E[\rho_{\text{test}}] \geq E_{\text{fond}} = \langle \Psi_{\text{fond}} | H | \Psi_{\text{fond}} \rangle \quad (\text{II-17})$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(\mathbf{r})$

atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental.

Cependant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ pour un système à N électrons interagissant ?.

II.2.2 Équations de Kohn-Sham

En 1965, les scientifiques Walter Kohn et Lu Sham ont proposé une méthode pratique permettant d'appliquer la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ils supposèrent l'existence d'un système fictif de N électrons indépendants, dont la densité électronique à l'état fondamental est $\rho_{\text{fond}}(r)$. L'intérêt de cette approche réside dans le fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle de ce système fictif sont connues.

Ces électrons indépendants évoluent alors dans un potentiel effectif $V_{\text{eff}}[\rho(r)]$, donné par la première équation de Kohn-Sham (K.S) :

$$V_{\text{eff}}[\rho(\vec{r})] = V_{\text{en}}(\vec{r}) + V_{\text{Hartree}}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-18})$$

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn-Sham est de la forme :

$$\left(\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{\text{eff}} \right) \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \quad (\text{II-19})$$

Avec $V_{\text{Htree}}(\vec{r})$ le potentiel de Hartree qui est définit par :

$$V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \quad (\text{II-20})$$

Et $V_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]$ le potentiel d'échange et corrélation :

$$V_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-21})$$

$E_{\text{xc}}[\rho]$: comprend la correction à l'énergie cinétique pour un gaz d'électrons en interaction et la correction à l'énergie de Hartree dans l'interaction é-é.

La densité de Kohn-Sham est donnée par la somme des orbitaux occupées

$$\rho_{\text{fond}}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N [\varphi_j(\vec{r})]^2 \quad (\text{II-22})$$

Où φ_i sont les orbitales de la particule.

Les particules étant indépendantes, les fonctions d'ondes associées sont orthogonales et l'Hamiltonien est symétrique.

Il n'y a aucune façon pour obtenir les énergies et le potentiel d'échange-corrélation, pour cette raison il est nécessaire d'utiliser des expressions approchées.

II.2.3 Fonctionnelles d'échange-corrélation : LDA, GGA, PBE

La théorie de la fonctionnelle de la densité, appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn-Sham, reste exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue de la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$, puis finalement à l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$. À ce stade, il devient nécessaire d'approximer cette fonctionnelle d'échange et de corrélation, ce qui repose sur un certain nombre d'approximations :

II.2.3.1 Approximation de la densité locale (LDA) :

Dans l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA), La plus simple consiste à supposer que $E_{xc}[\rho]$ est une fonctionnelle locale de la densité (LDA).

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (\text{II-22})$$

Où

$\varepsilon_{xc} = [\rho(\mathbf{r})]$: est la densité d'énergie d'échange corrélation par particule . Par ailleurs, elle est divisée en deux contributions : énergie d'échange et énergie de corrélation telle que :

$$E_{xc} = E_x(\rho) + E_c(\rho) \quad (\text{II-23})$$

En ce qui concerne le terme de corrélation, l'énergie de corrélation qui est plus complexe à évaluer, est généralement paramétrée à partir des calculs Monte-Carlo quantiques [75, 76]. Parmi les fonctionnelles LDA, les plus utilisées à l'heure actuelle sont celles proposées par Vosko, Wilk et Nusair [77] et Perdew et Wang [78]. Il est à noter que cette approximation donne de bons résultats. Le tableau 2.2 résume les principaux succès ainsi que certaines limites de cette approximation [73].

Avantage	Inconvénients
- Energie de liaison - Stabilités relatives - Propriétés structurales - Fréquences de vibration - Constante élastique - Constante diélectrique	- Surestimation de la force de liaison - Sous-estimation des distances interatomiques - Gap sous-estimé - Mauvaise description des états f - Mauvais fondamental pour : *certains systèmes magnétiques. *les oxydes de métaux de transition, les lanthanides... *Mauvaise description des forces de Van der Waals. - Mauvaise description des liaisons hydrogènes

Tableau II.1. Avantages et inconvénients de l'approximation LDA.

La fonctionnelle LDA ne tient pas compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Il devient alors indispensable d'introduire des corrections prenant en compte les variations locales de la densité. Depuis 1985, énormes efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange-corrélation. Ces travaux ont débouché sur une deuxième génération de fonctionnelles incluant l'inhomogénéité de la densité électronique. L'ensemble de fonctionnelle de cette génération est regroupés sous le nom « approximations du gradient généralisé GGA « Generalized Gradient Approximation ».

II.2.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision dans les Résultats obtenus par LDA. Il est nécessaire d'introduire des termes de gradient dans l'expression de l'énergie Échange et corrélation, c'est-à-dire en tenant compte de l'hétérogénéité de la densité électronique. Cette amélioration est connue sous le nom d'approximation du gradient généralisé GGA [79]. Dans le contexte du GGA, la contribution

de chaque volume unitaire à l'énergie d'échange La corrélation du système dépend non seulement de la densité locale dans ce volume, mais Aussi à partir de la densité dans d'autres volumes adjacents, l'énergie de réticulation sera donc exprimée en fonction de la densité électronique et aussi de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla \rho] = \int \epsilon_x^{GGA}(\rho, \nabla \rho) + \epsilon_c^{GGA}(\rho, \nabla \rho) \quad (\text{II-24})$$

Où E_{xc}^{GGA} est une fonctionnelle de la densité locale et son gradient dépendante de la densité électronique et de son gradient. La GGA donne une meilleure description du volume à l'équilibre bien qu'elle conduit à une augmentation significative des paramètres de maille de certains matériaux contenant des éléments lourds (métaux de transition), aussi fournissent des bons résultats pour les modules d'élasticité et des propriétés magnétiques des composés comparativement aux calculs menés dans la LDA.

II.3 – Méthodes numériques appliquées à la DFT

II.3.1 Introduction

Plusieurs méthodes reposent sur le formalisme de la DFT, et elles diffèrent selon la représentation choisie pour le potentiel, la densité électronique et la base utilisée pour développer les fonctions d'onde. Un aspect important de ces méthodes est le traitement des électrons du cœur, fondé sur la séparation des états électroniques en deux catégories : les électrons de cœur, très proches du noyau et fortement liés, et les électrons de valence. Dans tous les cas, ces deux types d'électrons sont traités séparément : l'équation de Schrödinger est appliquée uniquement aux électrons de valence, tandis que les électrons de cœur sont soit calculés indépendamment à l'aide d'un traitement atomique (méthodes all-electron), soit intégrés dans un potentiel effectif agissant uniquement sur les électrons de valence (méthode des pseudo-potentiels).

Parmi ces approches, la méthode utilisée dans nos calculs est la méthode des *full-potential linearized augmented plane waves* (FP-LAPW), également appelée « ondes planes linéarisées avec potentiel complet amélioré »[80].

II.3.2 Méthode des ondes planes augmentées (APW, LAPW)

L'utilisation d'une base d'ondes planes combinée à un pseudo-potentiel, bien qu'extrêmement utile, peut s'avérer insuffisante pour décrire avec précision la région proche des noyaux,

Chapitre II : Méthodes de Calcul: Théorie et Implémentation

notamment pour les excitations des états du cœur. Dans ce cas, il devient nécessaire d'employer une autre base, plus efficace et idéalement non biaisée.

La première alternative fut la méthode APW (*Augmented Plane Wave*) introduite par Slater [81]. Bien que cette méthode ne soit plus utilisée directement aujourd'hui, les améliorations qui y ont été apportées l'ont rendue beaucoup plus pertinente.

La méthode des *Linearized Augmented Plane Waves* (LAPW) constitue une évolution de la méthode APW. Elle utilise une base mixte, plus performante qu'une simple base d'ondes planes, mais introduit des complications supplémentaires, rendant le calcul des éléments de la matrice de coefficients plus complexe. Dans la méthode APW et ses dérivées, l'espace est divisé en deux régions (cf. Fig. II.1), chacune utilisant une base différente : à l'intérieur des sphères *Muffin-Tin* (MT) centrées sur les positions atomiques, on utilise des fonctions atomiques, tandis que la région interstitielle est traitée à l'aide d'ondes planes.

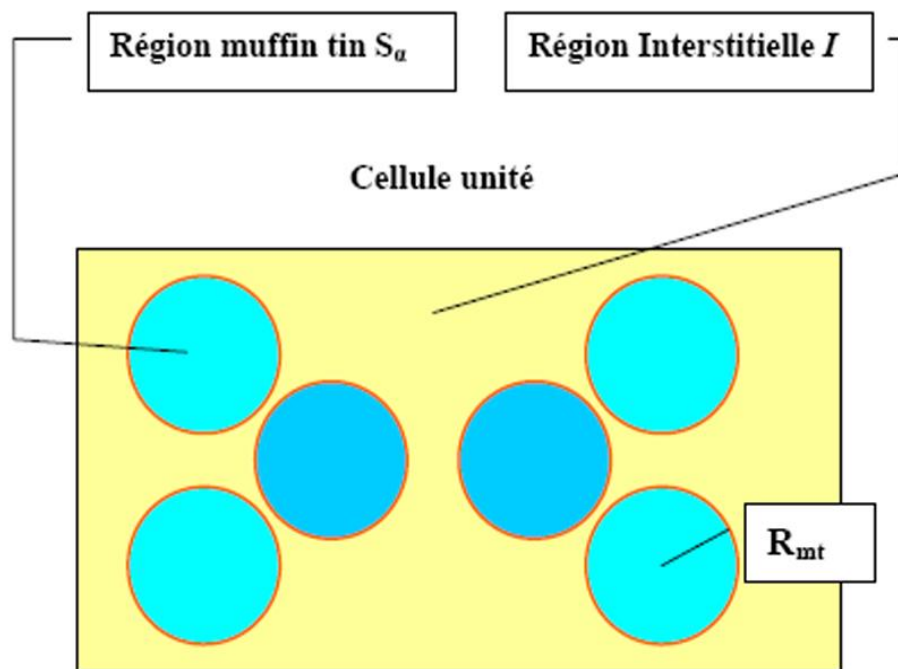


Figure II.1 : Division d'une cellule unitaire en une région « muffin tin » et une région interstitielle I .

En pratique l'idée se présente comme suit : à l'intérieur de la région interstitielle, le potentiel est presque constant et les électrons sont quasiment libres, permettant ainsi l'utilisation d'ondes planes pour une meilleure description des fonctions d'onde. Cependant près du noyau, les

Chapitre II : Méthodes de Calcul: Théorie et Implémentation

électrons se comportent comme dans un atome libre ce qui nécessite le choix d'une base de fonctions atomiques pour décrire les fonctions d'onde de manière correcte. La base de fonctions est définie comme suit :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\mathbf{r}} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.25})$$

r_0 : Représente le rayon de la sphère du moule à muffins.

Ω : est le volume de la cellule élémentaire.

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

C_G Et A_{lm} sont les coefficients de développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

II.3.3 Méthode FP-LAPW : principe et avantages

La méthode des *Full Potential Linearized Augmented Plane Waves* (FP-LAPW)[80], repose sur la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham dans deux régions distinctes de la maille élémentaire : la région I, constituée de sphères atomiques de rayon arbitraire R_{MT} (*Muffin-Tin*), et la région II, correspondant à l'espace interstitiel entre ces sphères. Dans la région I, le potentiel $V(r)$ et la densité électronique $\rho(r)$ sont représentés par des séries de fonctions radiales et angulaires, tandis que dans la région II, ils sont décrits à l'aide d'ondes planes.

Cette approche permet de considérer un potentiel réaliste (*Full Potential*), contrairement à des méthodes comme l'ASA-LMTO [82]. Qui se limitent à une composante sphérique. De plus, les électrons de cœur sont intégrés directement dans le calcul, ce qui assure une description précise des fonctions d'onde proches du noyau. Cela permet notamment le calcul des champs de gradient électrique (EFG) et la détermination des déplacements isotropes en RMN (*Nuclear Magnetic Resonance*) via l'interaction de contact de Fermi.

Bien que cette méthode soit la plus précise, elle est également gourmande en temps de calcul, principalement parce que les ondes planes ne sont pas optimales pour représenter les fonctions d'onde près du noyau, nécessitant une base de grande taille. Dans ce travail, nous avons utilisé

Chapitre II : Méthodes de Calcul: Théorie et Implémentation

le programme WIEN2k, développé par Blaha et Schwarz [83], qui repose sur la méthode FP-LAPW.

Avantages de la Méthode FP-LAPW

La méthode FP-LAPW est reconnue pour sa grande précision et sa polyvalence, ce qui en fait un outil de choix pour de nombreuses études en physique de la matière condensée. Ses principaux avantages incluent :

- **Précision Élevée** : Grâce à son traitement *full-potential* et à la description détaillée des fonctions d'onde dans l'ensemble de l'espace, la méthode FP-LAPW est considérée comme l'une des approches les plus précises pour le calcul de la structure électronique. Elle ne souffre pas des limitations liées aux approximations de la forme du potentiel, ce qui la rend adaptée à une large gamme de matériaux, y compris ceux présentant des liaisons complexes ou une faible symétrie [84].

Applicabilité universelle : La méthode FP-LAPW peut être appliquée à tous les éléments du tableau périodique, y compris les métaux de transition, les terres rares et les actinides, pour lesquels les effets relativistes jouent un rôle significatif. Cette capacité à traiter ces éléments avec précision constitue un atout majeur de la méthode [81].

- **Traitement des Effets Relativistes** : L'inclusion des effets relativistes, en particulier pour les électrons de cœur et les électrons de valence des éléments lourds, permet d'obtenir des résultats fiables pour une large gamme de matériaux.

- **Base de Fonctions d'Onde Flexible** : La combinaison d'ondes planes dans la région interstitielle et de fonctions radiales numériques dans les sphères MT offre une base de fonctions d'onde très flexible et efficace, capable de décrire avec précision les différentes caractéristiques des fonctions d'onde électroniques.

- **Capacité à Gérer les Systèmes Complexes** : La méthode est bien adaptée à l'étude de systèmes complexes tels que les surfaces, les interfaces, les défauts, et les matériaux sous haute pression, où les approximations de forme du potentiel peuvent introduire des erreurs significatives.

Chapitre II : Méthodes de Calcul: Théorie et Implémentation

- **Calculs de Propriétés Diverses :** En plus des propriétés électroniques (bandes d'énergie, densité d'états), la méthode FP-LAPW permet de calculer une multitude d'autres propriétés des matériaux, telles que les propriétés structurales, mécaniques, optiques et thermodynamiques.

Malgré sa complexité computationnelle, la précision et la fiabilité des résultats obtenus avec la méthode FP-LAPW en font un outil indispensable pour la recherche fondamentale et appliquée en science des matériaux.

Conclusion :

Les méthodes des ondes planes augmentées (APW) et des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), ainsi que leurs variantes comme la FP-LAPW et l'APW+lo, représentent des outils de calcul ab initio de pointe pour l'étude des propriétés électroniques des matériaux cristallins. Leur capacité à traiter le potentiel complet, à inclure les effets relativistes et à fournir une description précise des fonctions d'onde près des noyaux les rend indispensables pour la recherche fondamentale et appliquée en physique du solide et en science des matériaux. L'introduction du concept de muffin-tin par Slater à la linéarisation des fonctions de base et à l'incorporation des orbitales locales, ces méthodes ont continuellement évolué pour offrir une précision et une efficacité accrues. Elles ont permis des avancées significatives dans notre compréhension des matériaux et continuent de jouer un rôle central dans la découverte et la conception de matériaux aux propriétés innovantes. Alors que les défis computationnels demeurent pour les systèmes très complexes, les développements continus dans les algorithmes et la puissance de calcul promettent d'étendre encore davantage la portée et l'applicabilité des méthodes (L)APW, consolidant ainsi leur position comme des piliers de la modélisation des matériaux.

II.3.4 Choix des paramètres de calcul (RMT, k-maillage, énergie de coupure)

Les origines de la DFT remontent au modèle de Thomas-Fermi. Cependant, le formalisme théorique moderne a été établi dans les années 1960 Par Hohenberg, Kohn et Sham.

II.3.4.1- Rayon de Muffin-Tin (RMT) :

L'approximation du Muffin-Tin est une simplification de la forme du potentiel dans un réseau cristallin, couramment utilisée dans les simulations quantiques de la structure de bande électronique des solides. Elle a été proposée par John C. Slater[81]. Dans cette approximation,

des sphères non-chevauchantes (dites "muffin-tin") sont centrées sur les positions atomiques. À l'intérieur de ces sphères, le potentiel ressenti par un électron est considéré comme sphériquement symétrique autour du noyau atomique. Dans la région interstitielle (l'espace entre les sphères), le potentiel est approximé comme constant. Le Muffin-Tin Radius (RMT) est le rayon de ces sphères. Le choix de ce rayon est crucial car il influence la précision des calculs. Les fonctions d'onde sont construites en faisant correspondre les solutions de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de chaque sphère avec des solutions d'ondes planes dans la région interstitielle. Cette approche permet une représentation efficace des fonctions d'onde à proximité des cœurs atomiques, où elles varient rapidement. De nombreuses méthodes modernes de structure électronique, telles que la méthode des ondes planes augmentées (APW) et la méthode des orbitales muffin-tin linéaires (LMTO), utilisent cette approximation

II.3.4.2- K-maillage (K-mesh) ou Échantillonnage de la Zone de Brillouin :

Le k-maillage (ou k-mesh) est un paramètre crucial dans les calculs DFT, particulièrement pour les systèmes périodiques (cristaux). Il fait référence à la manière dont la Zone de Brillouin est échantillonnée. La Zone de Brillouin est la cellule unitaire primitive dans l'espace réciproque. Pour les systèmes périodiques, les propriétés électroniques sont déterminées par l'intégration sur cette zone. Comme une intégration continue est impossible en pratique, on utilise un ensemble discret de points (les points k) pour approximer cette intégration. Le choix d'un k-maillage approprié est essentiel pour obtenir des résultats précis et convergents. Un maillage trop grossier peut conduire à des erreurs significatives dans les énergies totales, les structures de bande et d'autres propriétés. À l'inverse, un maillage trop fin augmente considérablement le coût computationnel. La méthode la plus courante pour générer un k-maillage est la grille de Monkhorst-Pack. Cette méthode génère une grille uniforme de points k dans la Zone de Brillouin. La densité du maillage est généralement exprimée par trois entiers (par exemple, 10x10x10), indiquant le nombre de divisions le long de chaque direction de l'espace réciproque. La convergence du k-maillage doit être testée en augmentant progressivement la densité des points k jusqu'à ce que les propriétés calculées (par exemple, l'énergie totale) varient de manière négligeable.

II.3.4.3- Énergie de Coupure (Cutoff Energy) :

L'énergie de coupure est un paramètre fondamental dans les calculs DFT basés sur des ondes planes. Elle détermine le nombre d'ondes planes utilisées pour représenter les fonctions d'onde électroniques et la densité électronique. Dans les calculs DFT, les fonctions d'onde sont souvent représentées comme une somme d'ondes planes. Pour rendre le calcul réalisable, cette somme doit être tronquée. L'énergie de coupure (E_{cut}) définit l'énergie cinétique maximale des ondes planes incluses dans la base. Toutes les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à cette valeur sont incluses. Une énergie de coupure plus élevée signifie qu'un plus grand nombre d'ondes planes est utilisé, ce qui conduit à une représentation plus précise des fonctions d'onde et de la densité électronique. Cependant, cela augmente également de manière significative le coût computationnel du calcul. Comme pour le k -maillage, il est essentiel de réaliser des tests de convergence pour l'énergie de coupure. Cela implique d'augmenter progressivement l'énergie de coupure jusqu'à ce que les propriétés calculées (par exemple, l'énergie totale du système) convergent vers une valeur stable, c'est-à-dire que les variations deviennent négligeables par rapport à la précision souhaitée. Le choix de l'énergie de coupure dépend du type d'atomes présents dans le système (en particulier de la dureté de leurs pseudopotentiels) et de la précision requise pour le calcul.

II.4 – Implémentation avec le code WIEN2k

Wien2k est un logiciel de simulation composé de plusieurs modules indépendants. Il a été développé à l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne et publié par Blaha et al.[85]. Écrit en Fortran et fonctionnant sous systèmes d'exploitation UNIX, Wien2k permet d'effectuer des calculs quantiques afin d'étudier diverses propriétés des solides périodiques, qu'elles soient structurales, mécaniques, électroniques, magnétiques ou autres. Les calculs réalisés par ce code reposent sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Avec Wien2k, il est possible de déterminer de nombreuses propriétés des matériaux, notamment :

- Les bandes d'énergie, la densité des états et la surface de Fermi.
- La densité électronique, la densité de spins et les facteurs de structure aux rayons X.
- L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre et l'optimisation de structures.
- Les gradients de champ électrique, les déplacements isotropes et les champs hyperfins.

- La polarisation des spins (structures ferro-, antiferromagnétiques ou autres) et le couplage spin-orbite.
- Les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X.
- Les propriétés optiques.

II.4.1 Initialisation du système

Historiquement, Wien2k figure parmi les codes de simulation les plus rapides et fiables dans le domaine des méthodes de calcul *ab initio*. La méthode FP-LAPW y est pleinement implémentée, grâce à un ensemble de programmes Fortran 90 indépendants développés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [86]. Le code repose sur le formalisme de Kohn-Sham de la DFT et a permis de traiter avec succès différents systèmes, tels que les supraconducteurs à haute température [87], les minéraux[88], les surfaces des métaux de transition[89], les oxydes non ferromagnétiques [90], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique[91].

Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales. Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

II.4.2 Cycle auto-cohérent (SCF)

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

Chapitre II : Méthodes de Calcul: Théorie et Implémentation

LAPW0 : il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

LAPW1 : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : calcul les densités de valence.

LCORE : calcul les états du cœur et les densités

MIXER : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

II.4.3 Extraction des propriétés structurales, électroniques, magnétiques

WIEN2k permet l'extraction d'une large gamme de propriétés des matériaux, notamment structurales, électroniques et magnétiques. Voici un aperçu détaillé des capacités d'extraction

II.4.3.1 Propriétés Structurales

WIEN2k est capable de déterminer les géométries d'équilibre des structures cristallines. Il permet également l'optimisation de la structure et le calcul des constantes élastiques. L'intégration avec des programmes externes comme PHONON ou Phonopy permet le calcul des propriétés photoniques, essentielles pour comprendre la stabilité et les propriétés thermiques des matériaux.

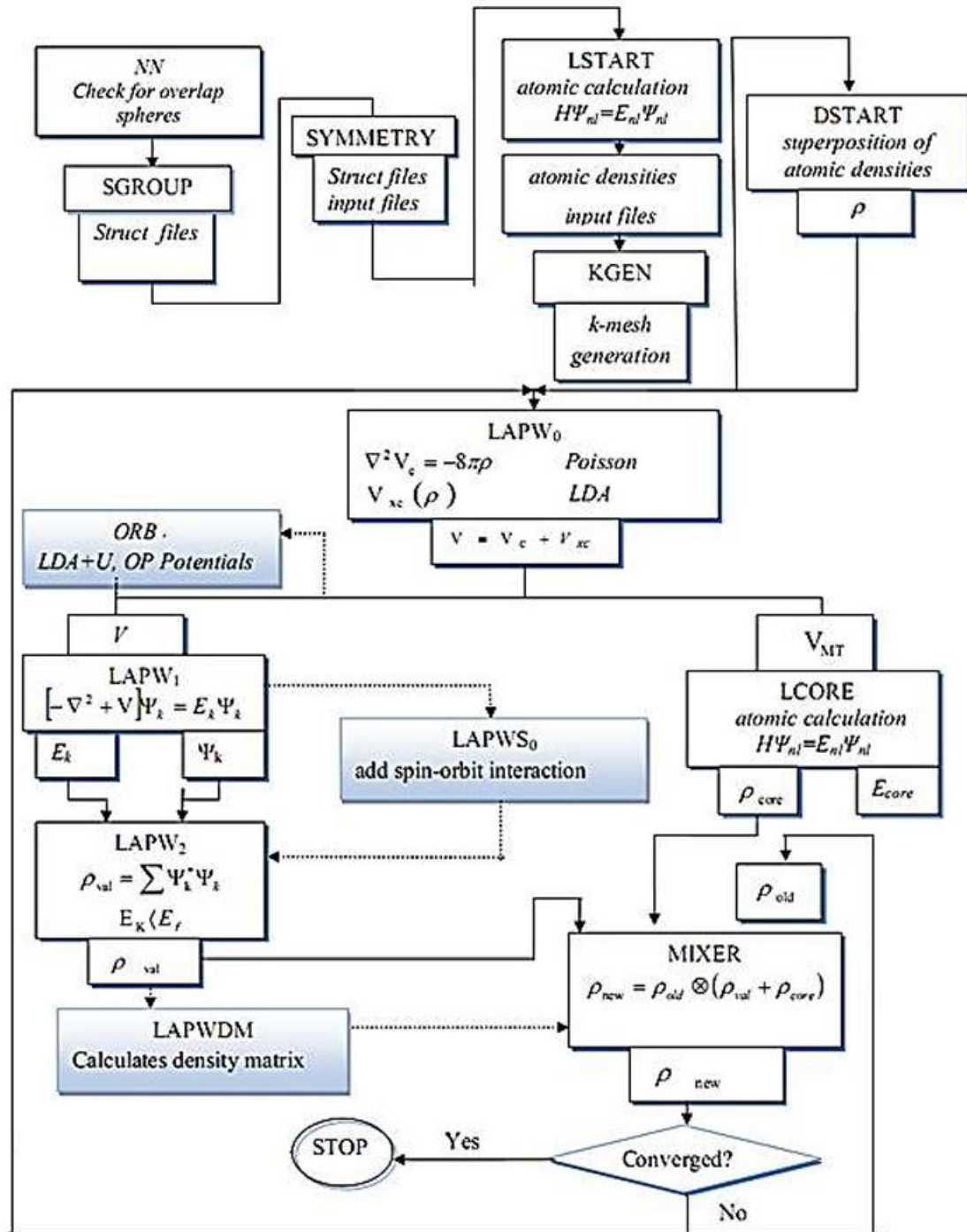


Figure II.2 : Structure du code WIEN2K

II.4.3.2 Propriétés Électroniques

Le code WIEN2k est particulièrement puissant pour l'analyse des propriétés électroniques. Il prend en charge diverses approches de la DFT, y compris LDA, GGA, meta-GGA (via l'interface libxc), LDA+U et EECE, la polarisation orbitale et la DFT hybride. Les propriétés électroniques extractibles incluent :

- **Bandes d'énergie et densités d'états** : Ces calculs sont fondamentaux pour comprendre le comportement électronique des matériaux, y compris leur conductivité (métaux, semi-conducteurs, isolants).
- **Densités électroniques et de spin** : Elles fournissent des informations sur la distribution des électrons et des spins dans le matériau, ce qui est crucial pour l'analyse des liaisons chimiques et des propriétés magnétiques.
- **Surfaces de Fermi** : Importantes pour les métaux, elles décrivent la surface dans l'espace des impulsions qui sépare les états occupés des états inoccupés à température nulle.
- **Spectres** : WIEN2k peut calculer les spectres d'émission et d'absorption de rayons X, ainsi que les spectres de perte d'énergie des électrons, qui sont directement comparables aux données expérimentales.
- **Propriétés optiques** : Le code permet de calculer des propriétés telles que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption, etc., qui sont essentielles pour comprendre la réponse des matériaux à la lumière.

II.4.3.3 Propriétés Magnétiques

WIEN2k prend en charge les calculs de polarisation de spin pour les structures ferromagnétiques ou antiferromagnétiques. Il peut également inclure le couplage spin orbite, ce qui est essentiel pour les matériaux lourds où les effets relativistes sont significatifs. Les propriétés magnétiques extractibles comprennent :

- **Densités de spin** : Elles sont directement liées à la distribution des moments magnétiques dans le matériau.

Chapitre II : Méthodes de Calcul: Théorie et Implémentation

- **Champs hyperfins** : Ces calculs sont importants pour l'interprétation des expériences de spectroscopie Mössbauer et RMN, fournissant des informations sur l'environnement magnétique local des noyaux.

- **Déplacements chimiques RMN et déplacements de Knight RMN** : Ces propriétés sont cruciales pour l'analyse des matériaux par résonance magnétique nucléaire, offrant des informations sur la structure électronique et magnétique locale.

Chapitre III – Résultats et Discussion

III.1 Introduction

Les semi-conducteurs sans bande interdite de spin (SGSC) représentent une classe de matériaux émergente caractérisée par une structure électronique distinctive, où un canal de spin est sans gap, présente un comportement métallique, tandis que l'autre possède une bande interdite semi-conductrice [92, 93]. Cette caractéristique unique place les SGSC à l'intersection des semi-conducteurs et les métaux [94-96], ce qui les rend très attrayants pour la spintronique et ces applications [97, 98]. Les SGSC sont classés en quatre types basés sur l'interaction des bandes de conduction et de valence avec le niveau de Fermi :

- **Type I**, où les deux canaux de spin ont les bandes de conduction et de valence touchent le niveau de Fermi.
- **Type II**, Où seule la bande de conduction d'un canal de spin et la bande de valence du canal opposé rencontre le Fermi niveau.
- **Type III**, où seules les bandes de valence des deux spins canaux touchent le niveau de Fermi.
- **Type IV**, où seulement les bandes de conduction des deux canaux de spin interagissent avec le niveau de Fermi [99-101].

Le potentiel des spins gapless semi-conducteurs réside dans leur capacité à faciliter un transport de charge polarisé en spin très efficace avec une dissipation d'énergie minimale, un avantage clé pour les dispositifs électroniques de nouvelle génération [102-104]. Leurs structures de bande uniques en font des candidats idéaux pour une gamme d'applications spintroniques avancées, telles que les transistors à spin, le tunnel magnétique jonctions, et accès aléatoire magnétique de couple de transfert de spin mémoire (STT-MRAM)[105]. Cependant, malgré leur potentiel, des défis subsistent quant à la synthèse de matériaux SGSC de haute qualité et à la compréhension des mécanismes détaillés qui régissent leur comportement [106, 107].

Des techniques expérimentales telles que la spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES) [108, 109], magnéto-optique effet Kerr (MOKE) [110, 111], et balayage à polarisation de spin microscopie à effet tunnel (SP-STM) [112] ont joués un rôle déterminant dans l'étude des propriétés électroniques et magnétiques des SGSC. Parallèlement, les

approches théoriques, notamment la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et d'autres méthodes de calcul, ont considérablement contribué à prédire de nouvelles applications pour divers matériaux [113, 114] et explorer leur structures électroniques [115-118]. Ces nombreuses études indiquent leur aptitude à des applications photovoltaïques [119, 120] et leur potentiel d'utilisation dans la conversion d'énergie [121]. Malgré ces avancées, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour surmonter les défis restants et exploiter pleinement le potentiel des SGSC dans les dispositifs spintroniques pratiques [122-124].

Les SGSC ont été introduits pour la première fois en 2008 comme un nouveau concept dans la spintronique, où les porteurs de charge à spin polarisé peuvent être manipulés avec un minimum d'énergie externe [57]. Les SGSC peuvent être classés en SGSC linéaires de type Dirac, caractérisés par dispersion linéaire, et SGSC paraboliques [125]. SGSC de type Dirac linéaire, en particulier, ont attiré l'attention comme idéal formes pour les systèmes spintroniques sans masse et sans dissipation [126-128].

La spintronique, qui exploite le spin des électrons en plus de leur charge, est devenue un domaine de recherche central dans le domaine des matériaux magnétiques en raison de son potentiel de transformation pour les technologies électroniques [129]. Les matériaux ferromagnétiques semi-métalliques (HMF) ont été parmi les premiers matériaux identifiés pour les applications spintroniques [130-132], suivis par les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), les semi-conducteurs sans bande interdite de spin (SGSC)[133, 134], et, plus récemment, les semi-métaux de spin – des analogues de spin des semi-conducteurs et semi-métaux sans bande interdite. L'avenir de la recherche sur les SGSC est très prometteur, notamment dans la recherche de matériaux présentant un comportement robuste sans bande interdite de spin à température ambiante, une condition préalable aux applications pratiques. L'objectif de ce travail est d'étudier les alliages de Heusler quaternaires sans bande interdite de spin IrCoTiZ ($Z = \text{Si, Sn, Pb}$) pour leurs applications potentielles dans les dispositifs spintroniques, optoélectroniques et thermoélectriques. Cette étude vise à fournir une analyse complète de leurs propriétés structurales, optoélectroniques, magnétiques et de transport, en mettant en évidence leurs caractéristiques uniques et leur adéquation aux applications technologiques avancées.

III.2 – Détails de simulation et conditions de calcul

Les calculs de la présente étude ont été effectués en utilisant la méthode des *Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves* (FP-LAPW), telle qu'implémentée dans le logiciel Wien2k [135]. Cette méthode est particulièrement adaptée à l'étude des propriétés électroniques de matériaux complexes, car elle permet une description précise des fonctions d'onde à l'intérieur comme à l'extérieur des sphères atomiques.

Pour traiter le potentiel d'échange-corrélation, l'approximation du *Generalized Gradient Approximation* (GGA) avec le fonctionnel de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) a été utilisée [136]. Par ailleurs, afin d'améliorer la précision des calculs de largeur de bande, le potentiel modifié de Becke-Johnson (TB-mBJ) de Tran et Blaha a été appliqué [137], reconnu pour fournir des prédictions plus fiables de la structure de bandes électroniques des semi-conducteurs.

Les paramètres utilisés dans nos calculs a été défini par la condition $R_{MT} \times K_{max} = 8$, où R_{MT} est le plus petit rayon muffin-tin et K_{max} représente le module maximal des vecteurs du réseau réciproque. Cela garantit un jeu de bases suffisamment large pour une convergence précise. Les paramètres de coupure des ondes planes ont été fixés avec $G_{max} = 14$ Ry pour la magnitude maximale du vecteur du réseau réciproque et $l_{max} = 10$ pour l'expansion en moments angulaires à l'intérieur des sphères atomiques.

Un maillage k-point dense de 2000 points a été utilisé pour échantillonner la zone de Brillouin (BZ) afin d'assurer la précision des calculs des propriétés électroniques et magnétiques. Pour la convergence, les itérations électroniques auto consistantes ont été effectuées jusqu'à ce que la différence d'énergie totale entre deux itérations successives soit inférieure à 10^{-5} Ry, garantissant une grande précision des résultats calculés.

Ces choix méthodologiques, incluant le maillage k-point dense, l'utilisation du potentiel TB-mBJ et des critères de convergence stricts, étaient essentiels pour assurer la fiabilité et la précision des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, optiques et thermoélectriques étudiées dans cette recherche. Ce cadre computationnel rigoureux garantit que les résultats présentés sont robustes et fiables.

Les propriétés thermoélectriques ont été analysées en utilisant la théorie du transport de Boltzmann avec le code Boltztrap, faisant partie du paquet Wien2k, avec un temps de relaxation $\tau = 0,8 \times 10^{-14}$ s, comme recommandé dans le manuel utilisateur de Boltztrap.

III.3 – Propriétés structurales des systèmes étudiés

III.3.1 Paramètres de maille, volume, cohésion

L'alliage Heusler IrCoTiZ (Si, Sn, Pb) se cristallise dans la structure cubique. La géométrie du système étudié appartient au groupe d'espace F-43m (n° 216). La géométrie est représentée sur la **Figure III.1**.

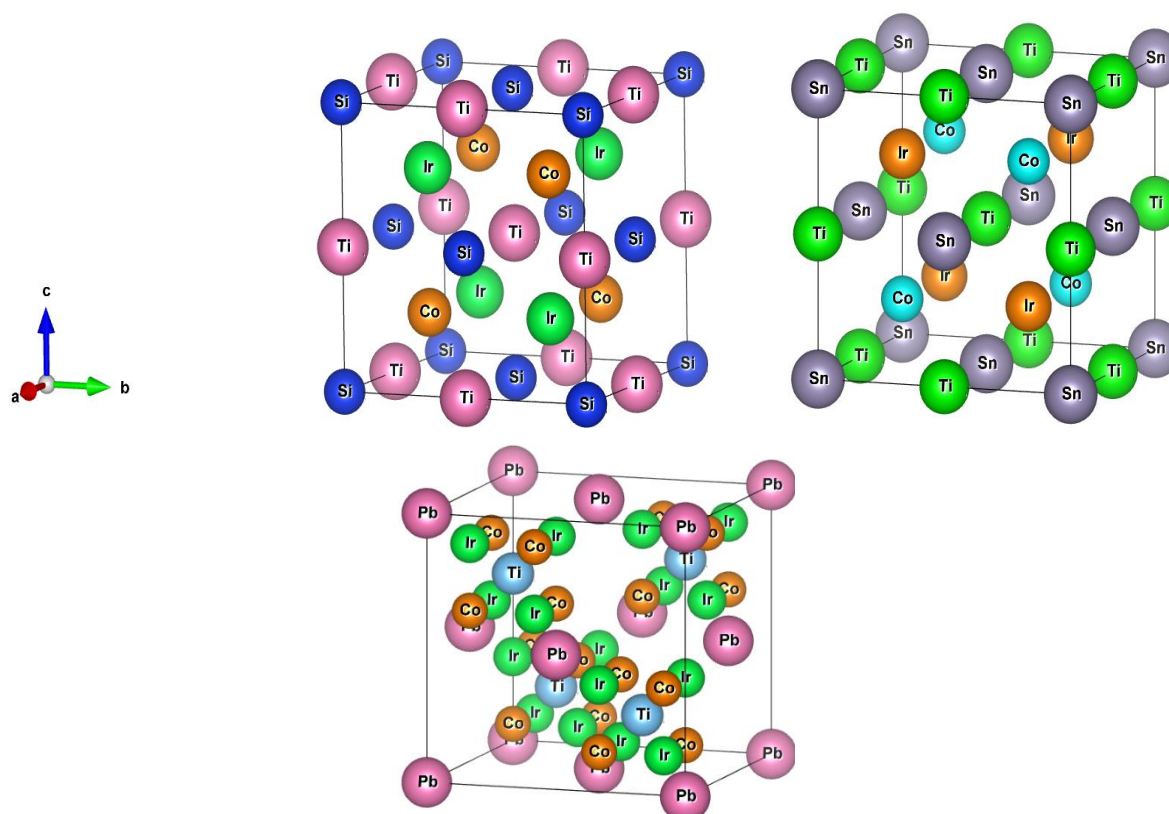


Figure III.1 : structure cristalline des composées IrCoTiZ (Z= Si, Sn et Pb) tracé par le programme Vesta.

Nous avons examiné trois configurations possibles de la structure : à savoir le type (1), le type (2) et le type (3). Les trois types de configurations possibles d'arrangement d'atomes dans le composé Heusler quaternaire IrCoTiZ (Si, Sn, Pb) sont présentés dans le tableau III.1[138].

	4a (0,0,0)	4c (1/4,1/4,1/4)	4b (1/2,1/2,1/2)	4d (3/4,3/4,3/4)
Type (I)	Sn	Ir	Co	Ti
Type (II)	Sn	Ir	Ti	Co
Type (III)	Sn	Co	Ir	Ti

Tableau III.1 : Les trois arrangements de structures d'atomes possibles pour les composés quaternaire Heusler **IrCoTiZ** (**Z=Si, Sn est Pb**)

L'énergie totale en fonction du volume a été calculée à l'aide de la variation du paramètre de maille, ce qui nous a permis de déterminer l'état le plus stable des matériaux étudiés. Spécifiquement, nous avons calculé l'énergie totale **E** pour différents volumes **V** de la cellule unitaire, en considérant trois configurations magnétiques possibles : Antiferromagnétique (AFM), ferromagnétique (FM), et non magnétique (NM). Pour les alliages de Heusler quaternaires IrCoTiZ ($Z = \text{Si, Sn, Pb}$), trois arrangements structuraux distincts ont été évalués pour les deux phases magnétiques en utilisant l'Approximation du gradient généralisé (GGA). Les résultats de ces calculs sont affichés dans la **Figure.III.2**, qui clairement montre que la configuration la plus stable pour tous les Matériaux étudiés est la phase ferromagnétique. Basé sur cette observation, nous avons utilisé la configuration ferromagnétique pour l'étude de toutes les propriétés physiques de ces composés.

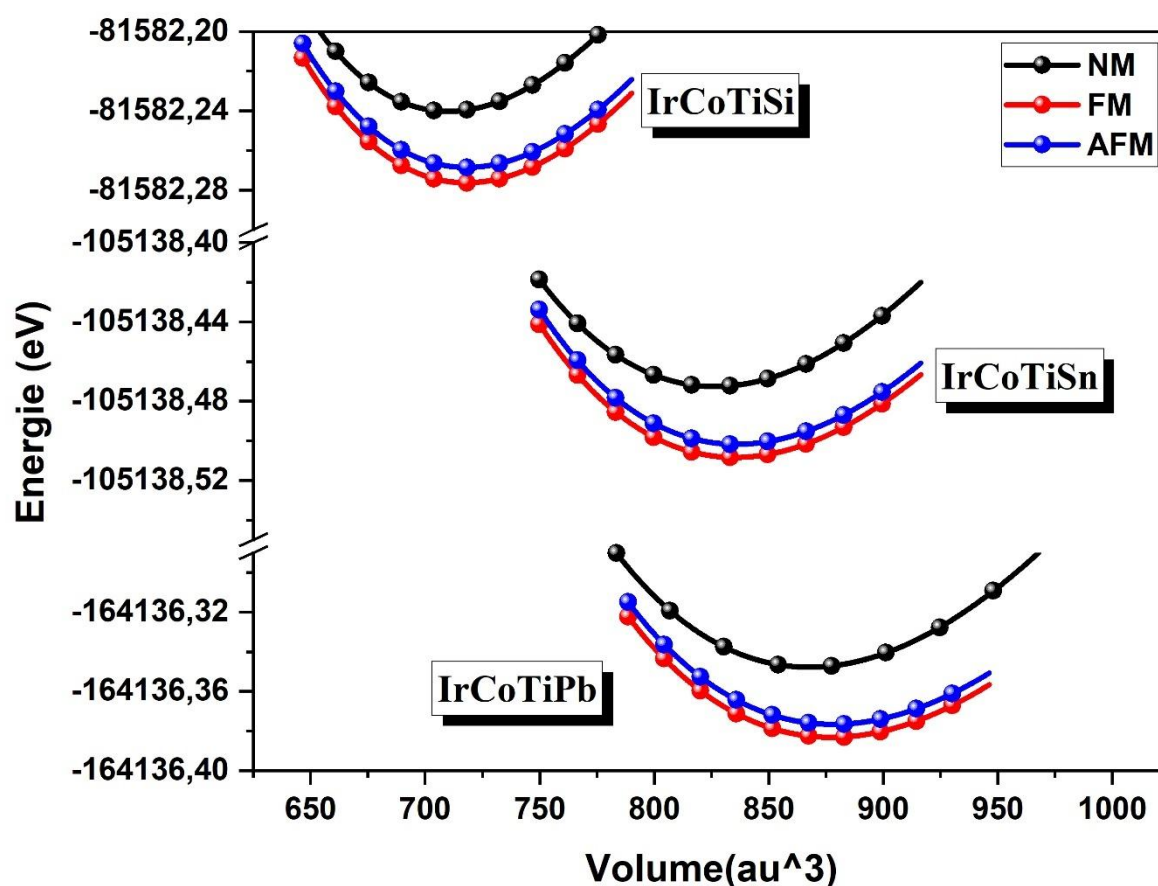
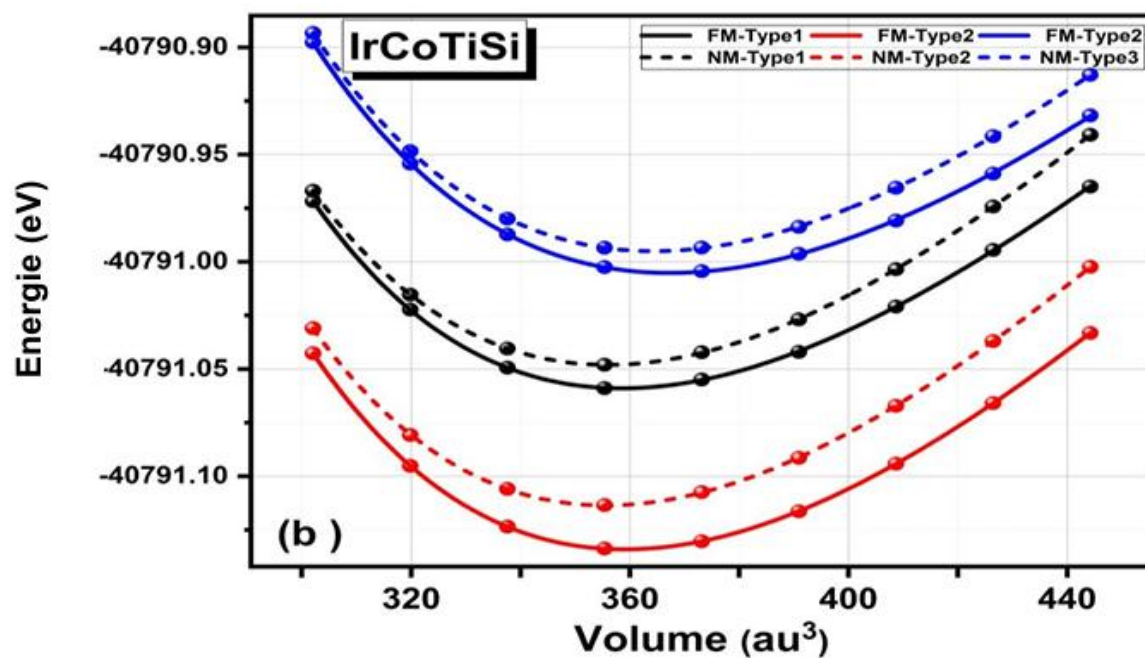
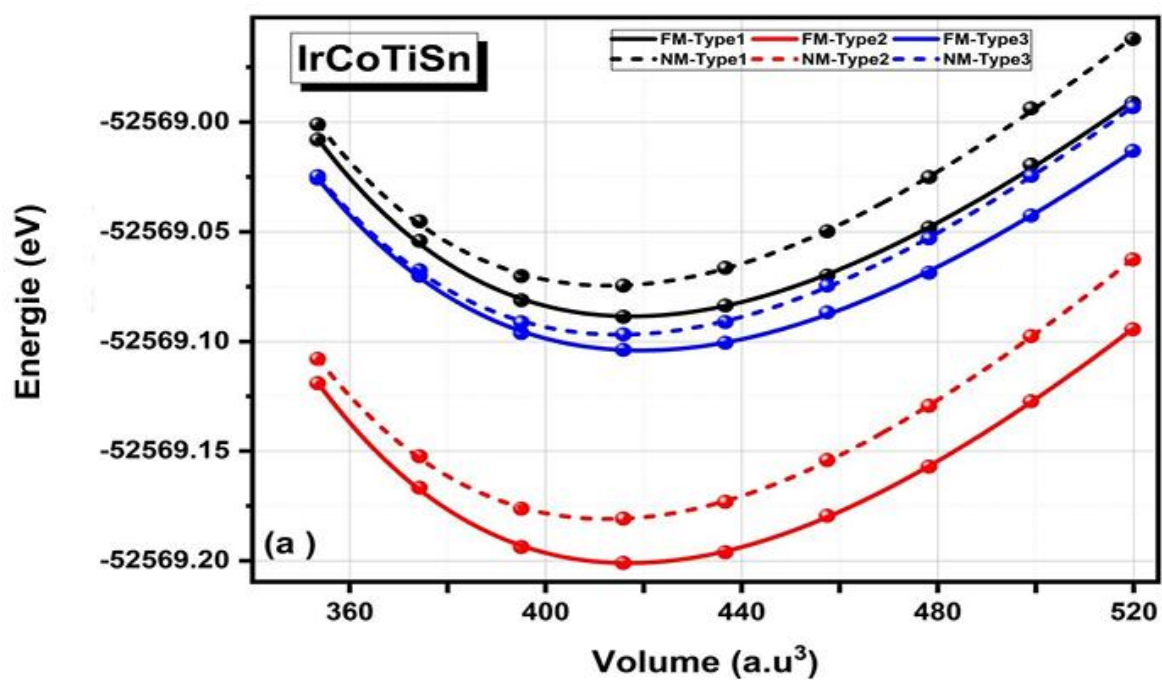


Figure.III.2 : Variation de l'énergie total en fonction du volume pour les composées IrCoTiZ (Z = Sn, Si, Pb), dans les différents types d'arrangement.

Pour prédire les propriétés structurales de ces composés, il est nécessaire de déterminer la configuration cristalline optimale correspondant à l'énergie minimale. Trois variantes de structure ont été analysées : type 1, type 2 et type 3. La figure III.3 montre l'évolution de l'énergie totale en fonction de la constante de réseau pour les trois types d'alliages IrCoTiZ (Z = Si, Sn, Pb). D'après cette figure, la structure de type 2 présente l'énergie totale la plus faible, indiquant qu'il s'agit de



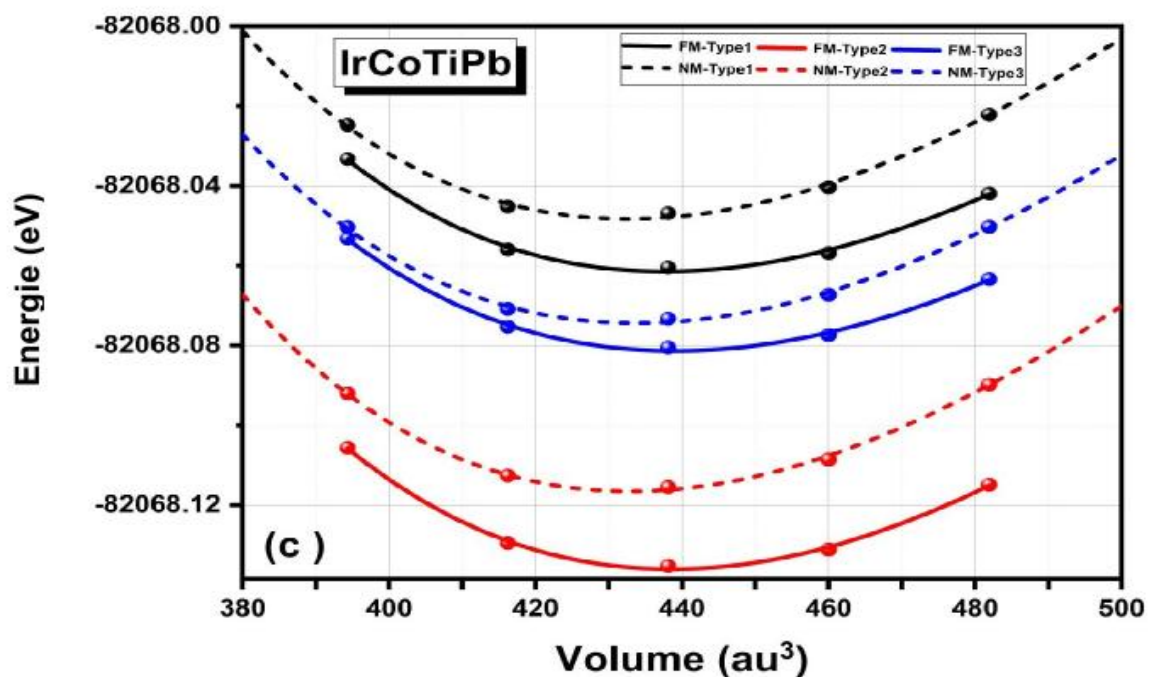


Figure.III.3 : Variation de l'énergie total en fonction du volume pour les composées IrCoTiZ (Z = Sn, Si, Pb), dans les différents types d'arrangement.

Ceci est en bon accord avec les autres études menées pour ce composé Heusler [138-140]. Pour tous les calculs ultérieurs. Le résumé de ces résultats est présenté dans le **TableauIII.2** Afin d'estimer les paramètres structuraux de IrCoTiZ (Z = Si, Sn, Pb), nous avons employé l'équation d'état de Murnaghan [141], donnée par l'expression :

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

Où E_T est l'énergie totale, V le volume, B le module de compressibilité, B' sa dérivée par rapport à la pression, et V_0 le volume d'équilibre en utilisant cette approche, nous avons obtenu les principaux paramètres structuraux, y compris la constante de maille optimale a , le module de compressibilité ainsi que sa dérivée par rapport à la pression, comme résumé dans le TableauIII.2 Les constantes de maille optimisées pour IrCoTiZ (Si, Sn, Pb) ont été trouvées égales à 5,95 Å, 6,27 Å et 6,38 Å. Pour IrCoTiSi, IrCoTiSn et IrCoTiPb respectivement.

Composé	Type	Phase	a (Å)	B (GPa)	B'	E (Ry)
IrCoTiPb	Type 1	FM	6.38	156.72	4.93	-82068.062031
		NM	6.38	168.86	4.79	-82068.050238
	Type 2	FM	6.38 6.38 ^[3]	168.05 /	4.75 /	-82068.137066 /
		NM	6.38	174.83	4.76	-82068.117497
	Type 3	FM	6.38	149.45	4.56	-82068.083518
		NM	6.38	162.22	4.76	-82068.076555
IrCoTiSn	Type 1	FM	6.27	176.95	4.73	-52569.088772
		NM	6.27	188.99	4.75	-52569.074950
	Type 2	FM	6.27 6.28 ^[3]	186.39 /	4.43 /	-52569.201478 /
		NM	6.27	192.50	4.45	-52569.181411
	Type 3	FM	6.27	164.56	4.33	-52569.104403
		NM	6.27	175.45	4.48	-52569.097260
IrCoTiSi	Type 1	FM	5.95	207.62	4.86	-40791.058923
		NM	5.95	217.94	4.48	-40791.047943
	Type 2	FM	5.95 5.97 ^[3]	218.09 /	4.43 /	-40791.134057 /
		NM	5.95	224.38	4.47	-40791.113380
	Type 3	FM	5.95	191.23	4.57	-40791.004956
		NM	5.95	200.29	4.54	-40790.994777

Table III.2: le paramètre de mail (a), module de compressibilité (B), le premier dérivé du module de compressibilité (B'), l'énergie à l'état d'équilibre (E), pour IrCoTiPb, IrCoTiSn et IrCoTiSi.

III.3.2 Énergie de formation, stabilité thermodynamique

Afin d'évaluer la stabilité de ces composés, nous avons calculé à la fois les énergies de cohésion et de formation. L'énergie de cohésion, qui quantifie l'énergie nécessaire pour séparer les atomes constitutifs d'un solide, a été calculée comme suit :

$$E_{\text{coh}}^{\text{IrCoTiZ}} = \frac{1}{4} [E_{\text{total}}^{\text{IrCoTiZ}} - (E_{\text{atom}}^{\text{Ir}} + E_{\text{atom}}^{\text{Co}} + E_{\text{atom}}^{\text{Ti}} + E_{\text{atom}}^{\text{Z}})] \quad (\text{III. 2})$$

Où E_{IrCoTiZ} est l'énergie totale du solide et E_{atom} représente les énergies des atomes individuels (Ir, Co, Ti et Z). L'énergie de cohésion reflète l'intensité des forces interatomiques des valeurs plus élevées indiquent une plus grande stabilité structurelle, des points de fusion

Chapitre III – Résultats et Discussion

plus élevés et une meilleure durabilité. Elle est généralement utilisée comme paramètre pour évaluer la stabilité structurale d'un matériau après sa synthèse expérimentale [142].

Les énergies de cohésion pour IrCoTiSi, IrCoTiSn et IrCoTiPb ont été calculées comme étant respectivement de 1,49eV, 1,23eV et 1,02eV, indiquant toutes une stabilité structurale robuste. Ces valeurs, ainsi que des comparaisons avec d'autres travaux, sont présentées dans le **Tableau III.3**.

L'énergie de formation, un autre paramètre essentiel pour évaluer la stabilité d'un matériau, représente la variation d'énergie lors de la formation d'un composé à partir de ses éléments constitutifs. Elle a été calculée en utilisant la formule suivante :

$$E_{\text{form}}^{\text{IrCoTiZ}} = \frac{1}{4} [E_{\text{total}}^{\text{IrCoTiZ}} - (E_{\text{solid}}^{\text{Ir}} + E_{\text{solid}}^{\text{Co}} + E_{\text{solid}}^{\text{Ti}} + E_{\text{solid}}^{\text{Z}})] \quad (\text{III.3})$$

Composé	μ_{tot}	μ_{Ir}	μ_{Co}	μ_{Ti}	μ_{Z}	μ_{inter}	E_{coh} (eV/atom)	E_{form} (eV/atom)	T_c (K)
IrCoTiSi	2.0008	0.2800	1.5000	0.1730	0.0328	0.015	1.488	-0.37	1086.3
	2.00 ^[12]	/	/	/	/	/		-0.68 ^[3,12]	/
IrCoTiSn	2.0000	0.2704	1.5317	0.1796	0.0191	-0.001	1.228	-0.32	1055.9
	2.00 ^[12]	/	/	/	/	/	/	-0.37 ^[3,12]	/
IrCoTiPb	1.9999	0.2717	1.5465	0.1646	0.0183	-0.001	1.017	-0.058	1030.1
	2.00 ^[12]	/	/	/	/	/		-0.057 ^[3,12]	/

Table III.3 Le Moment Magnétique total, l'énergie de cohésion, l'énergie de formation, et la température de curie calculée pour les composés IrCoTiZ (Z = Si, Sn, and Pb)

Une énergie de formation négative indique que le composé est thermodynamiquement stable et se forme naturellement dans des conditions standard [143]. Cette stabilité augmente à mesure que l'énergie de formation devient plus négative. Cela fournit des indications sur la stabilité de phase et sur la faisabilité de la fabrication du composé étudié. Les énergies de formation calculées pour IrCoTiSi, IrCoTiSn et IrCoTiPb sont respectivement de -0,28 eV, -0,16 eV et -0,06 eV par atome, confirmant ainsi la stabilité de ces alliages. Ces résultats sont

Chapitre III – Résultats et Discussion

résumés dans le **Tableau III.3** et démontrent que tous les composés étudiés sont énergétiquement favorables et peuvent être synthétisés expérimentalement [144].

La température de Curie **T_c**, paramètre clé pour évaluer la stabilité de la phase ferromagnétique face aux fluctuations thermiques, a été estimée à l'aide de la formule :

$$T_c = \frac{\Delta E}{3k_B} \quad (\text{III.4})$$

Où **k_B** est la constante de Boltzmann ; $\Delta E = E_{\text{NM}} - E_{\text{FM}}$ représente la différence d'énergie entre les phases non magnétique et ferromagnétique.

Les températures de Curie calculées pour **IrCoTiSi**, **IrCoTiSn** et **IrCoTiPb** sont résumées dans le **Tableau III.2**. **IrCoTiSi** présente la température de Curie la plus élevée (1086,28 K), ce qui indique que le silicium en position Z renforce les interactions d'échange magnétique. En effet, la structure électronique du silicium ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$) rend le couplage magnétique plus fort. **IrCoTiSn** (1055,82 K) montre une stabilité ferromagnétique légèrement inférieure mais toujours significative, tandis que **IrCoTiPb** présente la température de Curie la plus basse (1030,12 K), probablement en raison des interactions d'échange magnétique plus faibles liées au plus grand rayon atomique du plomb.

Les températures de Curie élevées des trois composés, indiquant un ferromagnétisme au-dessus de la température ambiante, sont le résultat du rôle de **Si**, **Sn** et **Pb** en position Z. Ces éléments jouent un rôle crucial dans la variation des températures de Curie entre les trois composés, en influençant les interactions d'échange magnétique ainsi que la différence d'énergie entre les phases ferromagnétique et paramagnétique (ΔE). Cette structure complexe des effets élémentaires apporte une dimension supplémentaire de complexité et d'intérêt à notre compréhension de ces matériaux.

De plus, ces températures de Curie élevées, bien au-dessus de la température ambiante, suggèrent que les alliages quaternaires de Heusler **IrCoTiZ** (**Z = Si, Sn, Pb**) sont adaptés aux applications magnétiques à haute température, y compris en spintronique et en magnéto électronique [145-147].

L'influence des différents éléments en position Z, en particulier leur effet sur la température de Curie et les interactions magnétiques, fournit des indications précieuses pour la conception de

matériaux destinés au stockage magnétique à haute température et aux dispositifs spintroniques.

III.4 – Analyse électronique

III.4.1 Bandes d'énergie et gap de spin

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide. Le niveau de Fermi E_F est défini comme 0 eV.

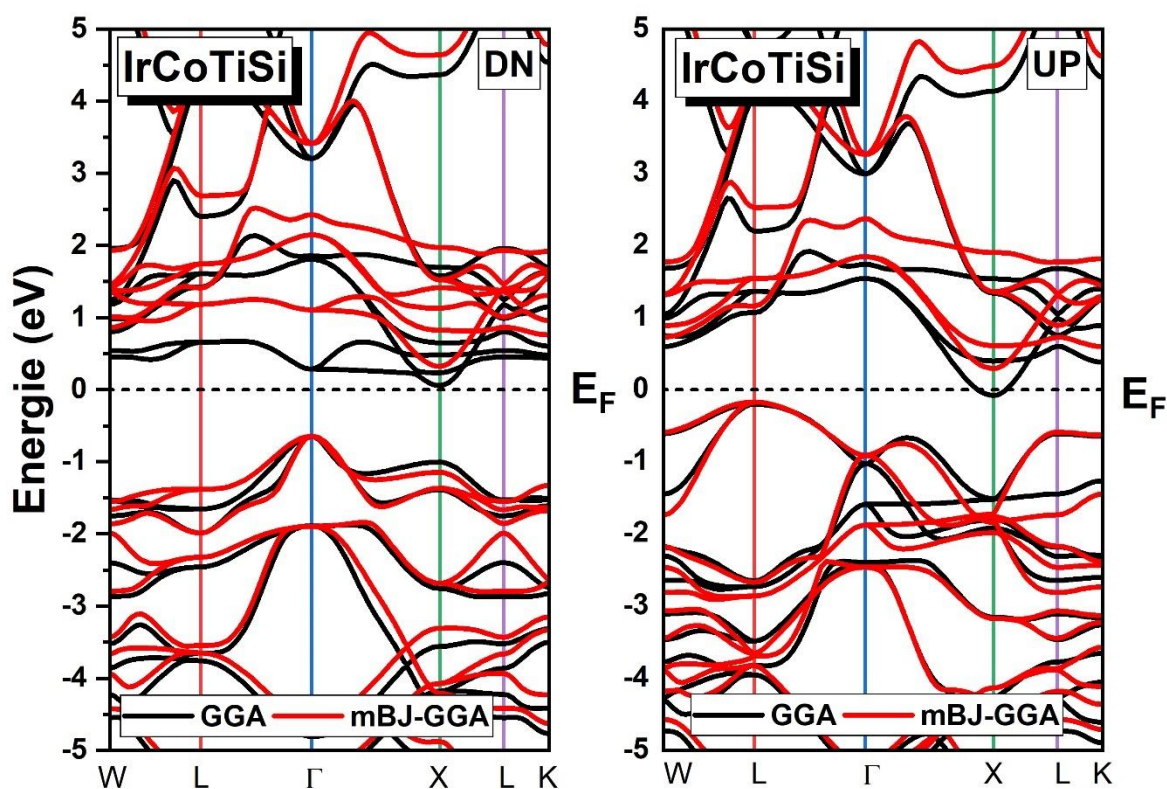
L'énergie de gap d'un matériau est un paramètre critique qui fournit des informations précieuses sur ses propriétés électriques, optiques et thermoélectriques. Ces caractéristiques sont essentielles pour déterminer l'aptitude du matériau à diverses applications technologiques, telles que les semi-conducteurs, les cellules solaires et les systèmes thermoélectriques. La compréhension de l'énergie de gap est fondamentale pour évaluer des attributs clés, notamment la conductivité électrique, le spectre d'absorption et l'efficacité globale des matériaux dans les dispositifs électriques et optoélectroniques.

Dans cette étude, nous avons calculé les structures de bandes de IrCoTiZ ($Z = \text{Si, Sn, Pb}$) en utilisant deux potentiels d'échange-corrélation différents : l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) et le potentiel de Tran-Blaha modifié de Becke-Johnson (TB-mBJ). Ces méthodes de calcul ont été employées afin d'examiner de manière approfondie la structure électronique des composés, offrant une description détaillée de leurs propriétés électroniques. Les résultats, présentés dans la **Figure III.4**, mettent en évidence les variations des structures de bandes électroniques obtenues avec ces deux approches, soulignant l'impact significatif que peuvent avoir différentes approximations sur le gap électronique calculé et les propriétés électriques associées. Cet ensemble de données détaillé permet une analyse approfondie des caractéristiques électroniques théoriques des matériaux, renforçant ainsi notre compréhension de leurs performances potentielles dans des applications pratiques, notamment leur rôle dans les semi-conducteurs, les dispositifs photovoltaïques et les systèmes thermoélectriques constituent des applications potentielles de ces matériaux.

L'analyse de la structure de bandes électroniques, présentée à la Figure III.4, met en évidence des caractéristiques distinctes pour les canaux pin-up et spin-down. Dans le canal pin-up, le matériau présente un comportement métallique sans gap, le bas de la bande de conduction chevauchant le niveau de Fermi, ce qui indique l'absence de gap discernable.

. En revanche, dans le canal spin-down, un gap indirect est observé en utilisant l'approximation GGA-PBE pour IrCoTiSi, IrCoTiSn et IrCoTiPb, avec des valeurs respectives de 0,70 eV, 0,53 eV et 0,32 eV dans la direction Γ -X. Afin d'obtenir une description plus précise de la structure électronique, nous avons utilisé l'approximation mBJ-GGA.

Les structures de bandes pour les deux canaux de spin (up et down), calculées en utilisant les approximations GGA-PBE et mBJ-GGA, sont présentées dans la **Figure III.4**. Dans ces matériaux, le minimum de la bande de conduction (CBM) et le maximum de la bande de valence (VBM) se situent dans le canal spin-down, ce qui le rend semi-conducteur, tandis que le canal spin-up reste sans gap. Par conséquent, ces composés sont classés comme des semi-conducteurs à gap nul de spin (SGSC). Une confirmation supplémentaire provient de l'analyse de la densité d'états (DOS), qui met en évidence la structure électronique caractéristique : un canal de spin se comporte comme un semi-conducteur, tandis que l'autre présente un comportement spin gapless.



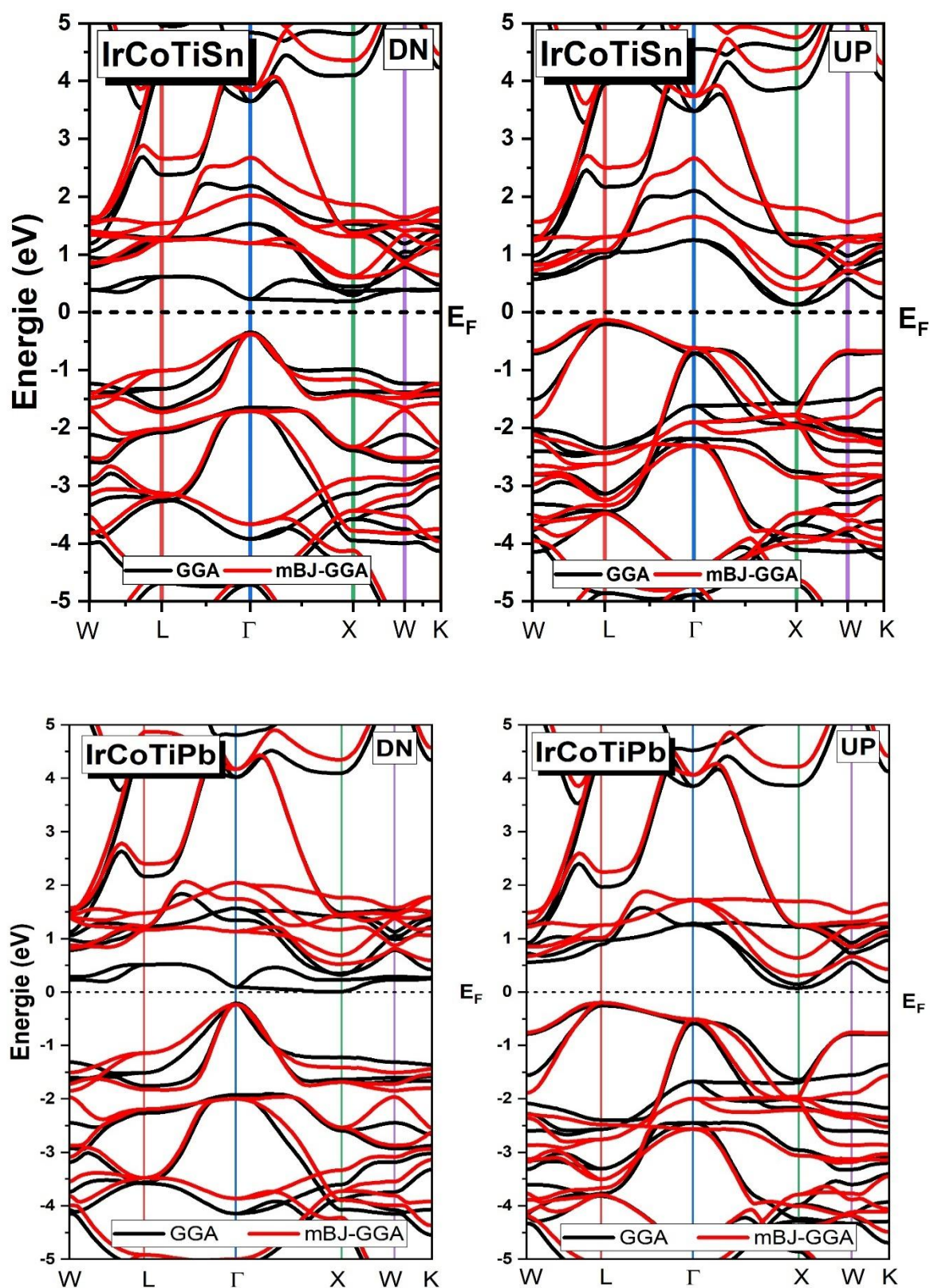


Figure. III.4 : Structure de bandes de IrCoTiZ ($Z = \text{Sn, Si, Pb}$), calculée avec les approximations GGA et mBJ-GGA

III.4.2 Densité d'états (totale et projetée)

En physique du solide, la densité d'états électroniques (*Density of States*, DOS) représente le nombre d'états électroniques disponibles à une énergie donnée dans le matériau étudié. Elle est généralement notée g , ρ , ou N . Plus précisément, la densité d'états $N(E)$ est définie de telle sorte que $N(E) dE$ correspond au nombre d'états électroniques dont l'énergie se situe entre E et $E + dE$, par unité de volume du solide ou, plus couramment, par maille élémentaire du cristal étudié.

La densité d'états est égale à l'intégrale de la fonction spectrale sur la première zone de Brillouin :

$$n(E) = \sum_n \int \frac{d^2k}{4\pi^2} \delta(E - \varepsilon_n(k)) \quad (III.5)$$

La densité d'états électroniques constitue une grandeur particulièrement utile en physique expérimentale, car elle est directement mesurable, contrairement à la fonction d'onde qui reste inaccessible pour des structures de grande taille. Divers algorithmes permettent de calculer la densité d'états électronique et d'en étudier l'évolution sous différentes conditions, telles que la pression ou la température. Ces calculs s'appuient généralement sur la *Density Functional Theory* (DFT).

Pour obtenir les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS), la densité d'états totale est projetée sur les orbitales spécifiques d'un atome donné. Cette approche permet de mieux comprendre la structure de bandes, d'identifier les types d'hybridation et de déterminer les états électroniques responsables des liaisons dans le matériau.

Dans cette étude, afin d'approfondir l'analyse de la structure électronique, les densités d'états totales et partielles des composés Heusler quaternaires IrCoTiZ ($Z = \text{Si, Sn, Pb}$) ont été calculées et sont présentées dans les Figures III.5 et III.6. Ces calculs ont été réalisés en utilisant l'approximation du *Generalized Gradient Approximation* (GGA-PBE), en se concentrant sur les configurations les plus stables identifiées précédemment.

Notre analyse des bandes de spin-up révèle un léger chevauchement entre les états situés au-dessus et en dessous du niveau de Fermi, mais sans observer de franchissement de bande distinct. Cette caractéristique suggère que les composés IrCoTiZ ($Z = \text{Si, Sn, Pb}$) sont à la limite de présenter un comportement spin-gapless.

Chapitre III – Résultats et Discussion

Un semi-conducteur *spin-gapless* (SGSC) constitue une classe unique de matériaux dans lesquels l'excitation électronique de la bande de valence vers la bande de conduction, dans un canal de spin, se produit sans aucune barrière énergétique. Cela implique que, dans le canal de spin-up de ces composés, les électrons peuvent être excités efficacement sans rencontrer de gap énergétique, ce qui favorise un transfert de charge efficace. De plus, dans le canal de spin-down, les trous peuvent être totalement polarisés en spin pour des énergies d'excitation allant jusqu'à la largeur de bande interdite, ce qui représente un avantage clé pour les applications spintroniques.

La polarisation complète des porteurs dans les deux canaux de spin permet une manipulation efficace des courants de spin avec une perte d'énergie minimale. Cette propriété rend les composés IrCoTiZ ($Z = \text{Si, Sn, Pb}$) très prometteurs pour les dispositifs spintroniques, qui reposent sur le spin des électrons plutôt que sur leur charge pour stocker, traiter et transmettre l'information. La capacité à générer des courants totalement polarisés en spin pourrait conduire au développement de dispositifs spintroniques aux performances améliorées, comparés aux demi-métaux conventionnels et aux semi-conducteurs magnétiques dilués.

Plus spécifiquement, les composés de Heusler quaternaires IrCoTiZ ($Z = \text{Si, Sn, Pb}$) présentent un fort potentiel pour des applications spintroniques telles que les vannes de spin (*spin valves*), les jonctions tunnel magnétiques, les transistors à spin et les dispositifs de mémoire magnétique non volatile [11]. Ces dispositifs nécessitent une polarisation élevée en spin afin d'accroître leur efficacité et leurs performances.

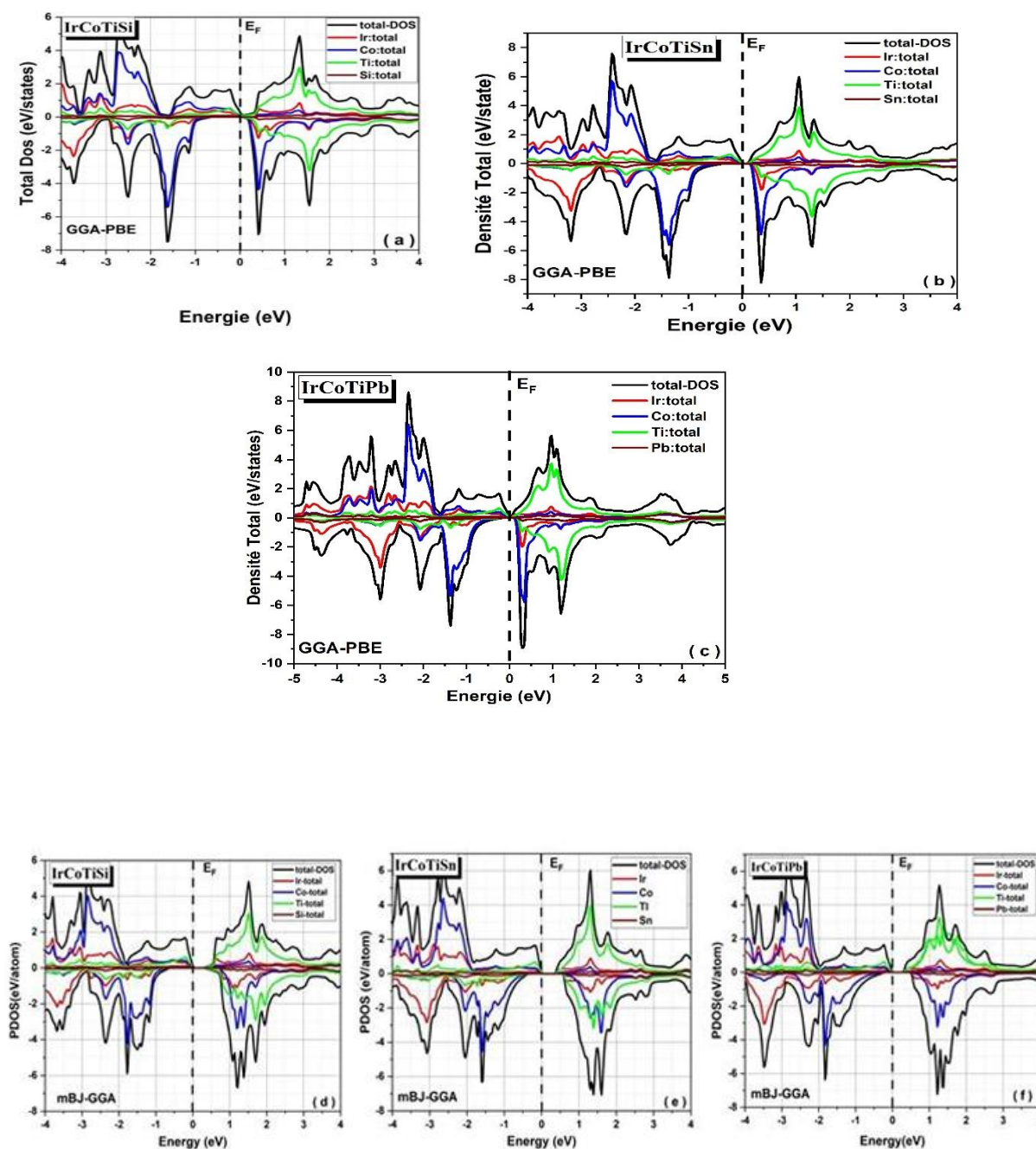


Figure.III.5 : Densité d'états totale (TDOS) pour IrCoTiZ (Z = Sn, Si, Pb), calculée avec l'approximation GGA-PBE et mBJ....

La densité d'états partielle (PDOS), présentée dans les **Figure III.6**, met en évidence les contributions clés des différents états atomiques à la densité d'états totale (TDOS) près du niveau de Fermi, en particulier dans le canal de spin-down. Les états 3d du cobalt constituent

Chapitre III – Résultats et Discussion

les principaux contributeurs à la densité totale d'états proche du niveau de Fermi dans le canal de spin-down, ce qui les rend essentiels pour les propriétés magnétiques et électroniques des composés IrCoTiZ ($Z = \text{Si, Sn, Pb}$). De plus, les états 5d de l'iridium et les états 3d du titane contribuent également à la densité totale d'états, bien que leur influence près du niveau de Fermi soit relativement faible comparée à celle du cobalt. Enfin, les états p des atomes Z ($Z = \text{Si, Sn, Pb}$) jouent un rôle significatif dans la densité d'états proche du niveau de Fermi, contribuant ainsi à la structure électronique dans les deux canaux de spin.

L'analyse de la PDOS révèle en outre une hybridation entre les états Co-3d, Ir-5d et Ti-3d, particulièrement visible à proximité du niveau de Fermi. Cette hybridation contribue aux interactions électroniques et magnétiques globales au sein du matériau, influençant ainsi son comportement spintronique. De plus, l'interaction entre les états p des atomes Z (Si, Sn, Pb) et les états d de Co, Ir et Ti renforce la polarisation en spin, ce qui rend ces composés particulièrement adaptés aux dispositifs spintroniques à haute efficacité.

Les résultats obtenus avec l'approximation mBJ-GGA (**Figure III.5 d-f**) présentent des pics de densité d'états plus nets et mieux définis, ce qui indique une précision accrue dans la caractérisation des états électroniques près de l'énergie de Fermi. Cette amélioration permet des prédictions plus exactes des valeurs de gap et une meilleure concordance avec les données expérimentales. Les valeurs de bande interdite obtenues par l'approximation mBJ-GGA sont légèrement plus élevées que celles dérivées de GGA-PBE, ce qui démontre l'efficacité accrue de mBJ-GGA dans les calculs de structure électronique.

Les résultats de mBJ-GGA offrent une description affinée des caractéristiques situées près du niveau de Fermi, fournissant une représentation plus précise des états électroniques polarisés en spin et améliorant la fiabilité des propriétés électroniques prédites. Les calculs mettent en évidence l'importance de l'hybridation entre les états d et p, ce qui améliore la précision physique de la structure électronique. L'approximation mBJ-GGA améliore systématiquement la structure électronique de tous les composés étudiés, conduisant à des pics de densité d'états plus nets et à des valeurs de bande interdite plus précises. Cette comparaison souligne l'importance d'utiliser l'approche mBJ-GGA pour les semi-conducteurs *spin-gapless*, car une description exacte des états électroniques proches de l'énergie de Fermi est essentielle pour évaluer leur pertinence dans les applications spintroniques.

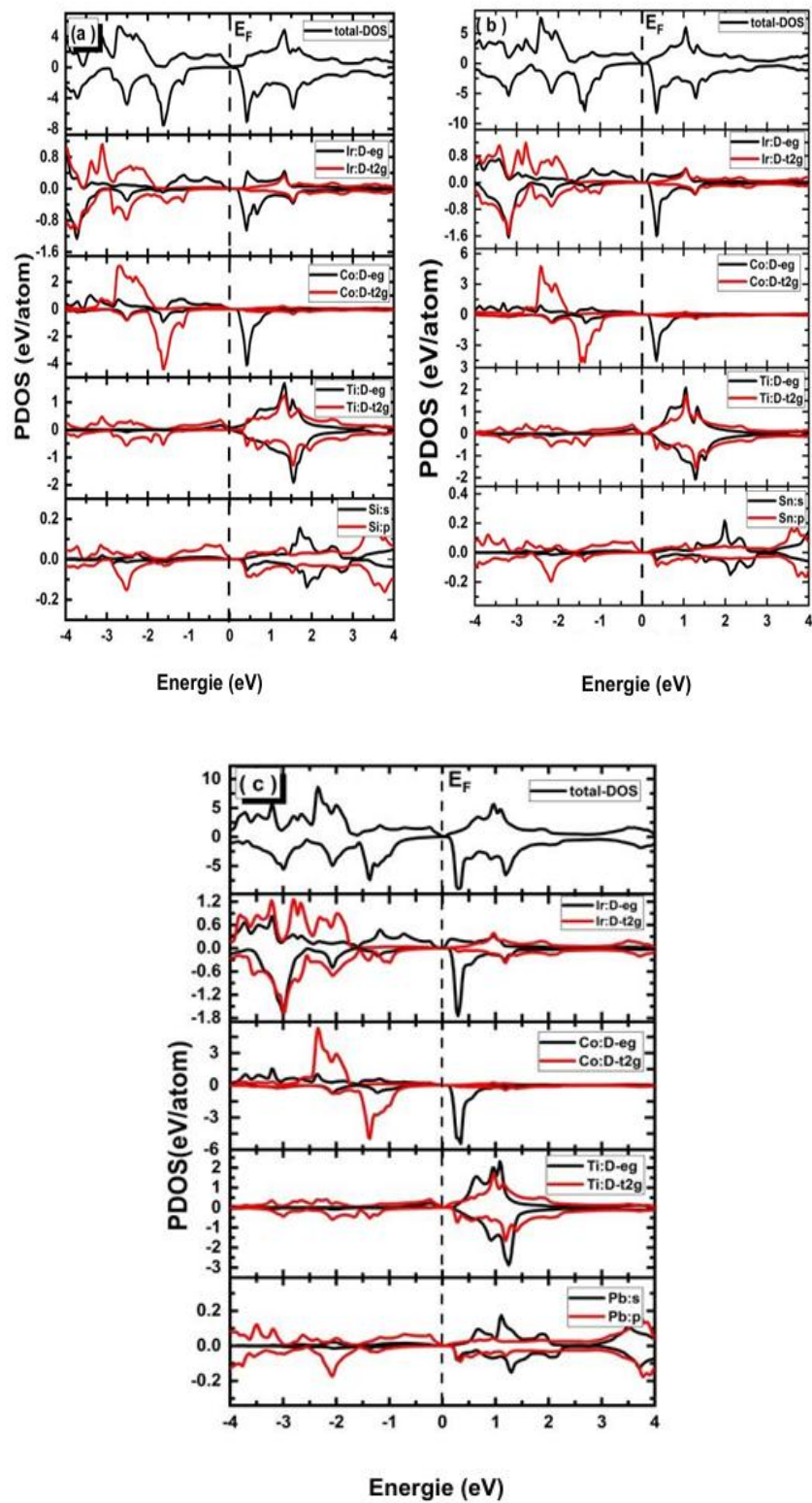


Figure III.6 Densité d'états partielle (PDOS) pour IrCoTiZ ($Z = \text{Sn}, \text{Si}, \text{Pb}$), calculée avec l'approximation mBJ-GGA

III.4.3 Caractère spin gapless

Le terme spin gapless fait référence à des propriétés spécifiques des matériaux en physique de la matière condensée, souvent associées à la spintronique, un domaine qui exploite le spin des électrons pour des applications technologiques comme les mémoires magnétiques ou les dispositifs électroniques.

Un matériau demi-métallique est un composé ferromagnétique qui présente des propriétés électroniques très particulières en fonction de l'orientation du spin des électrons :

- **Conducteur pour un spin** : Les électrons avec un spin orienté dans une direction donnée (par exemple, spin "haut") se comportent comme dans un métal, c'est-à-dire qu'ils peuvent se déplacer librement, permettant la conduction électrique.
- **Isolant ou semi-conducteur pour l'autre spin** : Les électrons avec le spin opposé (par exemple, spin "bas") rencontrent une bande interdite (gap) dans la structure électronique, les rendant non conducteurs ou peu conducteurs, comme dans un isolant ou un semi-conducteur.

Cette propriété découle de la structure de bandes d'énergie du matériau. Dans un demi-métal, la bande de valence est partiellement remplie pour une orientation de spin, tandis qu'il existe une lacune (gap) dans la densité d'états pour l'autre orientation de spin. Cela conduit à une polarisation de spin de 100 % à l'état de Fermi, ce qui est idéal pour les applications en spintronique.

Pour établir avec précision le comportement SGSC (spin gapless semi-conducteur) dans un matériau, il est nécessaire de réaliser des calculs ab initio rigoureux ainsi que des mesures expérimentales. S'ils ne sont pas effectués correctement, cela peut parfois conduire à des prédictions trompeuses. Un exemple en est donné par l'alliage quaternaire de Heusler CoFeMnSi, qui avait d'abord été prédit comme étant un demi-métal sur la base de simples mesures magnétiques et de la spectroscopie photo électronique par rayons X durs. Il convient de noter que le simple respect de la règle de Slater–Pauling ne garantit pas l'existence d'un caractère demi-métallique ou SGSC. De plus, aucune idée précise sur le caractère métallique ou semi-conducteur d'un matériau ne peut être obtenue à partir de mesures de spectroscopie photo électronique par rayons X. Bien qu'un grand nombre de composés aient été prédits comme présentant un caractère SGSC, seuls quelques-uns d'entre eux ont été confirmés

expérimentalement. Il est donc important de comprendre les signatures expérimentales qui confirment directement ou indirectement la nature SGSC. Plus précisément, ce n'est pas un seul paramètre expérimental qui peut garantir le comportement SGSC d'un matériau, mais plutôt une combinaison de plusieurs propriétés permettant de qualifier un matériau comme SGSC. Les mesures de transport fournissent des informations relativement plus fiables sur le comportement SGSC d'un matériau donné. D'un point de vue qualitatif, les principales signatures expérimentales d'un matériau SGSC incluent.

Bien que la plupart des matériaux SGSC présentent une nature semi-conductrice avec des valeurs très faibles du coefficient de température de la résistivité, dans certains cas, tels que les films Mn_2CoAl et Ti_2MnAl , la résistivité montre un comportement de type métallique dans le régime des basses températures, ce qui est principalement attribué aux niveaux d'impuretés issus du désordre atomique, des défauts ou d'un écart à la stœchiométrie. Ainsi, une analyse minutieuse des propriétés de transport est essentielle pour comprendre la différence entre un demi-métal et un SGSC. Une autre différence importante entre un demi-métal et un SGSC réside dans la valeur de la conductivité de Hall anormale à température ambiante. Les SGSC présentent généralement une conductivité de Hall anormale inférieure d'environ un ordre de grandeur à celle des demi-métaux.

III.5 – Propriétés magnétiques

III.5.1 Moments magnétiques atomiques et total

Les matériaux ferromagnétiques possèdent la propriété de devenir magnétiques, c'est-à-dire de s'aimanter, lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique et de conserver une partie de ce magnétisme lorsque le champ est supprimé. Les propriétés magnétiques inhabituelles de plusieurs composés semi-Heusler motivés par leurs résultats inattendus sur leurs structures électroniques qui dépend de l'orientation du spin.

Les propriétés magnétiques de IrCoTiZ ($Z = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Pb}$) ont été étudiées à travers une analyse de la densité d'états partial (PDOS) et des contributions des moments de spin individuels des atomes constitutifs. Les moments de spin atomiques calculés sont présentés dans le Tableau III.3. Parmi les éléments, Co contribue le plus au moment magnétique total, avec un moment d'environ $1,50 \mu_B$, attribué à ses trois électrons 3d non appariés. Ir, avec trois électrons 5d non appariés, contribue à hauteur d'environ $0,27 \mu_B$ au moment total. Ti, qui possède deux électrons 3d non appariés, contribue à un moment magnétique plus faible, légèrement supérieur

Chapitre III – Résultats et Discussion

à 0,17 μB . Ce moment réduit est cohérent avec la plus faible intensité des pics des états d pour Ti observée dans la PDOS, comparée à celles d'Ir et de Co.

La densité d'états polarisée en spin pour ces atomes suit la tendance $\text{Co} > \text{Ir} > \text{Ti}$ en termes de population électronique dans les états d. En conséquence, les moments magnétiques respectent également cet ordre, Co présentant la plus forte contribution, suivi par Ir puis Ti. Cette tendance met en évidence le rôle dominant de Co dans la détermination du comportement magnétique global des alliages IrCoTiZ, tandis que les contributions de Ir et Ti s'ajoutent aux propriétés ferromagnétiques globales des matériaux.

Les atomes de Si, Sn et Pb présentent de faibles interactions de couplage antiparallèle, qui contrebalancent partiellement les contributions de spin et de charge des autres éléments. Malgré cela, le moment ferromagnétique net de 2,0 μB est maintenu. Cet alignement des moments magnétiques est en accord avec la règle de Slater-Pauling (SP), généralement applicable aux demi-métaux. Selon cette règle, le moment magnétique total M_t d'un matériau est donné par la différence entre le nombre total d'électrons de valence Z_t et une constante, généralement égale à 24. Pour les composés IrCoTiZ ($Z = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Pb}$), le nombre d'électrons de valence est $Z_t = 26$, ce qui conduit à un moment magnétique prédit de :

$$M_t = Z_t - 24 = 26 - 24 = 2.0 \mu\text{B} \quad (\text{III.6})$$

Ce moment magnétique intégral de **2,0 μB** est dû à la présence de deux électrons non appariés, qui ne sont pas entièrement compensés par les électrons de valence, confirmant ainsi la nature demi-métallique de ces composés. Par conséquent, ces matériaux peuvent être classés comme des demi-métaux ferromagnétiques, leurs propriétés magnétiques étant entièrement expliquées par la règle de Slater-Pauling.

III.6– Propriétés optiques

Les propriétés optiques des solides constituent un domaine de recherche fondamental et appliqué d'une grande importance. L'étude de l'interaction entre la lumière et la matière a permis de réaliser des avancées majeures, tant sur le plan théorique que technologique. Par exemple, l'analyse de l'effet photoélectrique, expliquée par Albert Einstein, a mis en évidence que la lumière interagit avec la matière sous forme de quanta d'énergie discrets, appelés photons.

Dans les solides, l'absorption de ces photons peut provoquer une modification temporaire de la distribution des électrons entre leurs différents niveaux d'énergie quantifiés. La compréhension de ces phénomènes est essentielle, car elle a des implications considérables dans de nombreux domaines scientifiques et technologiques.

En effet, l'exploitation des propriétés optiques des cristaux semi-conducteurs a conduit au développement de nombreux dispositifs optoélectroniques, tels que les photodétecteurs, les diodes électroluminescentes (LED) et les cellules photovoltaïques. Ces composants jouent un rôle clé dans la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique et inversement, ouvrant la voie à de multiples applications industrielles et technologiques.

III.6.1 Fonction diélectrique

Cette section explore les propriétés optiques de IrCoTiZ ($Z = \text{Si, Sn, Pb}$) en analysant partie réel $\varepsilon_1(\omega)$ et l'imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ composants de la fonction diélectrique. Ces propriétés ont été calculées en utilisant la DFT avec le FP-LAPW méthode, appliquant la corrélation d'échange GGA-PBE approximation. La réponse optique de ces composés est largement dictée par la fonction diélectrique, qui décrit l'interaction entre les électrons du matériau et l'électro rayonnement magnétique. La fonction diélectrique est exprimée comme une quantité complexe [145, 146] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.7})$$

où $\varepsilon_1(\omega)$ représente la partie réelle, associée à la polarisation du matériau en réponse à un champ électrique, et $\varepsilon_2(\omega)$ représente la partie imaginaire, qui correspond à la capacité du matériau à absorber l'énergie du champ électromagnétique [145]. La compréhension de ces composantes est essentielle pour caractériser le comportement optique des composés IrCoTiZ, compris leur potentiel pour des applications dans les dispositifs optoélectroniques. La figure.III.7.a illustre le comportement de la composante réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ pour IrCoTiZ ($Z = \text{Si, Sn, Pb}$). Une augmentation marquée est observée aux basses énergies (0–5 eV), suivie d'une stabilisation au-delà de 10 eV pour l'ensemble des matériaux. La présence de valeurs négatives entre 2,5 eV et 12 eV indique une absorption lumineuse significative dans les régions visible (2,5–3,2 eV) et ultraviolet (3,2–12 eV), entraînant une réduction de la transparence dans ces domaines spectraux. Cependant, des valeurs positives prédominent dans l'infrarouge (0–1,5

eV), dans certaines parties du spectre visible (1,5–2,5 eV), ainsi qu’au-delà de 12 eV dans le domaine de l’ultraviolet extrême (EUV).

Parmi les matériaux étudiés, IrCoTiSi présente des valeurs légèrement plus élevées dans certaines régions, indiquant une polarisation accrue en réponse à un champ électrique par rapport à IrCoTiPb et IrCoTiSn. Cela suggère que IrCoTiSi pourrait offrir de meilleures performances diélectriques dans certaines applications optiques, en particulier lorsque une polarisation plus forte est avantageuse.

La composante imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ représente les transitions électroniques entre les états occupés et les états inoccupés, entraînant une absorption d’énergie provenant du rayonnement électromagnétique. Les pics observés en dessous de 5eV dans la figure.III.6.b indiquent une absorption importante dans cette gamme d’énergie, qui diminue progressivement au-delà de 15 eV. Un pic prononcé autour de 35 eV est associé à des transitions électroniques à haute énergie. Pour tous les matériaux, les forts pics d’absorption proches du spectre visible (~2,5 eV) traduisent une interaction efficace avec les photons dans cette région.

À mesure que l’énergie des photons augmente, l’amplitude des pics diminue, ce qui indique que les transitions électroniques deviennent moins fréquentes, réduisant ainsi l’interaction avec les photons de plus haute énergie dans le spectre ultraviolet (UV).

III.6.2 Coefficient d’absorption, réflectivité

Le coefficient d’absorption $\alpha(\omega)$, illustré dans la figure.III.7.c, mesure la quantité de lumière absorbée par le matériau en fonction de l’énergie des photons. Tous les composés présentent une absorption importante dans le spectre infrarouge, avec des valeurs atteignant environ $29,85 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ à 1,52eV. Cette absorption augmente progressivement à travers le spectre visible, pour atteindre un maximum d’environ $68,35 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ à 3,2eV. Un second pic d’absorption observé autour de 35 eV, en particulier pour IrCoTiSi, suggère des transitions électroniques à haute énergie dans cette région. Parmi les matériaux étudiés, IrCoTiSi présente l’absorption la plus élevée, suivie de IrCoTiSn et IrCoTiPb.

La réflectivité $R(\omega)$, illustrée dans la figure.III.7. F, montre qu’aux basses énergies (autour de 5 eV), la réflectivité statique dépasse 75%, indiquant un caractère métallique prononcé. La réflectivité diminue jusqu’à environ 45% dans le spectre visible, probablement en raison des oscillations plasmoniques qui influencent les propriétés optiques.

Un second pic apparaît autour de 35eV, en particulier pour IrCoTiPb et IrCoTiSi. Ces deux composés présentent une réflectivité légèrement supérieure à celle de IrCoTiSn sur l'ensemble de la gamme d'énergie, avec des réponses particulièrement marquées à 5eV et 35eV. Parmi les matériaux étudiés, IrCoTiSi se distingue comme le candidat le plus prometteur pour les applications optoélectroniques, en raison de sa forte réponse optique sur une large gamme d'énergie. Les transitions électroniques importantes et les résonances observées aux basses et hautes énergies mettent en évidence sa forte interaction avec les ondes électromagnétiques, notamment dans les spectres visible et ultraviolet. Ces propriétés en font un excellent choix pour des applications pratiques telles que les photodétecteurs, les cellules solaires et d'autres composants optiques. En revanche, IrCoTiPb présente une absorption et une réflectivité plus faibles, le rendant moins adapté à ce type d'applications.

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (III.8)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi\omega}{c} \sqrt{\frac{-Re(\omega) + |\mathcal{E}|}{2}} \quad (III.9)$$

III.6.3 Conductivité optique et l'indice de réfraction

La conductivité optique ($\sigma(\omega)$), illustrée dans la Fig. 6d, reflète la capacité d'un matériau à conduire un courant électrique sous l'influence d'un rayonnement électromagnétique. Tous les composés présentent une conductivité élevée dans le spectre visible, avec IrCoTiSi atteignant la valeur la plus élevée ($6,39 \times 10^{15} \text{ S}^{-1}$ à 3 eV), suivi de IrCoTiSn ($5,24 \times 10^{15} \text{ S}^{-1}$ à 2,25 eV) et IrCoTiPb ($5,23 \times 10^{15} \text{ S}^{-1}$ à 2,32 eV). Dans le spectre ultraviolet (UV), la conductivité optique diminue, ce qui indique une absorption réduite et une interaction moindre avec le rayonnement électromagnétique. Les pics observés à 35 eV signifient une augmentation des transitions électroniques à des énergies photonique plus élevées pour tous les matériaux.

La partie réelle de l'indice de réfraction ($n(\omega)$) représente la vitesse de phase de la lumière à l'intérieur du matériau [148] :

$$n(w) = \frac{\left(\sqrt{\varepsilon_1^2(w) + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1(w)\right)^{1/2}}{\sqrt{2}} \quad (III.11)$$

Tous les matériaux étudiés présentent des indices de réfraction élevés à faibles énergies (inférieures à 5 eV), **IrCoTiPb** et **IrCoTiSi** affichant les valeurs les plus élevées. Comme illustré dans la Fig. 6e, l'indice de réfraction diminue avec l'augmentation de l'énergie, se stabilisant au-delà de 10 eV. Une baisse notable dans la gamme ultraviolet (**7,5–12 eV**) est corrélée aux valeurs négatives de la composante réelle de la fonction diélectrique, indiquant un comportement supraluminique, où la lumière réfractée peut dépasser la vitesse de la lumière dans le vide. Ce phénomène pourrait avoir des implications importantes pour les applications photoniques avancées.

Cette étude fournit des informations précieuses sur les propriétés optiques des composés **IrCoTiZ**, établissant une base solide pour leur utilisation dans diverses technologies optoélectroniques. Ces résultats pourraient ouvrir la voie à de nouvelles innovations et avancées dans ce domaine, contribuant au développement de dispositifs optoélectroniques de nouvelle génération.

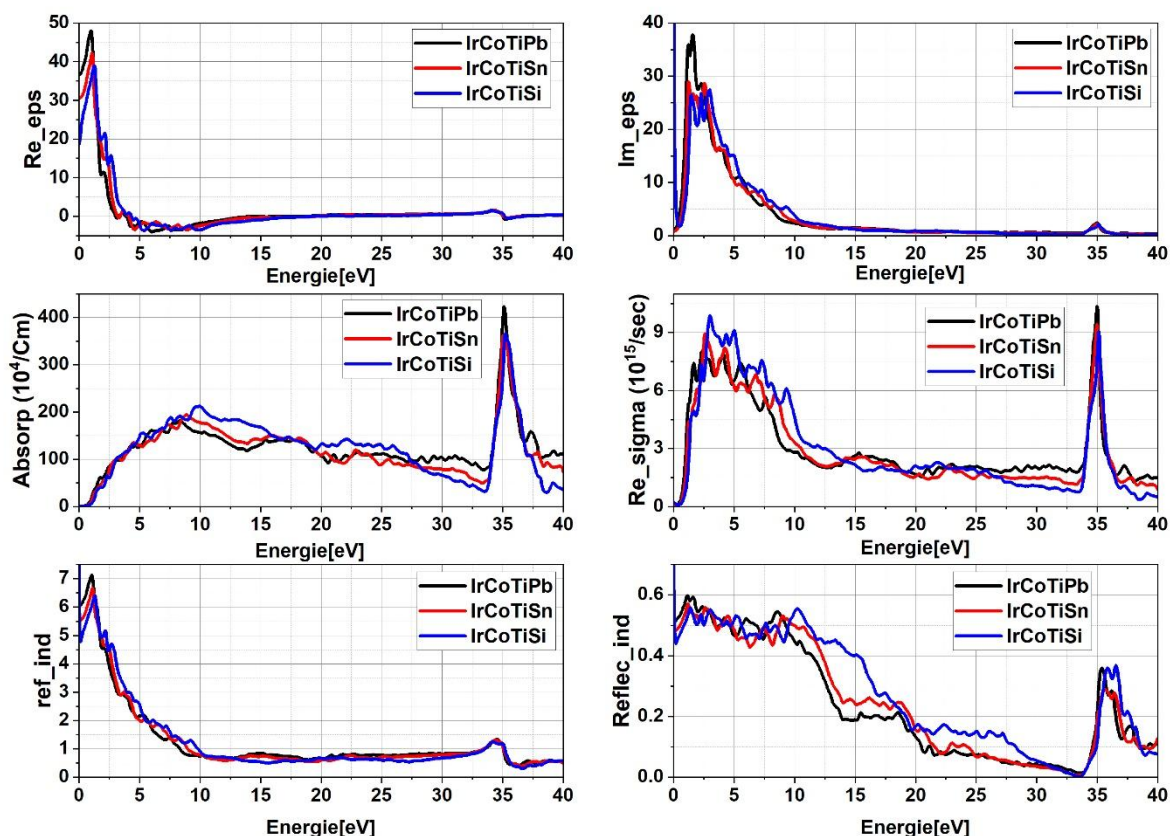


Figure III.7 : Variation des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, des spectres d'absorption, de la conductivité optique et de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour IrCoTiZ (Z = Sn, Si, Pb).

III.6.4 propriétés thermoélectrique

Pour caractériser le comportement thermoélectrique des matériaux Heusler quaternaires IrCoTiSn, IrCoTiPb et IrCoTiSi, il est nécessaire de faire varier plusieurs paramètres clés en fonction du potentiel chimique, tels que la conductivité électrique par temps de relaxation (σ/τ), le coefficient de Seebeck (S), la conductivité thermique électronique par temps de relaxation (κ_e/τ) et le facteur de mérite (ZT).

Bien que les trois composés présentent un comportement similaire, seuls deux d'entre eux sont représentés dans cet article. Les variations de ces quatre paramètres en fonction du potentiel chimique dans une plage allant de $-2,5$ à $2,5$ eV, à des températures fixes (300, 500 et 800 K) pour IrCoTiSn et IrCoTiPb, sont illustrées respectivement dans la Figure III.8.

Chapitre III – Résultats et Discussion

Il est important de souligner que le potentiel chimique influence la concentration en porteurs de charge du composé. Dans le cas d'un dopage de type n (où les porteurs majoritaires sont des électrons), le niveau de Fermi se déplace vers le haut, ce qui correspond à un potentiel chimique positif. En revanche, pour un dopage de type p (où les porteurs majoritaires sont des trous), le niveau de Fermi se déplace vers le bas et le potentiel chimique associé devient négatif.

D'après les courbes tracées, qui sont presque identiques pour les deux composés IrCoTiSn et IrCoTiPb, le coefficient de Seebeck intrinsèque (c'est-à-dire la valeur de S à $\mu = 0$) est positif pour les deux composés ; cela suggère que les porteurs de charge dominants dans le transport thermoélectrique sont de type trou.

Il est évident que la valeur maximale du coefficient de Seebeck pour les deux composés est atteinte à température ambiante (300 K). En effet, à cette température, les coefficients de Seebeck présentent leurs valeurs maximales, ce qui indique qu'ils constituent de bons matériaux thermoélectriques.

Par ailleurs, à potentiel chimique constant, le coefficient de Seebeck diminue lorsque la température augmente.

La courbe de la conductivité électrique par temps de relaxation (σ/τ) montre que les deux composés présentent un comportement similaire à des températures spécifiques. Ce paramètre permet de déterminer la nature du matériau (conducteur, semi-conducteur ou isolant). Pour des dispositifs thermoélectriques efficaces, σ/τ doit être très élevé, car cela réduit l'effet Joule.

La conductivité électrique dans la région de potentiel chimique positif est plus élevée que dans la région négative. Ce résultat indique que le dopage électronique dans les composés IrCoTiZ ($Z = \text{Sn, Pb}$) serait plus avantageux pour améliorer leurs performances thermoélectriques.

une performance thermoélectrique plus importante que celle obtenue par dopage en trous. Les courbes de la conductivité électrique et de la conductivité thermique électronique présentent des profils remarquablement similaires ; ces observations sont en accord avec la loi de Wiedemann–Franz, qui établit une relation proportionnelle entre ces grandeurs : $\kappa_e = L\sigma T$, où L est le nombre de Lorenz, σ la conductivité électrique et T la température absolue.

Le facteur de mérite (ZT) permet d'évaluer la performance thermoélectrique d'un matériau et sa capacité à convertir efficacement la chaleur en électricité. Les matériaux présentant un ZT proche ou supérieur à 1 sont considérés comme de bons candidats pour les dispositifs thermoélectriques.

À température ambiante (300 K), les valeurs maximales de ZT pour les deux composés et dans les deux états de spin approchent l'unité, ce qui indique leur potentiel dans les applications liées aux énergies alternatives.

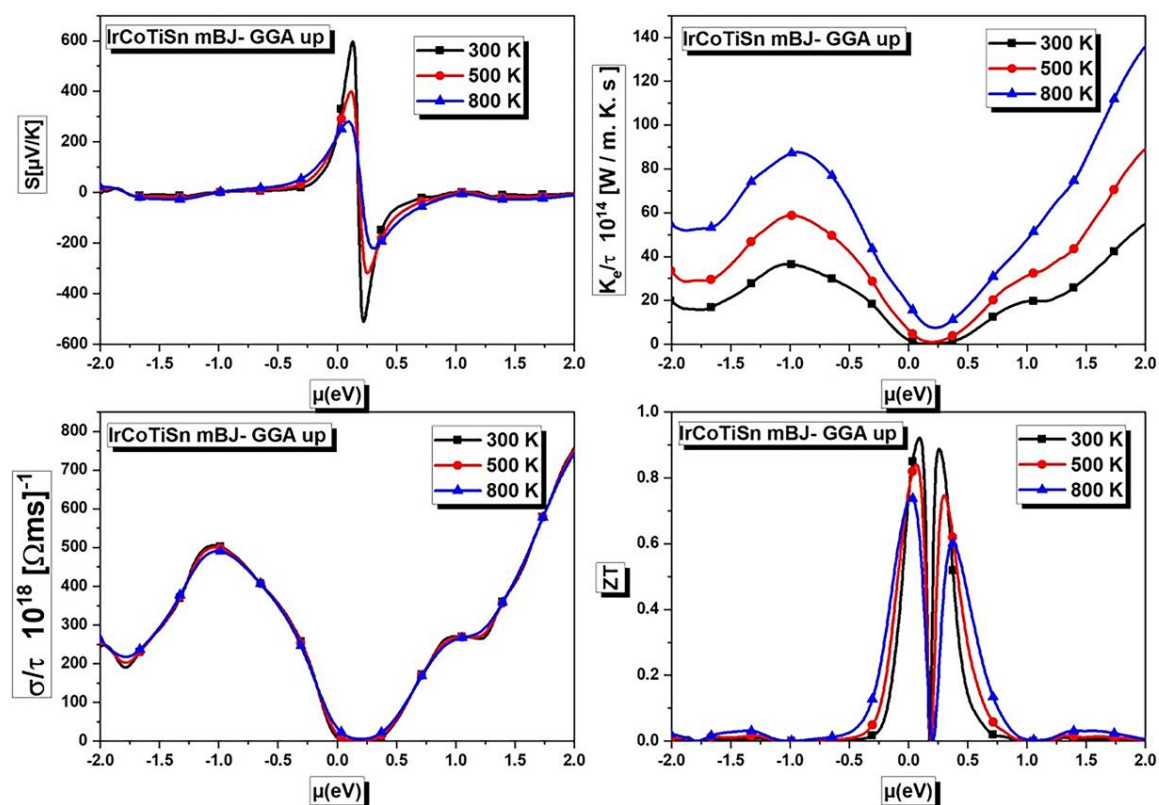


Figure III.8 coefficients de Seebeck (S), conductivité électrique par rapport à la relaxation de temps (σ/τ), conductivité thermique (κ_e/τ) et la figure de merit (ZT) comme fonction du potentiel chimique à 300, 500, and 800 K pour l'Heusler quaternaire IrCoTiSn, pour les deux spins.

III.6.5.1 Propriétés mécaniques :

L'étude de l'élasticité des cristaux est essentielle pour comprendre les relations entre la structure cristalline, la réponse aux contraintes externes et les propriétés mécaniques des matériaux. Cette approche offre de nouvelles perspectives pour le développement de la science et de l'ingénierie des matériaux. Dans cette étude, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée pour déterminer les constantes élastiques (C_{ij}), qui, dans une structure cubique, se réduisent à trois constantes indépendantes : C_{11} , C_{12} et C_{44} . Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 4.

Chapitre III – Résultats et Discussion

Des valeurs plus élevées de C_{11} indiquent une plus grande rigidité, car cette constante mesure la résistance du matériau à une compression uniaxiale. Parmi les composés étudiés, IrCoTiSi présente la rigidité la plus élevée avec une valeur de 245,25 GPa.

La constante C_{12} évalue la résistance à la déformation volumique sous une pression uniforme. Là encore, IrCoTiSi présente la résistance la plus importante (143,63 GPa), tandis que IrCoTiPb possède la valeur la plus faible (92,38 GPa).

La constante C_{44} représente la résistance à la déformation par cisaillement. IrCoTiSi possède le module de cisaillement le plus élevé (86,39 GPa), suivi de IrCoTiSn (82,82 GPa) et de IrCoTiPb (64,73 GPa).

Le module de compressibilité (Bulk modulus, B), qui caractérise la résistance du matériau à une compression uniforme, est également le plus élevé pour IrCoTiSi avec 177,50 GPa, suivi de IrCoTiSn (153,31 GPa) et de IrCoTiPb (125,43 GPa).

Enfin, le module de cisaillement (G) de IrCoTiSi est de 69,82 GPa, une valeur supérieure à celle de IrCoTiSn (61,64 GPa). Le module de cisaillement (G) est de 61,64 GPa pour IrCoTiSn et de 58,18 GPa pour IrCoTiPb, ce qui confirme les meilleures performances mécaniques de IrCoTiSi. Tous les composés présentent un rapport module de compressibilité/module de cisaillement (B/G) supérieur à 1,75, ce qui indique un comportement ductile. IrCoTiPb est le composé le plus ductile, avec un rapport $B/G = 2,16$, suivi de IrCoTiSn (2,49) et IrCoTiSi (2,54).

Le module de Young (E) montre que IrCoTiSi possède la rigidité la plus élevée (185,19 GPa), suivi de IrCoTiSn (163,07 GPa) et de IrCoTiPb (151,17 GPa).

Le coefficient de Poisson (ν) de IrCoTiPb est de 0,299, ce qui indique une variation de volume plus importante lors de la déformation. En revanche, IrCoTiSn (0,323) et IrCoTiSi (0,326) présentent une meilleure résistance aux déformations latérales.

L'indice d'anisotropie (A) montre que IrCoTiPb est le matériau le plus isotrope ($A = 1,31$), tandis que IrCoTiSi (1,70) et IrCoTiSn (2,09) présentent une anisotropie progressivement plus marquée.

Dans l'ensemble, IrCoTiSi se distingue par sa grande rigidité et sa forte résistance au cisaillement, ce qui le rend particulièrement adapté aux applications nécessitant une haute

Chapitre III – Résultats et Discussion

résistance mécanique. IrCoTiPb, grâce à sa forte ductilité et à son caractère plus isotrope, est davantage destiné aux applications exigeant une bonne flexibilité. Quant à IrCoTiSn, il offre un bon compromis entre rigidité et ductilité, ce qui le rend adapté aux applications nécessitant des propriétés mécaniques équilibrées.

Compound	C_{11} (pa)	C_{12} (pa)	C_{44} (pa)	B (pa)	G (pa)	B/G	E (pa)	ν	A
IrCoTiPb	191.55	92.38	64.73	125.43	58.18	2.156	151.17	0.30	1.30
IrCoTiSn	206.22	126.86	82.82	153.31	61.64	2.49	163.07	0.32	2.09
IrCoTiSi	245.25	143.63	86.39	177.50	69.82	2.54	185.19	0.33	1.70

Tableau 4. Constantes élastiques calculées (C_{ij}), module de compressibilité (B), module de cisaillement (G), module de Young (E), coefficient de Poisson (ν) et facteur d'anisotropie (A).

III.6.5 Stabilité dynamique (étude photonique)

Afin de garantir la stabilité dynamique de nos composés, nous avons calculé la dispersion des phonons pour chaque composé le long des chemins à haute symétrie Γ –M–X–R– Γ dans la zone de Brillouin, en utilisant le logiciel Phonopy [149] en combinaison avec le code Wien2k. L'absence de fréquences imaginaires (négatives) dans les spectres de dispersion phononique indique la stabilité dynamique des composés.

La stabilité dynamique de nos composés est fortement confirmée par l'absence de fréquences négatives, comme le montre la Figure III.9, ce qui indique qu'ils peuvent être synthétisés expérimentalement sans décomposition spontanée. De plus, les modes de phonons acoustiques

Chapitre III – Résultats et Discussion

présentent une fréquence nulle au point Γ , ce qui correspond au comportement physique attendu et corrobore les résultats observés pour des composés similaires tels que CoFeCrZ .

($Z = \text{Al}$, Si , Ga et Ge) [65] ainsi que LiNbRhAl [150]. Les modes de phonons optiques présentent des fréquences allant jusqu'à 9 THz, ce qui révèle une forte liaison interatomique contribuant de manière essentielle à l'intégrité structurale des composés.

La présence de gaps phononiques dans les spectres indique une faible diffusion des phonons, attribuée aux différences de masses atomiques entre les éléments constitutifs de chaque composé. Cette caractéristique suggère un potentiel de faible conductivité thermique [151], ce qui est favorable pour les applications thermoélectriques.

Ces résultats confirment la stabilité dynamique de nos composés et mettent en évidence leur aptitude à être exploités dans des dispositifs thermoélectriques.

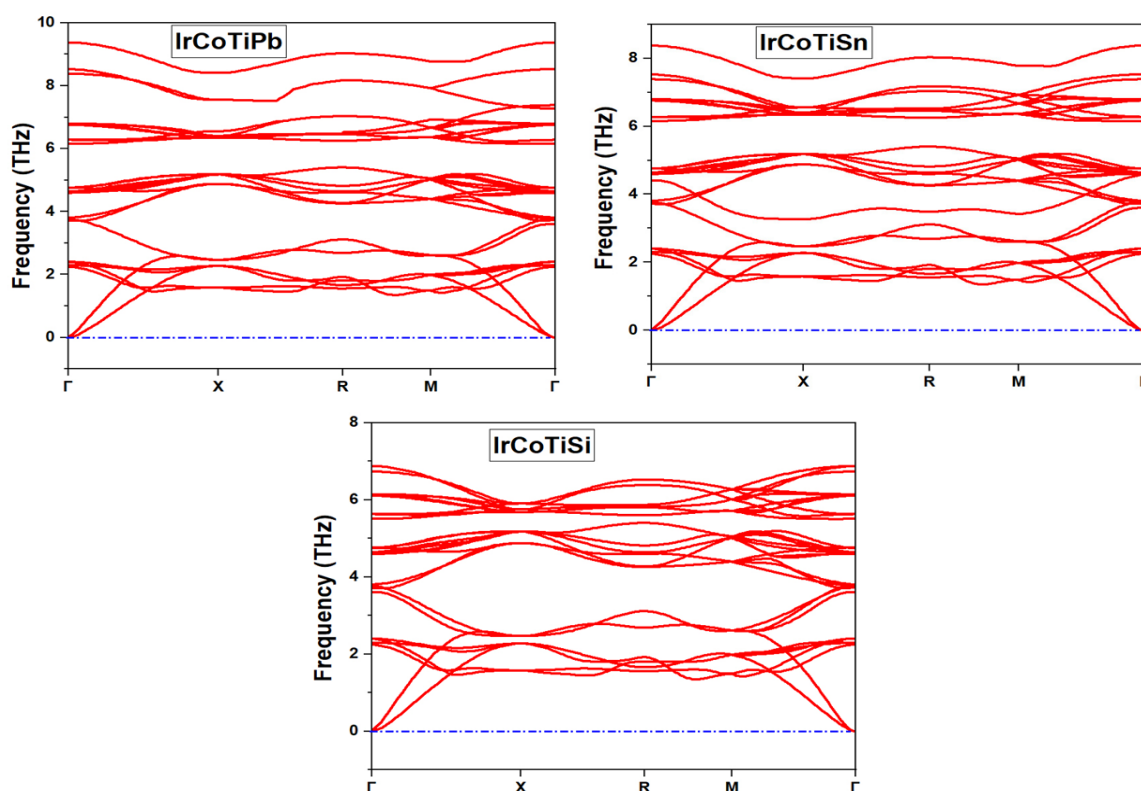


Figure III.9 : structure de band phononique dans la zone irréductible de Brillouin du mail primitive de IrCoTiZ ($Z = \text{Pb}$, Sn , and Si).

III.6.6 Applications

Les propriétés optiques des matériaux jouent un rôle fondamental dans de nombreuses applications technologiques et industrielles. Leur étude permet de comprendre et de maîtriser l'interaction entre la lumière et la matière, ouvrant ainsi la voie à la conception de dispositifs innovants dans divers domaines tels que l'optoélectronique, la photonique, l'énergie solaire, et les télécommunications.

Les semi-conducteurs constituent la base de la plupart des applications optiques modernes. Grâce à leur capacité à absorber, émettre ou convertir la lumière, ils sont largement utilisés dans la fabrication de diodes électroluminescentes (LED), de lasers à semi-conducteurs, de cellules photovoltaïques et de photodétecteurs. Les LED, par exemple, exploitent la recombinaison radiative des porteurs de charge pour produire de la lumière visible ou infrarouge avec une efficacité énergétique élevée.

Les cellules solaires, quant à elles, utilisent le principe inverse : elles convertissent l'énergie lumineuse en énergie électrique grâce à l'absorption des photons par le matériau semi-conducteur, provoquant la création de paires électron-trou. Ce phénomène repose directement sur les propriétés optiques, notamment l'absorption et la bande interdite du matériau.

Dans le domaine des télécommunications optiques, les matériaux présentant une faible absorption et une dispersion contrôlée sont essentiels à la fabrication de fibres optiques, qui permettent la transmission de signaux lumineux sur de longues distances avec un minimum de pertes. De plus, les matériaux transparents non linéaires sont utilisés dans la génération de nouvelles longueurs d'onde (par exemple, le doublement de fréquence dans les lasers) et dans la modulation de signaux optiques.

Les revêtements optiques (ou couches minces interférentielles) exploitent également les propriétés diélectriques des matériaux pour contrôler la réflectivité, la transmission ou l'absorption de la lumière à différentes fréquences. Ces revêtements sont employés dans les miroirs sélectifs, les filtres optiques, les lentilles antireflets et les capteurs photoniques.

Enfin, les progrès récents dans les matériaux avancés, tels que les alliages de Heusler, les pérovskites, ou les nanostructures plasmoniques, ouvrent de nouvelles perspectives pour la

Chapitre III – Résultats et Discussion

conception de dispositifs optoélectroniques à haute performance, capables d'offrir un meilleur contrôle de la lumière à l'échelle nanométrique.

Conclusion Générale

Dans cette étude, nous avons examiné les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, mécaniques, dynamiques, optiques et thermoélectriques des alliages de Heusler quaternaires IrCoTiZ (Z = Si, Sn, Pb) en utilisant des techniques de calcul avancées. Les calculs ont été effectués par un calcul ab-initio 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), implémenté dans le code WIEN2k. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le potentiel d'échange-corrélation (XC) lors du calcul des propriétés structurales. Pour l'étude des propriétés électroniques, nous avons eu recours à l'approximation modifiée de Becke-Johnson (mBJ).

Nos résultats confirment la stabilité de phase de ces matériaux dans une gamme d'états classiquement ferromagnétiques à des températures de Curie élevées, indiquant leur aptitude aux applications spintroniques à haute température.

L'absence de gap de spin dans ces alliages est particulièrement remarquable, car elle favorise un transport spin-polarisé efficace — où les spins des porteurs de charge sont alignés — entraînant une perte d'énergie minimale, un atout majeur pour les dispositifs spintroniques. En ce qui concerne les propriétés optiques, IrCoTiSi se distingue par son indice de réfraction élevé et sa forte absorption, ce qui suggère des applications prometteuses en optoélectronique, notamment dans les dispositifs nécessitant une absorption et une manipulation efficaces de la lumière.

De plus, le comportement mixte des porteurs de charge observé dans IrCoTiSi met en évidence son potentiel pour les applications thermoélectriques, en particulier dans les environnements où la maîtrise du transport des électrons et des trous constitue un avantage.

Les études thermoélectriques ont montré que IrCoTiPb et IrCoTiSn présentent des propriétés favorables à basse température, ce qui en fait des candidats idéaux pour la récupération d'énergie thermoélectrique dans les plages de température typiquement rencontrées lors de la récupération de chaleur perdue et dans les procédés industriels à basse température. Bien que l'efficacité thermoélectrique (ZT) diminue à des températures plus élevées, en particulier pour IrCoTiPb et IrCoTiSn, leurs performances à basse température demeurent

Chapitre III – Résultats et Discussion

significatives, offrant une option intéressante pour des applications thermoélectriques ciblées. L'absence de fréquences négatives renforce considérablement la stabilité dynamique, permettant ainsi la synthèse expérimentale sans risque de désintégration spontanée. Le fort couplage interatomique des modes de phonons optiques assure la cohésion structurelle de ces composés.

Dans l'ensemble, nos résultats suggèrent que les alliages IrCoTiZ présentent un potentiel considérable pour un large éventail d'applications à hautes performances, allant de la spintronique et de l'optoélectronique à la thermoélectricité. Les recherches futures pourraient se concentrer sur l'optimisation de ces matériaux pour des applications spécifiques, notamment en améliorant leurs performances thermoélectriques à haute température et en approfondissant l'étude de leurs propriétés optiques et magnétiques. La polyvalence de ces alliages offre un fort potentiel d'innovation technologique, constituant une option prometteuse pour les industries à la recherche de matériaux efficaces et multifonctionnels.

Références :

- [1] M. N. Baibich *et al.*, "Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices," *Physical review letters*, vol. 61, no. 21, p. 2472, 1988.
- [2] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange," *Physical review B*, vol. 39, no. 7, p. 4828, 1989.
- [3] F. Larbi, "traitement de couches minces et de dispositifs à base de a-Si: H par un plasma d'hydrogène: étude in situ par ellipsométrie spectroscopique," Thèse de doctorat, en cotutelle entre Université d'Oran et l'université de ..., 2014.
- [4] M. Juliere, "Tunneling between ferromagnetic films," *Physics letters A*, vol. 54, no. 3, pp. 225-226, 1975.
- [5] F. Heusler, "Über magnetische manganlegierungen," *Verh. Dtsch. Phys. Ges*, vol. 5, no. 12, p. 219, 1903.
- [6] M. Khodami and F. Ahmadian, "First-principles study of magnetism and half-metallic properties for the quaternary Heusler alloys CoMnTiZ (Z= P, As, and Sb)," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 28, no. 10, pp. 3027-3035, 2015.
- [7] H. Luo *et al.*, "Slater–Pauling behavior and half-metallicity in Heusler alloys Mn₂CuZ (Z= Ge and Sb)," *Computational materials science*, vol. 50, no. 11, pp. 3119-3122, 2011.
- [8] M. Hammou *et al.*, "Thermoelectric and half-metallic behavior of the novel heusler alloy rbcrc: Ab initio dft study," in *Spin*, 2020, vol. 10, no. 04: World Scientific, p. 2050029.
- [9] M. Yin and M. L. Cohen, "Ab initio pseudopotential theory," *Phys. Rev. B: Condens. Matter;(United States)*, vol. 25, no. 12, 1982.
- [10] K. Mun Wong, S. Alay-e-Abbas, A. Shaukat, Y. Fang, and Y. Lei, "First-principles investigation of the size-dependent structural stability and electronic properties of O-vacancies at the ZnO polar and non-polar surfaces," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 1, 2013.
- [11] S. Ouardi, G. H. Fecher, C. Felser, and J. Kübler, "Realization of spin gapless semiconductors: The Heusler compound Mn₂CoAl," *Physical review letters*, vol. 110, no. 10, p. 100401, 2013.
- [12] L. Bainsla *et al.*, "High spin polarization and spin splitting in equiatomic quaternary CoFeCrAl Heusler alloy," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 394, pp. 82-86, 2015.
- [13] Y. Du *et al.*, "Crossover of magnetoresistance in the zero-gap half-metallic Heusler alloy Fe₂CoSi," *Europhysics Letters*, vol. 103, no. 3, p. 37011, 2013.
- [14] G. Xu *et al.*, "A new spin gapless semiconductors family: Quaternary Heusler compounds," *Europhysics Letters*, vol. 102, no. 1, p. 17007, 2013.
- [15] P. Klaer *et al.*, "Element-specific magnetic moments and spin-resolved density of states in CoFeMn Z (Z= Al, Ga; Si, Ge)," *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 84, no. 14, p. 144413, 2011.
- [16] V. Alijani *et al.*, "Electronic, structural, and magnetic properties of the half-metallic ferromagnetic quaternary Heusler compounds CoFeMn Z (Z= Al, Ga, Si, Ge)," *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 84, no. 22, p. 224416, 2011.
- [17] L. Bainsla *et al.*, "High spin polarization in CoFeMnGe equiatomic quaternary Heusler alloy," *Journal of Applied Physics*, vol. 116, no. 20, 2014.

- [18] A. Goldman, *Handbook of modern ferromagnetic materials*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [19] G. Winkler, *Magnetic garnets*. International Publishers Service, Incorporated, 1981.
- [20] T. Marukame, T. Ishikawa, K.-I. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto, "High tunnel magnetoresistance in fully epitaxial magnetic tunnel junctions with a full-Heusler alloy $\text{Co}_2\text{CrO}_6\text{FeO}_4\text{Al}$ thin film," *Applied physics letters*, vol. 88, no. 26, 2006.
- [21] N. Duc, T. Hien, D. Givord, J. Franse, and F. De Boer, "Exchange interactions in rare earth—transition metal compounds," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 124, no. 3, pp. 305-311, 1993.
- [22] R. Radwanski, J. Franse, and S. Sinnema, "Effective anisotropy constants in rare earth-3d intermetallics," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 70, no. 1-3, pp. 313-315, 1987.
- [23] J. Hu, B.-g. Shen, J. Zhao, W. Zhan, and Z. Wang, "Determination of magnetocrystalline anisotropy constants from a hard magnetic material with polycrystalline structure," *Solid state communications*, vol. 89, no. 9, pp. 799-801, 1994.
- [24] Z. Li and A. Morrish, "Negative exchange interactions and Curie temperatures for $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$," *Physical Review B*, vol. 55, no. 6, p. 3670, 1997.
- [25] S. Fujii, M. Okada, S. Ishida, and S. Asano, "High spin polarization of ferrimagnetic Heusler-type alloys in Mn–Cr–Z system (Z= IIIb, IVb, Vb elements)," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 77, no. 7, p. 074702, 2008.
- [26] J. Kübler, "Curie temperatures of zinc-blende half-metallic ferromagnets," *Physical Review B*, vol. 67, no. 22, p. 220403, 2003.
- [27] N. H. Hong, J. Sakai, W. Prellier, A. Hassini, A. Ruyter, and F. Gervais, "Ferromagnetism in transition-metal-doped TiO_2 thin films," *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 70, no. 19, p. 195204, 2004.
- [28] T. Dietl, "Ferromagnetic semiconductors," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 17, no. 4, p. 377, 2002.
- [29] K. Yang, R. Wu, L. Shen, Y. P. Feng, Y. Dai, and B. Huang, "Origin of d⁰ magnetism in II-VI and III-V semiconductors by substitutional doping at anion site," *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 81, no. 12, p. 125211, 2010.
- [30] M. Sieberer, J. Redinger, S. Khmelevskiy, and P. Mohn, "Ferromagnetism in tetrahedrally coordinated compounds of I/II-V elements: Ab initio calculations," *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 73, no. 2, p. 024404, 2006.
- [31] S. Benatmane, H. Bendaoud, L. Beldi, B. Bouhafs, S. Méçabih, and B. Abbar, "Prediction of Half-Metallic Properties in Non-transition Metal-based Binary Compounds X Bi (X= Ba, Sr and Ca) with Zinc-Blende and Wurtzite Structures," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 31, no. 9, pp. 2767-2776, 2018.
- [32] G. Gao, K. Yao, Z. Liu, J. Zhang, Y. Min, and S. Fan, "A first-principles study of half-metallic ferromagnetism in binary alkaline-earth nitrides with rock-salt structure," *Physics letters A*, vol. 372, no. 9, pp. 1512-1515, 2008.
- [33] Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, "Half-metallic graphene nanoribbons," *nature*, vol. 444, no. 7117, pp. 347-349, 2006.
- [34] S. Li *et al.*, "Graphene/Half-Metallic Heusler Alloy: A Novel Heterostructure toward High-Performance Graphene Spintronic Devices," *Advanced Materials*, vol. 32, no. 6, p. 1905734, 2020.

- [35] H. Pan *et al.*, "Room-temperature ferromagnetism in carbon-doped ZnO," *Physical review letters*, vol. 99, no. 12, p. 127201, 2007.
- [36] C. Felser, L. Wollmann, S. Chadov, G. H. Fecher, and S. S. Parkin, "Basics and prospective of magnetic Heusler compounds," *APL materials*, vol. 3, no. 4, 2015.
- [37] R. A. De Groot, F. M. Mueller, P. v. van Engen, and K. Buschow, "New class of materials: half-metallic ferromagnets," *Physical review letters*, vol. 50, no. 25, p. 2024, 1983.
- [38] J. Kübler, A. William, and C. Sommers, "Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys," *Physical Review B*, vol. 28, no. 4, p. 1745, 1983.
- [39] C. P. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.-D. Hoffmann, and R. Pöttgen, "Crystal chemistry and spectroscopic properties of ScAuSn, YAuSn, and LuAuSn," *Solid state sciences*, vol. 8, no. 5, pp. 560-566, 2006.
- [40] C. Felser, G. H. Fecher, and B. Balke, "Spintronics: a challenge for materials science and solid-state chemistry," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, no. 5, pp. 668-699, 2007.
- [41] B. Wu, X. D. Yang, and S. Zhang, "Effect of Co-Doping on Electronic and Magnetic Properties in Ti₂NiAl Heusler Alloy," *Advanced Materials Research*, vol. 602, pp. 575-578, 2013.
- [42] M. Pušelj and Z. Ban, "The crystal structure of TiCuHg₂," *Croatica Chemica Acta*, vol. 41, no. 2, pp. 79-83, 1969.
- [43] K. Özdog and I. Galanakis, "First-principles electronic and magnetic properties of the half-metallic antiferromagnet Cr₂MnSb," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 321, no. 15, pp. L34-L36, 2009.
- [44] E. Bayar, N. Kervan, and S. Kervan, "Half-metallic ferrimagnetism in the Ti₂CoAl Heusler compound," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, no. 23, pp. 2945-2948, 2011.
- [45] J. Winterlik *et al.*, "Electronic, magnetic, and structural properties of the ferrimagnet Mn₂CoSn," *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 83, no. 17, p. 174448, 2011.
- [46] V. Alijani, J. Winterlik, G. H. Fecher, and C. Felser, "Tuning the magnetism of the Heusler alloys Mn₃-xCo_xGa from soft and half-metallic to hard-magnetic for spin-transfer torque applications," *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 22, 2011.
- [47] H. Luo *et al.*, "Effect of rapid solidification on the site preference of Heusler alloy Mn₂NiSb," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, no. 9, p. 095001, 2009.
- [48] I. Galanakis and E. Şaşıoğlu, "High TC half-metallic fully-compensated ferrimagnetic Heusler compounds," *Applied physics letters*, vol. 99, no. 5, 2011.
- [49] X. Dai, G. Liu, G. H. Fecher, C. Felser, Y. Li, and H. Liu, "New quaternary half metallic material CoFeMnSi," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 7, 2009.
- [50] I. Galanakis, E. Şaşıoğlu, S. Blügel, and K. Özdoğan, "Voids-driven breakdown of the local-symmetry and Slater-Pauling rule in half-metallic Heusler compounds," *Physical Review B*, vol. 90, no. 6, p. 064408, 2014.
- [51] M. Ziese, "Spin transport in semiconductors," in *Spin Electronics*: Springer, 2001, pp. 396-415.
- [52] C. Chappert, A. Fert, and F. N. Van Dau, "The emergence of spin electronics in data storage," *Nature materials*, vol. 6, no. 11, pp. 813-823, 2007.
- [53] N. Mott, "A discussion of the transition metals on the basis of quantum mechanics," *Proceedings of the Physical Society*, vol. 47, no. 4, p. 571, 1935.

- [54] J. Brooks and J. Williams, "Magnetic Hyperfine Interactions in the Ferromagnetic Heusler-Type Alloy Co_2TiSn Studied by Means of the Mössbauer Effect in ^{119}Sn ," *physica status solidi (a)*, vol. 32, no. 2, pp. 413-417, 1975.
- [55] P. Webster, "Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 32, no. 6, pp. 1221-1231, 1971.
- [56] C. M. Fang, G. De Wijs, and R. De Groot, "Spin-polarization in half-metals," *Journal of Applied Physics*, vol. 91, no. 10, pp. 8340-8344, 2002.
- [57] X. L. Wang, "Proposal for a new class of materials: spin gapless semiconductors," *Physical review letters*, vol. 100, no. 15, p. 156404, 2008.
- [58] S. Skaftouros, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, and I. Galanakis, "Generalized Slater-Pauling rule for the inverse Heusler compounds," *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 87, no. 2, p. 024420, 2013.
- [59] K. Inomata *et al.*, "Highly spin-polarized materials and devices for spintronics," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 9, no. 1, p. 014101, 2008.
- [60] G. Gao and K.-L. Yao, "Antiferromagnetic half-metals, gapless half-metals, and spin gapless semiconductors: The D03-type Heusler alloys," *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 23, 2013.
- [61] G. Xu *et al.*, "Magneto-transport properties of oriented Mn_2CoAl films sputtered on thermally oxidized Si substrates," *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 24, 2014.
- [62] M. E. Jamer, B. A. Assaf, T. Devakul, and D. Heiman, "Magnetic and transport properties of Mn_2CoAl oriented films," *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 14, 2013.
- [63] L. Bainsla *et al.*, "Spin gapless semiconducting behavior in equiatomic quaternary CoFeMnSi Heusler alloy," *Physical Review B*, vol. 91, no. 10, p. 104408, 2015.
- [64] T. Yang, J. Cao, R. Khenata, Z. Cheng, M. Kuang, and X. Wang, "Strain effect for the newly discovered spin-gapless diamond-like quaternary-type semiconductor $\text{CuMn}_2\text{InSe}_4$," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 793, pp. 302-313, 2019.
- [65] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, and P. Blaha, "Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation," *Physical review letters*, vol. 82, no. 12, p. 2544, 1999.
- [66] A. D. Becke and M. R. Roussel, "Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model," *Physical Review A*, vol. 39, no. 8, p. 3761, 1989.
- [67] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [68] P. A. M. Dirac, "Quantum mechanics of many-electron systems," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 123, no. 792, pp. 714-733, 1929.
- [69] A. Ayoola, E. Oyeniyi, and O. AkinOjo, "Formulation of a New Exchange-Correlation Potential for Better Band Gaps in Density Functional Theory."
- [70] D. R. Hartree, "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*, 1928, vol. 24, no. 1: Cambridge university press, pp. 89-110.
- [71] V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, no. 1, pp. 126-148, 1930.
- [72] V. Fock, "„Selfconsistent field “mit Austausch für Natrium," *Zeitschrift für Physik*, vol. 62, no. 11, pp. 795-805, 1930.

- [73] C. Frayret, "Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes," Université de Bordeaux I, 2004.
- [74] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.
- [75] L. KHABER, "Caractérisation de la transition de phase cubique-quadratique sous haute pression et son effet sur les propriétés électroniques et optiques de SrTiO₃," 2015.
- [76] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Physical review letters*, vol. 45, no. 7, p. 566, 1980.
- [77] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis," *Canadian Journal of physics*, vol. 58, no. 8, pp. 1200-1211, 1980.
- [78] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Physical review B*, vol. 23, no. 10, p. 5048, 1981.
- [79] J. White and D. Bird, "Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in Car-Parrinello total-energy calculations," *Physical Review B*, vol. 50, no. 7, p. 4954, 1994.
- [80] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, "wien2k," *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, vol. 60, no. 1, pp. 155-169, 2001.
- [81] J. C. Slater, "Wave functions in a periodic potential," *Physical Review*, vol. 51, no. 10, p. 846, 1937.
- [82] H. L. Skriver, *The LMTO method: muffin-tin orbitals and electronic structure*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [83] M. Petersen, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha, and K. Schwarz, "Improving the efficiency of FP-LAPW calculations," *Computer Physics Communications*, vol. 126, no. 3, pp. 294-309, 2000.
- [84] S. Zerroug, "Propriétés mécaniques optiques et électroniques des semi conducteurs II-X (X= S, Se et Te)," 2018.
- [85] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kuasnicke, and J. Luitz, "Introduction to WIEN2K," *An Augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties (Vienna university of technology, Vienna, Austria, 2001)*, 2001.
- [86] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, "Charge distribution and electric-field gradients in YBa₂Cu₃O_{7-x}," *Physical Review B*, vol. 42, no. 4, p. 2051, 1990.
- [87] B. Winkler, P. Blaha, and K. Schwarz, "Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite," *American Mineralogist*, vol. 81, no. 5-6, pp. 545-549, 1996.
- [88] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, "Frustrated H-induced instability of Mo (110)," *Physical review letters*, vol. 74, no. 8, p. 1387, 1995.
- [89] X.-G. Wang *et al.*, "The hematite (α -Fe₂O₃)(0001) surface: Evidence for domains of distinct chemistry," *Physical Review Letters*, vol. 81, no. 5, p. 1038, 1998.
- [90] P. Dufek, P. Blaha, and K. Schwarz, "Determination of the nuclear quadrupole moment of ⁵⁷Fe," *Physical review letters*, vol. 75, no. 19, p. 3545, 1995.
- [91] D. Shaughnessy, G. Evans, and M. Darby, "An improved LAPW method for the calculation of self-consistent electronic band structures," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 17, no. 8, p. 1671, 1987.

- [92] X. Wang, Z. Cheng, J. Wang, X.-L. Wang, and G. Liu, "Recent advances in the Heusler based spin-gapless semiconductors," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 4, no. 30, pp. 7176-7192, 2016.
- [93] N. Tezuka and Y. Saito, "Spin injection, transport, and detection in a lateral spin transport devices with $\text{Co}_2\text{FeAlO}_{0.5}\text{Si}_{0.5}/\text{n-GaAs}$, $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{MgO}/\text{n-Si}$, and $\text{CoFe}/\text{MgO}/\text{n-Si}$ junctions," *Materials Transactions*, vol. 57, no. 6, pp. 767-772, 2016.
- [94] D. Rani, L. Bainsla, A. Alam, and K. Suresh, "Spin-gapless semiconductors: Fundamental and applied aspects," *Journal of Applied Physics*, vol. 128, no. 22, 2020.
- [95] X. Wang, Z. Cheng, G. Zhang, H. Yuan, H. Chen, and X.-L. Wang, "Spin-gapless semiconductors for future spintronics and electronics," *Physics Reports*, vol. 888, pp. 1-57, 2020.
- [96] T. Yang, Z. Cheng, X. Wang, and X.-L. Wang, "Nodal ring spin gapless semiconductor: New member of spintronic materials," *Journal of Advanced Research*, vol. 28, pp. 43-49, 2021.
- [97] X.-L. Wang, S. X. Dou, and C. Zhang, "Zero-gap materials for future spintronics, electronics and optics," *NPG asia materials*, vol. 2, no. 1, pp. 31-38, 2010.
- [98] A. Khatar *et al.*, "Spin-Gapless Quaternary Heusler Alloys IrCoTiZ ($Z = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Pb}$): Exploring New Opportunities in Spintronics, Optoelectronics, and Thermoelectrics," *Brazilian Journal of Physics*, vol. 55, no. 3, p. 93, 2025.
- [99] Z. Yue, Z. Li, L. Sang, and X. Wang, "Spin-gapless semiconductors," *Small*, vol. 16, no. 31, p. 1905155, 2020.
- [100] J. Wang and D. Wang, "Two-dimensional spin-gapless semiconductors: A mini-review," *Frontiers in Chemistry*, vol. 10, p. 996344, 2022.
- [101] G. Ding, J. Wang, H. Chen, X. Zhang, and X. Wang, "Investigation of nodal line spin-gapless semiconductors using first-principles calculations," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 10, no. 17, pp. 6530-6545, 2022.
- [102] J. Han, Y. Feng, K. Yao, and G. Gao, "Spin transport properties based on spin gapless semiconductor CoFeMnSi ," *Applied Physics Letters*, vol. 111, no. 13, 2017.
- [103] Q. Gao, I. Opahle, and H. Zhang, "High-throughput screening for spin-gapless semiconductors in quaternary Heusler compounds," *Physical Review Materials*, vol. 3, no. 2, p. 024410, 2019.
- [104] B. Gurunani and D. C. Gupta, "Probing the thermoelectric and optical performance of half-Heusler PtZrX ($X = \text{Si}, \text{Ge}$) semiconductors: a first principles investigation," *Materials Advances*, vol. 5, no. 23, pp. 9340-9358, 2024.
- [105] H. Cai, Y. Wang, L. A. D. B. Naviner, and W. Zhao, "Robust ultra-low power non-volatile logic-in-memory circuits in FD-SOI technology," *IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Regular Papers*, vol. 64, no. 4, pp. 847-857, 2016.
- [106] A. Hirohata *et al.*, "Review on spintronics: Principles and device applications," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 509, p. 166711, 2020.
- [107] S. Gupta, "Chapter 329 - Exotic rare earth-based materials for emerging spintronic technology," in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 63, J.-C. G. Bünzli and S. M. Kauzlarich Eds.: Elsevier, 2023, pp. 99-140.
- [108] B. Lv, T. Qian, and H. Ding, "Angle-resolved photoemission spectroscopy and its application to topological materials," *Nature Reviews Physics*, vol. 1, no. 10, pp. 609-626, 2019.

- [109] T. Okuda and A. Kimura, "Spin-and angle-resolved photoemission of strongly spin-orbit coupled systems," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 82, no. 2, p. 021002, 2013.
- [110] J.-M. Parent, R. Côté, and I. Garate, "Magneto-optical Kerr effect and signature of the chiral anomaly in a Weyl semimetal in magnetic field," *Physical Review B*, vol. 102, no. 24, p. 245126, 2020.
- [111] T. Lan, B. Ding, and B. Liu, "Magneto-optic effect of two-dimensional materials and related applications," *Nano Select*, vol. 1, no. 3, pp. 298-310, 2020.
- [112] A. Maiti, S. Khatun, and A. J. Pal, "Rashba band splitting in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: An insight from spin-polarized scanning tunneling spectroscopy," *Nano Letters*, vol. 20, no. 1, pp. 292-299, 2019.
- [113] B. Gurunani and D. C. Gupta, "Exploring the electronic structure, mechanical behaviour, thermal and high-temperature thermoelectric response of CoZrSi and CoZrGe Heusler alloys," *Scientific Reports*, vol. 13, no. 1, p. 22834, 2023.
- [114] B. Gurunani, S. Ghosh, and D. C. Gupta, "Comprehensive investigation of half Heusler alloy: Unveiling structural, electronic, magnetic, mechanical, thermodynamic, and transport properties," *Intermetallics*, vol. 170, p. 108311, 2024.
- [115] M. L. Belkhir, A. Gueddouh, F. Faid, and M. E. Sarhani, "An Ab-initio study on spin gapless semiconducting in novel quaternary heusler alloys RhCoVZ ($Z = \text{Al, Ga, and In}$): Insights into stability, electronic, magnetic, thermoelectric, and optical properties," *Materials Today Communications*, vol. 38, p. 107827, 2024.
- [116] Q. Yang *et al.*, "Strain robust spin gapless semiconductors/half-metals in transition metal embedded MoSe_2 monolayer," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 32, no. 36, p. 365305, 2020.
- [117] Y. Venkateswara, D. Rani, K. Suresh, and A. Alam, "Half-metallic ferromagnetism and Ru-induced localization in quaternary Heusler alloy CoRuMnSi ," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 502, p. 166536, 2020.
- [118] T. Sarfo and A. Hirohata, "Spin-Gapless Semiconducting Properties in a Polycrystalline CoCrFeAl Heusler-Alloy Film," in *2023 IEEE International Magnetic Conference-Short Papers (INTERMAG Short Papers)*, 2023: IEEE, pp. 1-2.
- [119] B. Gurunani and D. C. Gupta, "Exploring the multifaceted properties: structural, electronic, magnetic, mechanical, thermodynamic, transport, and optical characteristics of rhodium-based half-Heusler alloys," *Journal of Materials Science*, vol. 59, no. 27, pp. 12502-12525, 2024.
- [120] B. Gurunani and D. C. Gupta, "Unravelling optoelectronic and transport properties in RuZrX ($X = \text{Si, Ge}$) alloys: insights from DFT," *Advanced Theory and Simulations*, vol. 8, no. 1, p. 2400621, 2025.
- [121] B. Gurunani and D. C. Gupta, "A holistic approach to understanding structural, magneto-electronic, thermoelectric, and thermodynamic properties of RhMnZ ($Z = \text{Si, Ge}$) half Heusler alloys," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 26, no. 48, pp. 30002-30017, 2024.
- [122] B. Shabbir *et al.*, "Long range intrinsic ferromagnetism in two dimensional materials and dissipationless future technologies," *Applied Physics Reviews*, vol. 5, no. 4, 2018.
- [123] W. Jin, G. Zhang, H. Wu, L. Yang, W. Zhang, and H. Chang, "Development of intrinsic room-temperature 2d ferromagnetic crystals for 2d spintronics," *Chinese Physics Letters*, vol. 40, no. 5, p. 057301, 2023.

- [124] B. Gurunani and D. C. Gupta, "Half-metallicity and thermoelectric performance: A multifaceted investigation of Zr-based half-Heusler alloys," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 311, p. 117783, 2025.
- [125] X. Wang, T. Li, Z. Cheng, X.-L. Wang, and H. Chen, "Recent advances in Dirac spin-gapless semiconductors," *Applied Physics Reviews*, vol. 5, no. 4, 2018.
- [126] H. Saib, S. Dergal, H. Rached, and M. Dergal, "Spin gapless semiconductor behavior in d⁰-d Half-Heusler CrSbSr: potential candidate for spintronic application," in *Spin*, 2020, vol. 10, no. 04: World Scientific, p. 2050025.
- [127] W. Feng *et al.*, "Spin gapless semiconductor like Ti₂MnAl film as a new candidate for spintronics application," *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, vol. 9, no. 11, pp. 641-645, 2015.
- [128] Y. Zhang, Z. Liu, E. Liu, G. Liu, X. Ma, and G. Wu, "Towards fully compensated ferrimagnetic spin gapless semiconductors for spintronic applications," *Europhysics Letters*, vol. 111, no. 3, p. 37009, 2015.
- [129] B. Gurunani and D. C. Gupta, "Unveiling half-metallic, thermoelectric and optoelectronic behavior of the new heusler alloy RbCrZ (Z= Si, Ge): a DFT perspective," *Physica Scripta*, vol. 99, no. 11, p. 115542, 2024.
- [130] V. Marchenkov and V. Y. Irkhin, "Half-metallic ferromagnets, spin gapless semiconductors, and topological semimetals based on Heusler alloys: Theory and experiment," *Physics of Metals and Metallography*, vol. 122, no. 12, pp. 1133-1157, 2021.
- [131] Y. Jin, *Novel Half-Metallic and Spin-Gapless Heusler Compounds*. The University of Nebraska-Lincoln, 2017.
- [132] N. Maji and T. K. Nath, "Demonstration of reconfigurable magnetic tunnel diode and giant tunnel magnetoresistance in magnetic tunnel junctions made with spin gapless semiconductor and half-metallic Heusler alloy," *Applied Physics Letters*, vol. 120, no. 7, 2022.
- [133] X. Li and J. Yang, "First-principles design of spintronics materials," *National Science Review*, vol. 3, no. 3, pp. 365-381, 2016.
- [134] W. Liu and Y. Xu, "Magnetic two-dimensional systems," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 20, no. 6, pp. 388-395, 2016.
- [135] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. Trickey, "Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems," *Computer physics communications*, vol. 59, no. 2, pp. 399-415, 1990.
- [136] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical review letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
- [137] F. Tran and P. Blaha, "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential," *Physical review letters*, vol. 102, no. 22, p. 226401, 2009.
- [138] A. Bahnes, A. Boukortt, H. Abbassa, D. Aimouch, R. Hayn, and A. Zaoui, "Half-metallic ferromagnets behavior of a new quaternary Heusler alloys CoFeCrZ (Z= P, As and Sb): Ab-initio study," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 731, pp. 1208-1213, 2018.
- [139] Y. Li *et al.*, "First-principles study on electronic structure, magnetism and half-metallicity of the NbCoCrAl and NbRhCrAl compounds," *Results in physics*, vol. 7, pp. 2248-2254, 2017.
- [140] J. Ma *et al.*, "New half-metallic materials: FeRuCrP and FeRhCrP quaternary Heusler compounds," *Materials*, vol. 10, no. 12, p. 1367, 2017.

- [141] F. D. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 30, no. 9, pp. 244-247, 1944.
- [142] M. Houari *et al.*, "Investigating the physical and optoelectronic characteristics of Co₂ZrZ compounds: findings from computational analysis and thermoelectric evaluation," *Journal of molecular modeling*, vol. 30, no. 4, p. 110, 2024.
- [143] M. Houari *et al.*, "Optoelectronic properties of germanium iodide perovskites AGeI₃ (A= K, Rb and Cs): first principles investigations," *Optical and Quantum Electronics*, vol. 51, no. 7, p. 234, 2019.
- [144] Q. Gao, H.-H. Xie, L. Li, G. Lei, J.-B. Deng, and X.-R. Hu, "First-principle study on some new spin-gapless semiconductors: The Zr-based quaternary Heusler alloys," *Superlattices and Microstructures*, vol. 85, pp. 536-542, 2015.
- [145] A. Akham *et al.*, "First-principles investigation of spin characteristics and thermoelectric properties in Ba₂SmMoO₆ and Ba₂EuMoO₆ double perovskites," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 695, p. 416536, 2024.
- [146] M. H. Cherif *et al.*, "Innovative double perovskite: unveiling the dynamical stability, optoelectronic, magnetic and transport properties of Ba₂CrWO₆ for thermoelectric and optical applications," *Optical and Quantum Electronics*, vol. 56, no. 9, p. 1532, 2024.
- [147] X. Wang *et al.*, "Rare earth-based quaternary Heusler compounds MCoVZ (M= Lu, Y; Z= Si, Ge) with tunable band characteristics for potential spintronic applications," *IUCrJ*, vol. 4, no. 6, pp. 758-768, 2017.
- [148] T. Lantri *et al.*, "Ab initio exploration of A₂AlAgCl₆ (A= Rb, Cs): unveiling potentials for UV optoelectronic applications," *Journal of Molecular Modeling*, vol. 30, no. 6, p. 195, 2024.
- [149] A. Togo, "First-principles phonon calculations with phonopy and phono3py," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 92, no. 1, p. 012001, 2023.
- [150] L. Suktel and S. M. Saini, "Electron structure and phonon dynamics of LiNbRhAl quaternary Heusler compound," in *Journal of Physics: Conference Series*, 2023, vol. 2576, no. 1: IOP Publishing, p. 012008.
- [151] M. Sajjad, Q. Mahmood, N. Singh, and J. A. Larsson, "Ultralow lattice thermal conductivity in double perovskite Cs₂PtI₆: a promising thermoelectric material," *ACS applied energy Materials*, vol. 3, no. 11, pp. 11293-11299, 2020.