Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences exactes
Département de sciences de la matière

MÉMOIRE DE MASTER

Filière : Chimie
Spécialité : Chimie des Matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
Houfaf Abdelghani

Le : 02-06-2025

Etude par DFT-mBJ des propriétés structurales, mécaniques, magnétiques et électroniques d'un alliage half-Heusler XYZ

Jury :

Mr.	Faiçal DJANI	Professeur	Université de Biskra	Président
Mr.	Abdelhakim CHADLI	Maitre de conférences A	Université de Biskra	Rapporteur
Mr.	Rachid MAKHLOUFI	Maitre de conférences A	Université de Biskra	Examinateur

Année universitaire : 2024/2025

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

- À ma chère mère et à mon cher père, que Dieu ait pitié de lui
- A mes sœurs et frères Naceur, Kamal, Mouhmed et Adel.
- À toute la famille Houfaf
- À tous mes enseignants
- À tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

- Merci infiniment.

Remerciements

Je remercie en premier lieu **ALLAH** le tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur **Dr. Abdelhakim Chadli,** Professeur à L'Université de l'Université Mohamed Khider-Biskra, Pour avoir dirigé ce travail et pour la patience et la confiance qu'il m'a témoigné. Je tiens également à le remercier pour sa grande disponibilité, pour son suivi permanent, et ses nombreux conseils durant la rédaction de ma mémoire.

Je remercie vivement les membres de jury, le professeur **Faiçal Djani** et le docteur **Rachid Makhloufi** d'avoir accepté d'évaluer mon travail, je leurs présente toutes mes gratitudes et mes profonds respects.

Je tiens à remercier également l'ensemble des enseignants de département de sciences de la matière à l'université de Biskra pour leur encadrement tout au long de mes cinq années de formation.

Enfin, j'exprime ma profonde gratitude et ma sincère reconnaissance à tous les membres du laboratoire de recherche **LARHYSS** de l'université de Biskra, où ce travail a été réalisé, et tout particulièrement à la doctorante **Hind Kerbiche**, qui m'a apporté tout son soutien et ses encouragements tout au long de la réalisation de ce travail de recherche.

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale……..1

Chapitre I : Généralités Sur les alliages Heusler

I.1. Introduction……3

I.2. Nomenclature des alliages Heusler ……3

I.2.1. Alliages half-Heusler……...3

I.2.2. Les alliages Heusler ……4

I.2.2.1. Les alliages ternaires……..…4

I.2.2.2. Les alliages quaternaires……..…..5

I.3. Structure cristalline……..…….5

I.3.1 Half-Heusler……...……5

I.3.2 Full-Heusler……..…7

I.3.3. Composés Heusler quaternaires……..…..7

I.3.4. Composés Full Heusler inverse……....8

I.4. Les propriétés des composés Heusler……...……..…10

I.4.1. La théorie des bandes……..10

I.4.2. Comportement magnétique des alliages d'Heuslers……13

I.5. Ferromagnétisme demi-métallique……...…14

I.6.La règle Slater-Pauling ……....15

I.7.Spintronique……17

I.8. Applications ……...18

Références……20

Chapitre II : Méthode de calcul

I. Introduction……...22

II. Fondements de la chimie quantique…….…….……22

II.1. Equation de Schrödinger……..…….22

II.2. Approximations de bases……23

II.2.1. L'approximation Born-Oppenheimer……....23

II. 2.2. L'approximation LCAO……...……..24

III. Méthodes de calculs

- Méthodes *ab-initio* …….24

III.1. La méthode de Hartree-Fock……..……..25

III.2. Les Méthodes Post-Hartree-Fock……...……..26

III.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité……..26

II.3.1. Principe de la méthode DFT …….…….26

III.3.1. Fondements théoriques de la DFT…….27

a. La densité électronique ……..…..27

b. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn……27

C. Méthode de Kohn-Sham……..…….29

D. Approximations d'échange -corrélation dans la DFT……..29

1. Approximation de la densité locale (LDA)……30

2. Approximation du gradient généralisé (GGA)……..….30

3. Potentiel de Becke et Johnson modifié mbj……...31

4.La méthode des ondes planes augmentées (APW) ……..….32

5. Principe de la méthode LAPW ……..34

6. Le code WIEN2k……..…….35

Références…….……37

Chapitre III : Etude structurale, mécanique, magnétique et électronique de l'alliage Half-Heusler NiMnAs

III.1. Introduction……..…38

III.2 Détails de calcul…….……...38

III. 3. Propriétés structurales ……39

III.4. Propriétés électroniques de NiMnAs ……..…41

a. La structure de bande……..…42

b. Densité d'états électroniques DOS……...……... 44

c. La densité électronique ……48

II.5. Propriétés magnétiques de NiMnAs……..49

III.6. Propriétés élastiques de NiMnAs…….50

Références ……53

Conclusion…….…….……54

Liste des figures

Fig.I.1. Tableau périodique des éléments. La multitude de matériaux Heusler peut être formée par la combinaison de différents éléments selon la palette de couleurs……..…4

Fig.I.2. La structure Rock Salt (a), la structure zinc blende (b) et leurs relations avec la Structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d)……..…..5

Fig.I .3. Représentation schématique de la structure C1b……..……6

Fig. I.4. Les structures cristallines de l'alliage semi-Heusler TaIrSn avec le prototype MgAgAs dans les trois arrangements atomiques possibles, pour la structure de type C1b avec le groupe d'espace F$\bar{4}$3m (N° 216)……..…6

Fig. I.5. Structure de type CsCl (a), une structure Heusler (b) décalée de (1/4, 1/4, 1/4) par rapport à la cellule standard pour rendre la superstructure de CsCl visible……..…..7

Fig I. 6. Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles des Composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3……....8

Fig I. 7. Comparaison entre la structure cristalline Heusler classique et inverse (les atomes X occupent les positions noires, les atomes Y occupent les positions vertes et les atomes Z occupent les positions rouges)……..……..9

Fig I.8. Structure inverse et régulière des composés Heusler à base de Mn2…….....9

Fig I.9 : structure quaternaire LiMgPdSn……..…..10

Fig 1.10. Évolution en fonction de l'énergie de la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie……..…..10

Fig 1.11. Structure de bandes d'énergie (a). Bandes d'énergie pour des isolants (b), des semi-conducteurs et des métaux……11

Fig. 1.12. Structure de bande du NiMnSb. (a) Réseau d'épandage majoritaire et (b) réseau d'épandage minoritaire. Le niveau de Fermi est à 0……..……12

Fig. I. 13. Densité d'états de l'alliage demi-Heusler NiMnSb……..…12

Fig. I.14. Illustration schématique du gap de l'alliage NiMnSb……...13

Fig I.15. (a) Alliages semi-Heusler de type XYZ, seulement un sous réseau magnétique puisque seulement les atomes sur les emplacements octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) Les alliages Heusler de X_2YZ, nous avons deux sous réseaux magnétiques où nous pouvons trouver un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique……14

Fig I.16. Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un ferromagnétique, (d) un ferromagnétique demi-métallique, et (e) un ferrimagnétique demi-métallique……..15

Fig I.17. Moments de spin global calculés pour tous les alliages semi-Heusler étudiés……17

Fig. II.1. Partition de l'espace selon la méthode APW (I : Zone « Muffin-Tin », II : zone Interstitielle……...33

Fig. III. 1 La variation de l'énergie en fonction du volume en utilisant la méthode FP-LAPW (a) GGA-WC et (b) GGA-PBE…….....41

Fig. III. 2. La structure optimisée…….41

Fig. III. 3. Zone de Brillouin du réseau CFC. Path: Γ-X-W-K-Γ-L-U-W-L-K-U-X…….….42

Fig. III.4. Structures de bande calculées de NiMnAs en utilisant PBE-mBJ. …….…..43

Fig.III. 5. Structures de bande calculées de NiMnAs en utilisant WC-mBJ…….….44

Fig. III.6. Densité d'états Totale et Partielle des états de NiMnAs calculée par GGA-PBE pour les spins up et dn……...47

Fig III.7. Densité d'états Totale et Partielle des états de NiMnAs calculée par GGA-WC pour les spins up et dn……...48

Figure III.8. La densité de charge des états de NiMnAs calculée par GGA-WC……49

Liste des tableaux

Tableau I.1. Occupations de sites inéquivalents dans la structure de type C1b……6

Tableau I.2. Positions des atomes pour les Heuslers quaternaires XX'YZ……8

Tableau III.1. Positions occupées pour une structure cubique (C1b) de l'alliage NiMnAs…...38

Tableau III. 2. Paramètre de maille a (Å), le volume V ($Å^3$) et le modules de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' (sans unité) de NiMnAs calculés en utilisant la méthode FP-LAPW (GGA-WC et GGA-PBE)……..40

Tableau III.3. Energies de gap Eg (eV) de NiMnAs calculéees en utilisant la méthodeFP-LAPW (GGA-WC, GGA-PBE et lapproche mBJ)……44

Tableau III .4. Le moment magnétique total et partiel (μB) de NiMnAs……..…50

Tableau III .5. Les constantes élastiquesC_{ij}, module de compression (Bulk Modulus B), module de cisaillement (Shear modulus G), et module de Young (E) (en GPa) de NiMnAs calculés en utilisant la méthode FP-LAPW-GGA-WC……..50

Tableau III. 6. Le coefficient de Poisson (σ), facteur d'anisotropie (A) et le rapport de Paugh (P_g) (sans unité) et la pression de Caushy (Cp) (en GPa) de NiMnAs calculés en utilisant la méthode FP-LAPW-GGA-WC……..52

Liste des abréviations

DFT Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory).

FP-LAPW Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total.
(Full Potential Linearized Augmented Plane Wave).

APW Ondes Planes Augmentées. (Augmented Plane Wave).

GGA Approximation du Gradient Généralisé. (Generalized Gradient Approximation).

mBJ Potentiel de Becke et Johnson modifié (Modified Becke-Johnson).

TB-mBJ Potentiel de Becke et Johnson (Tran-Blaha modifié).

PBE Perdew-Burke-Ernzerhof

WC Wu-Cohen

LCAO Linear Combination of Atomic Orbitals.

LSDA l'approximation de la densité de spin locale.

HF Hartree-Fock.

DOS Densités des Etats (Density Of States).

BC la bande de conduction.

BV la bande de valence.

FM ferromagnétique.

E_F Energie de Fermi.

E_g Bande interdite.

OA Orbitale atomique.

OM Orbital moléculaire.

R_{MT} Rayon de Muffin-tin.

MT Muffin-Tin.

C1b Zinc blende.

TDOS/PDOS Densité d'états totale / partielle.

G Module de cisaillement (Shear modulus) .

E Module de Young (Young Modulus).

ν Coefficient de Poisson (Poisson coefficient).

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

B_0' Dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité.

Introduction Générale

Introduction générale

La science des matériaux est une discipline qui s'intéresse à la conception, au développement et à l'analyse des matériaux, ainsi qu'à la création de nouveaux. Elle fait appel à plusieurs domaines scientifiques, notamment la physique, la chimie et la physico-chimie. L'objectif principal est de comprendre comment les propriétés des matériaux mécaniques, thermiques, électriques, optiques, magnétiques, etc. dépendent de leur structure à différentes échelles.

Grâce aux avancées scientifiques, il est aujourd'hui possible de représenter les matériaux à l'aide de modèles théoriques qui permettent d'interpréter les résultats expérimentaux. Par ailleurs, les simulations numériques jouent un rôle crucial : elles offrent la possibilité de prévoir le comportement des matériaux dans des conditions où les expériences réelles sont difficiles à mettre en œuvre, coûteuses ou même impossibles.

Les techniques de simulation ont été fondamentales pour l'identification de diverses propriétés ; en effet, elles ont apporté une nouvelle perspective à l'étude scientifique de nombreux phénomènes physiques et chimiques. Parmi ces techniques, les approches ab-initio (premiers principes) sont actuellement un élément fondamental important pour le calcul des plusieurs propriétés des systèmes les plus complexes. Parfois, elles peuvent même substituer les expériences onéreuses et impossibles à réaliser en laboratoire ou qui présentent un danger significatif. Ces nouvelles approches de calcul qui utilisent les ordinateurs s'appuient sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Cette entité a accompli de multiples succès dans le secteur de la prédiction des caractéristiques des matériaux, telles que les propriétés structurelles, magnétiques, électroniques, élastiques, optiques et thermoélectriques.

Les composés intermétalliques comprennent une catégorie spécifique appelée alliages Heusler. En 1903, Friedrich Heusler a signalé que le Cu_2MnAl est un matériau ferromagnétique, évitant la réalité que ses composants élémentaires ne possèdent pas cette propriété. Depuis que De Groot et ses collaborateurs ont prédit la demi-métallicité en 1983, l'intérêt scientifique pour les alliages Heusler a été amélioré. Ces matériaux ont commencé à susciter d'importantes recherches aussi bien théoriques qu'expérimentales.

Les alliages Heusler sont l'un des candidats les plus attractifs pour les matériaux ferromagnétiques à propriétés demi-métalliques (DM). Ils sont divisés en deux catégories. La première c'est l'alliage Full-Heusler de composition chimique X_2YZ qui contient quatre atomes formant la base de la cellule unitaire cubique à faces centrées d'origine : deux atomes X, un atome Y, et un atome Z. La deuxième catégorie est celle des alliages demi-Heusler, la forme

chimique de cette série d'alliages est XYZ qui a une structure cristalline C1b. Dans les alliages demi-Heusler 50% des positions tétraédriques sont inoccupées, et dans la structure de Heusler, X est un métal de transition, Z un élément non magnétique des groupes III, IV et V du tableau périodique, et Y un métal de transition magnétique tel que le manganèse.

Le NiMnAs est un matériau de type Half-Heusler qui appartient à la catégorie des alliages ternaires et présente une structure cristalline cubique de type $C1_b$ (groupe d'espace $F\bar{4}3m$). Les alliages semi-conducteurs ou métalliques ternaires comprennent les composés NiMnAs, qui associent le nickel (Ni), le manganèse (Mn) et l'arsenic (As).

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons étudié théoriquement les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques du composé Half-Heusler NiMnAs. Pour cela, nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW), telle qu'implémentée dans le code WIEN2k. Le potentiel d'échange-corrélation a été traité à l'aide de l'approximation du gradient généralisé (GGA), en utilisant deux paramétrisations Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) et Wu–Cohen (WC). Afin d'améliorer la précision des résultats électroniques, notamment pour la structure de bande et la densité d'états, nous avons également appliqué le potentiel modifié de Becke–Johnson (TB-mBJ), proposé par Tran et Blaha.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres. **Le premier chapitre** est consacré à un **rappel bibliographique** Généralités Sur les alliages Heusler, incluant leur classification, leurs propriétés physiques caractéristiques.

Dans le deuxième chapitre, nous exposerons les principes fondamentaux du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), y compris les équations de Kohn-Sham, ainsi que les différentes approximations utilisées pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation. Ces approximations seront appliquées à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW).

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à l'analyse des résultats obtenus pour le composé NiMnAs, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Cette étude a été menée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), telle qu'implémentée dans le code WIEN2k. Ce chapitre aborde successivement l'étude des propriétés structurales du composé, suivie du calcul de ses propriétés électroniques, magnétiques et élastiques, en se basant sur différentes approximations de l'échange-corrélation, notamment GGA (PBE et WC), ainsi que l'approche modifiée de Becke et Johnson (TB-mBJ) pour une meilleure précision des propriétés électroniques.

Chapitre I

Généralités

Sur les alliages Heusler

I.1. Introduction

Depuis la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) par Fert et Grünberg [1], qui exploite le spin de l'électron comme un degré de liberté dans le transport électrique, la communauté scientifique s'intéresse depuis deux décennies aux matériaux possédant une propriété magnétique pour la réalisation de dispositifs spintroniques. Les alliages Heusler [2] présentent des caractéristiques importantes qui en font de bons candidats pour les applications spintroniques, et comptent actuellement plus de 3000 composés. Il n'est pas nécessaire que les composés magnétiques soient constitués d'éléments magnétiques ou qu'ils possèdent des propriétés similaires à ces derniers [3], depuis la découverte initiale du ferromagnétisme dans un alliage ternaire Cu_2MnAl, composé d'éléments non magnétiques (NM), par Heusler en 1903 [4].Ces matériaux ont suscité une attention particulière en raison de leur comportement magnétique ou de leurs propriétés magnétiques multifonctionnelles, comme la magnéto-optique et la spintronique [5].

Les alliages Heusler composés appartiennent au groupe des composés intermétalliques ternaires, et subdivisés en deux sous-groupes selon leur composition stœchiométrique est X_2YZ et XYZ, où X et Y sont des métaux de transition et Z un élément sp du groupe III_A, IV_A ou V_A : les composés demi-Heusler (ou Half-Heusler), de formule chimique XYZ avec une stœchiométrie de type 1 :1 :1. Et les composés Heusler complets (ou Full-Heusler), de formule chimique X_2YZ avec une stœchiométrie de type 2 :1 :1[3]. Les composés Full-Heusler, présentent plusieurs variantes, notamment la structure inverse, dans laquelle l'un des éléments X est remplacé par Y, et les Heusler quaternaires, dans lesquels l'un des éléments X est remplacé par un quatrième élément distinct [6].

I.2. Nomenclature des alliages Heusler

Les différentes combinaisons possibles d'éléments à partir des éléments disponibles sur le tableau périodique qui peuvent former des composés Heusler sont illustrées dans la Figure I.1 [3].

I.2.1. Alliages half-Heusler

Généralement, on peut comprendre les alliages half-Heusler XYZ comme des composés formés de deux composantes : une composante covalente et une composante ionique. Les atomes X et Y présentent une nature cationique spécifique, alors que Z peut être perçu comme l'équivalent anionique [8].

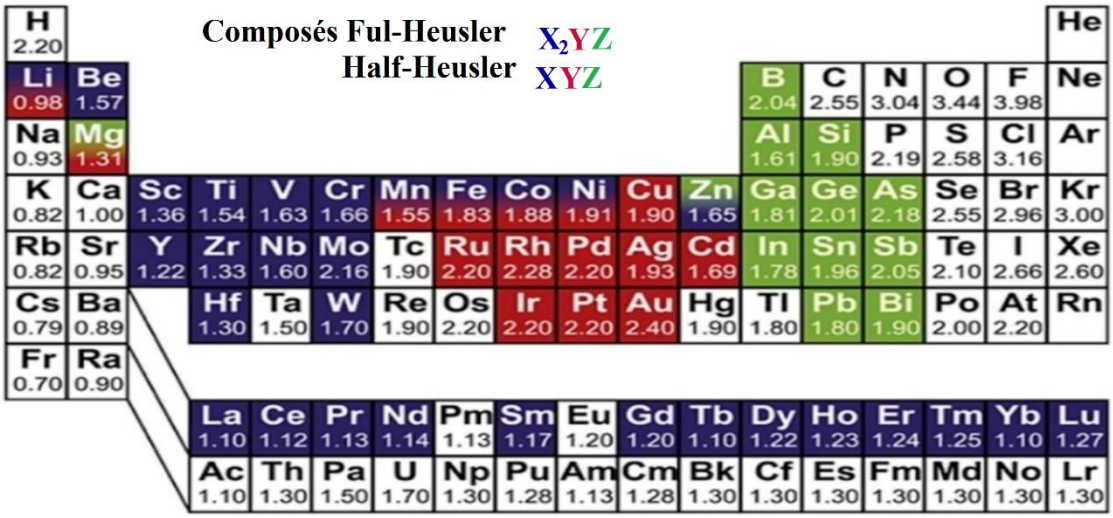

Figure.I.1. Tableau périodique des éléments. La multitude de matériaux Heusler peut être formée par la combinaison de différents éléments selon la palette de couleurs [7].

La nomenclature utilisée dans la littérature est très variable : les éléments peuvent être classés par ordre alphabétique, selon leur électronégativité, ou même de manière aléatoire, ce qui explique la présence des trois permutations possibles. Dans la plus part des cas, les chercheurs adoptent l'ordre basé sur l'électronégativité. L'élément le plus électropositif sera placé au début de la formule. Il peut s'agir d'un élément du groupe principal, d'un métal de transition ou d'un élément des terres rares. L'élément le plus électronégatif sera positionné à la fin de la formule ; il s'agit généralement d'un élément du groupe principal appartenant à la seconde moitié du tableau périodique, comme dans les exemples LiAlSi et ZrNiSn.

Il convient de noter que le choix des positions atomiques pour les éléments X, Y et Z ne peut pas être directement déduit de cette nomenclature. Une attention particulière est donc nécessaire lors de ce choix, car une mauvaise attribution des positions dans les modèles théoriques peut conduire à des résultats erronés [9].

I.2.2. Les alliages Heusler

I.2.2.1. Les alliages ternaires

Les composés de Heusler présentent généralement une structure cristalline cubique avec une stœchiométrie 2 :1 :1 (X_2YZ), où les éléments X et Y sont principalement des métaux de transition [10], et Z est un élément du groupe III_A, IV_A ou V_A du tableau périodique(Figure I.1). Dans certains cas rares, l'élément Y peut être remplacé par un élément des terres rares ou par un métal alcalinoterreux.

Cependant, l'ordre des éléments dans la formule des composés Heusler n'est pas toujours fixe. Il arrive que l'atome présent en double (en première position) soit plus électronégatif,

dans ce cas, l'atome Y devrait être placé au début de la formule alors que l'élément X sera placé au milieu,tandis que l'atome Z du groupe III_A, IV_A ou V_A est situé à la fin. Ces composés ternaires sont alors appelés alliages Heusler inverses, comme dans les exemples Co_2VIn et Co_2TiIn [3].

I.2.2.2. Les alliages quaternaires

Quand l'un des deux atomes X dans la composition X_2YZ (composés Full Heusler) est remplacé par un autre métal de transition X', un composé quaternaire avec la formule XX'YZ et la symétrie $F\bar{4}3m$ (groupe d'espace numéro 216) est se produit. LiMgPdSn est le prototype de cette structure [11]**.**

I.3. Structure cristalline

Il existe deux familles distinctes d'alliages Heusler, l'une avec la composition 01 :01 :01 et l'autre avec la composition de 02 :01 :01[12].

I.3.1 Half-Heusler

Les alliages de la première famille dite half-Heusler ont la formule générale XYZ et cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe d'espace numéro 216, $F\bar{4}3m$, C1b) quipeut-être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau **(**Figure.I.2**)** [12].

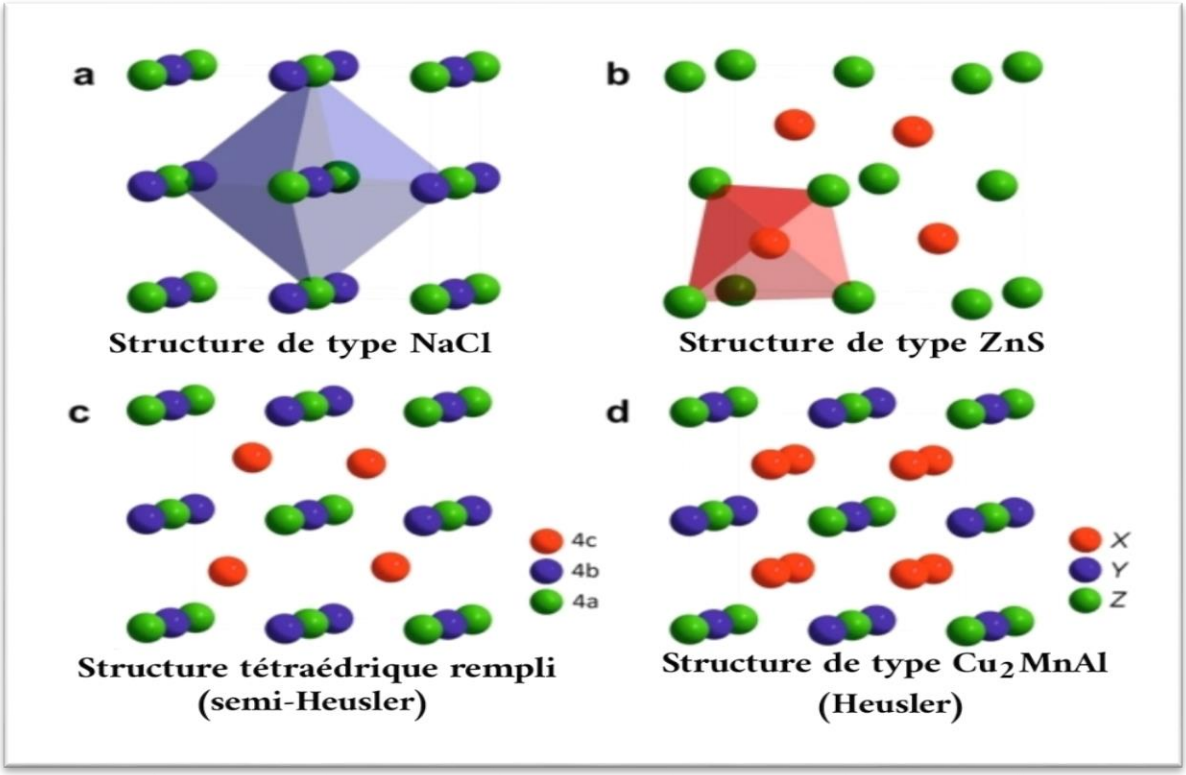

Figure.I.2. La structure Rock Salt (a), la structure zinc blende (b) et leurs relations avec la Structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d) [12].

Ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4) dans la phase chimique en les plus ordonnées (voir la Figure.I.4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure tels que résumés dans le Tableau I.1.**Tableau I.1.**Occupations de sites inéquivalents dans la structure de type C1b [12].

	4a	4b	4c
1er arrangement	X	Y	Z
2^{éme} arrangement	Z	X	Y
3^{éme} arrangement	Y	Z	X

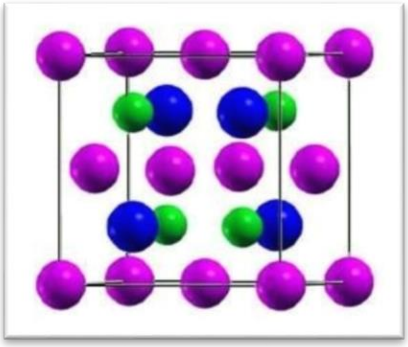

Figure.I .3. Représentation schématique de la structure C1b [13].

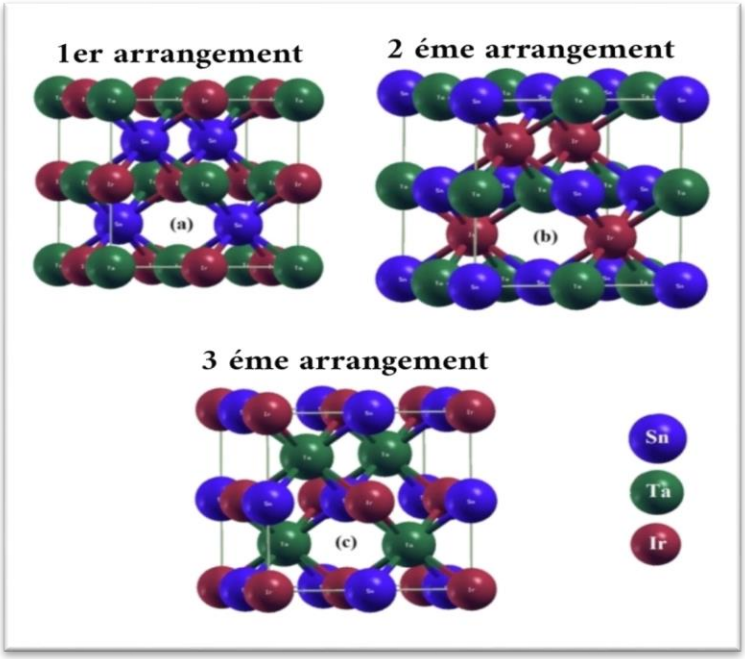

Figure. I.4. Les structures cristallines de l'alliage semi-Heusler TaIrSn avec le prototype MgAgAs dans les trois arrangements atomiques possibles, pour la structure de type C1b avec Le groupe d'espace F$\bar{4}$3m (N° 216) [3].

I.3.2 Full-Heusler

Les alliages Heusler connue souvent full-Heusler dont la formule générale est X_2YZ et d'une stœchiométrie de 2 :1 :1 cristallisent dans la phase cubique avec le groupe d'espace Cubique $Fm\bar{3}m$ (N° 225) comme le prototype Cu_2MnAl noté L21. Les atomes X occupent les positions de wyckoff 8c (1/4, 1/4, 1/4), tandis que les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2), respectivement [3].

La combinaison des deux réseaux cfc de site X conduit à un réseau cubique simple. Les atomes Y et Z occupent alternativement les centres du réseau cubique simple, ce qui donne la superstructure de type CsCl. Cela peut être illustré si on fait déplacer les arêtes de la maille élémentaire de l'alliage Heusler de (1/4, 1/4, 1/4) par rapport à la maille $Fm\bar{3}m$, dans ce cas on peutdire que la combinaison de deux alliages binaires d'une structure CsCl forme un composé Heusler (full-Heusler). La maille Heusler décalée, ainsi que la structure CsCl, sont présentées dans la Figure I.5 [3].

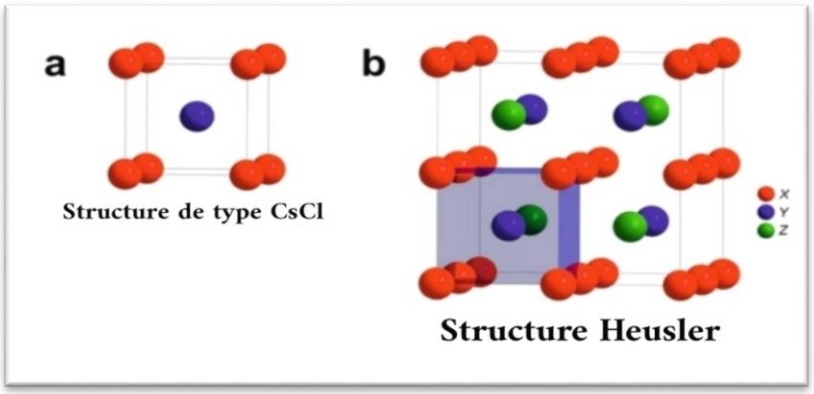

Figure.I.5. Structure de type CsCl (a), une structure Heusler (b) décalée de (1/4, 1/4, 1/4) parrapport à la maille standard pour rendre la superstructure de CsCl visible [9].

I.3.3. Composés Heusler quaternaires

Le dernier ensemble d'alliages Heusler quaternaires, englobant quatre atomes distincts avec un rapport stœchiométrique égal de 1 : 1 : 1 : 1, il est possible de l'obtenir en substituant un des atomes de X dans le composé X_2YZ (qui sont des composés Heusler complets) par une transition dissemblable métal X'. Dans ce contexte, X, X' et Y signifient des métaux de transition, tandis que Z désigne les éléments du groupe principal. Il est à noter que la valence des atomes X' est généralement plus basse que celle des atomes X. Pendant ce temps, Y a une valence nettement inférieure à celle de X et de X'. Les alliages considérés possèdent la structure LiMgPbSb, qui peut être classée dans le groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (No 216) et est indiquée par la formule chimique XX'YZ. Le tableau I.2 illustre les positions atomiques distinctes dans les composés quaternaires de Heusler.

Tableau I.2. Positions des atomes pour les Heusler quaternaires XX'YZ [14].

Eléments	X	X'	Y	Z
Type I	4a (0,0,0)	4c (0.25, 0.25, 0.25)	4b (0.5, 0.5, 0.5)	4d (0.75, 0.75, 0.75)
Type II	4b (0.5, 0.5, 0.5)	4c (0.25, 0.25, 0.25)	4a (0,0,0)	4d (0.75, 0.75, 0.75)
Type III	4a (0,0,0)	4b (0.5, 0.5, 0.5)	4c (0.25, 0.25, 0.25)	4d (0.75, 0.75, 0.75)

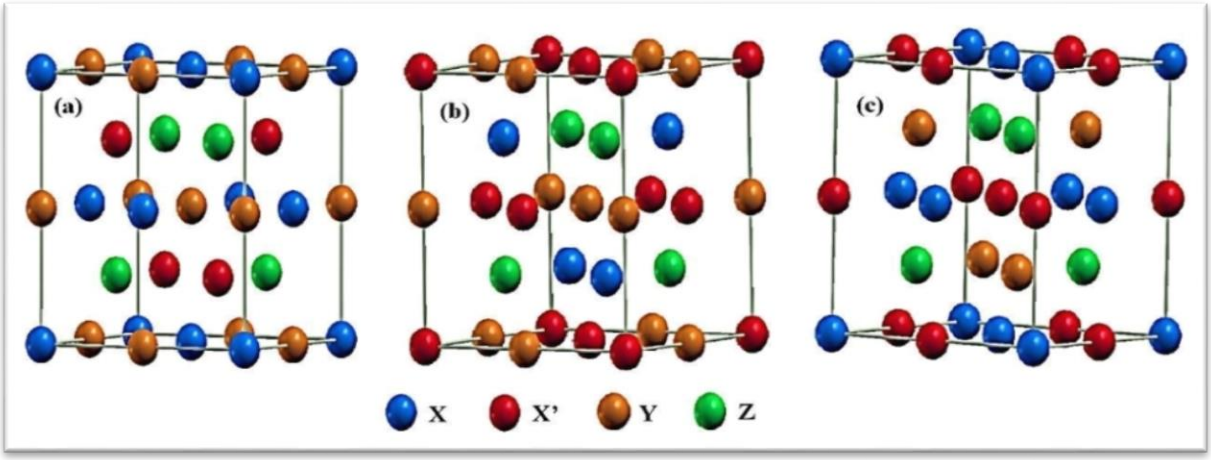

Figure I. 6. Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles des Composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3[15].

I.3.4. Composés Full Heusler inverse

IL est également possible de distinguer ces alliages Heusler inverses des alliages Heusler normaux par la formule (XY) X'Z. Les Heusler invrses sont group d'espace cubique F$\bar{4}$3m (N° 216) avec Hg_2MnAl (type XA) comme prototype, dans tous les cas, l'élément X est plus Électropositif que Y. Par conséquent, X et Z forment une structure Rock Salt pour réaliser une coordination octaédrique pour X. Les atomes X et les atomes Y restants occupent les sites tétraédriques à symétrie d'ordre 4. La structure est encore décrite par quatre sous-réseaux cfc qui s'interpénètrent, mais les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple. Figure I. 7 illustre la différence de structure cristalline entre les alliages Heusler complets et inversés.

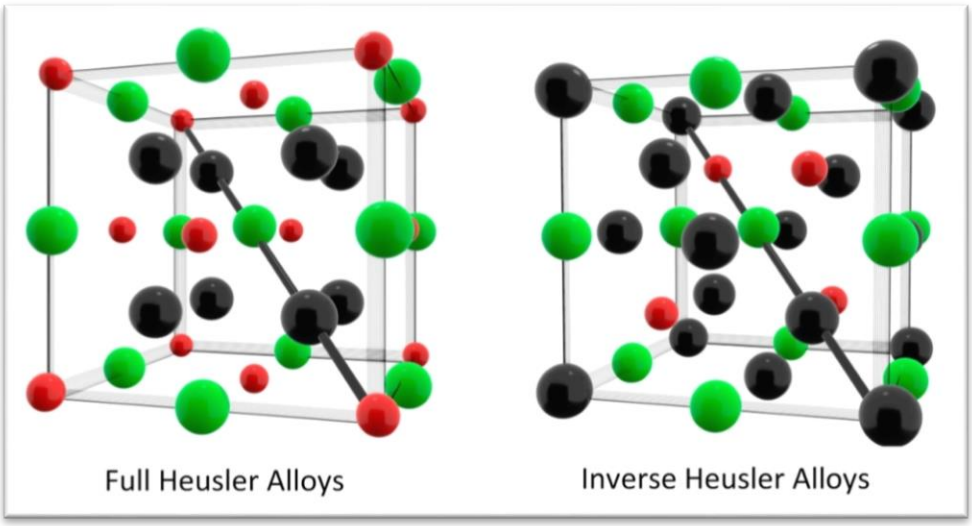

Figure I.7. Comparaison entre la structure cristalline Heusler classique et inverse (les atomes X occupent les positions noires, les atomes Y occupent les positions vertes et les atomes Z occupent les positions rouges) [16].

Idéalement, ils se trouvent aux emplacements 4a (1/2, 1/2, 1/2) et 4d (3/4, 3/4, 3/4), tandis que les atomes Y et Z occupent les positions 4b (1/4, 1/4, 1/4) et 4c (0, 0, 0), respectivement. On observe fréquemment cette structure Heusler inverse pour les matériaux à base de Mn lorsque Z(Y) est supérieur à Z(Mn) [12].

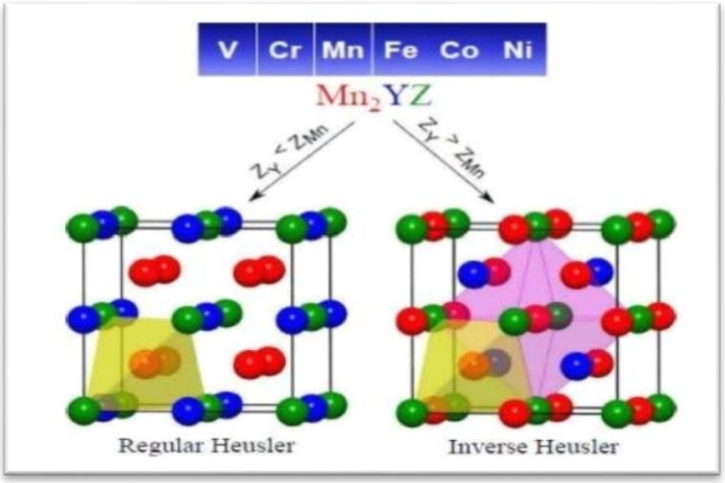

Figure I.8. Structure inverse et régulière des composés Heusler à base de Mn [12].

On peut former deux structures, régulière et inverse, pour les composés Heusler basés sur Mn, selon le numéro atomique de l'élément situé à la position Y [12]. Pour les composés Heusler quaternaires, on note deux éléments distincts, X et X'. Y est positionné sur 4b et Z occupe la place 4c, tandis que X se trouve aux emplacements 4a et 4d. Le prototype LiMgPdSn est présenté par cette structure. La Figure I.8 fournit une représentation de la structure Heusler inversée et de l'alliage Heusler quaternaire [12].

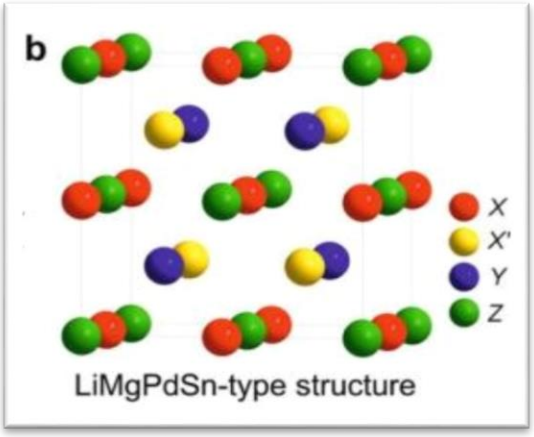

Figure I.9 : structure quaternaire LiMgPdSn [12].

I.4. Les propriétés des composés Heusler

I.4.1. La théorie des bandes

En 1905, Drude et Lorentz ont été les premiers à proposer une théorie décrivant les caractéristiques électriques des matériaux. Ils basent leur théorie sur la notion que les électrons peuvent se déplacer librement dans le volume d'un cristal. Ce modèle utilise la mécanique classique, mais ne correspond pas entièrement aux réalités physiques, notamment en ce qui concerne la température.

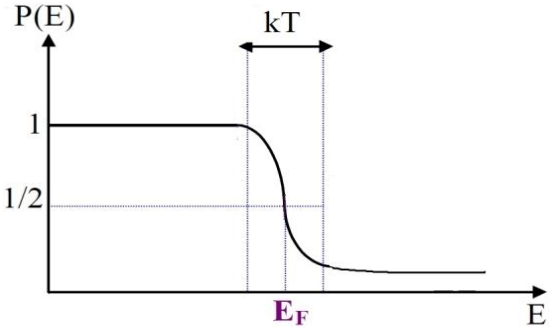

Figure 1.10. Évolution en fonction de l'énergie de la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie.

L'introduction de la mécanique quantique a permis de résoudre ce problème par la suite, grâce à la théorie de Sommerfeld en 1928. Il a évalué que les électrons sont des fermions quisuivent la statistique de Fermi-Dirac. Cela signifie qu'en logique du principe d'exclusion de Pauli, chaque niveau d'énergie est occupé par un unique électron, en débutant par le niveau inférieur. Le niveau le plus haut à 0 K est appelé le niveau de Fermi (EF) (Figure 1.10). Ce modèle a produit des résultats intéressants par rapport au précédent, cependant dans les deux cas, on suppose que les interactions entre les électrons de conduction sont insignifiantes. L'intégration de la structure cristalline aboutit au modèle des bandes, mis en place par Bloch et Brillouin en 1930, qui est applicable à tous les solides. Il utilise deux types de bandes (Figure 1.11) (a) :

- Les bandes autorisées pour les électrons : bande de conduction et bande de valence.
- Interdiction des bandes d'énergie.

La bande de conduction et la bande de valence, séparées par une bande interdite, correspondent à des densités d'états.

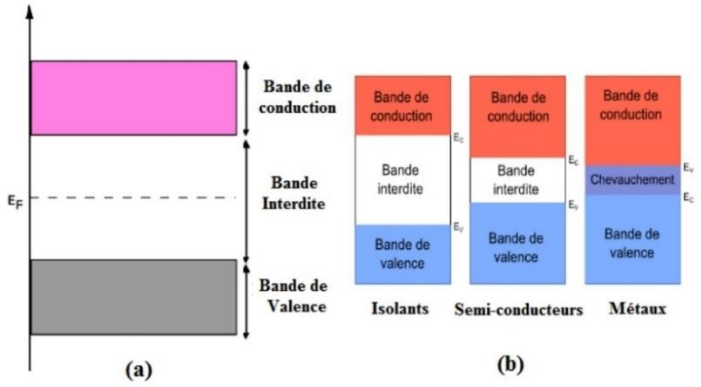

Figure 1.11. Structure de bandes d'énergie(a). Bandes d'énergie pour des isolants (b), des semi-conducteurs et des métaux.

La particularité de ces bandes autorisées réside dans le fait que les électrons peuvent se déplacer librement à travers toute la structure cristalline, créant ainsi des courants de conduction électrique. En fonction du remplissage des bandes, avec la valeur de la bande interdite et le placement de l'énergie de Fermi, on peut rencontrer trois configurations : le métal, l'isolant et le semi-conducteur (Figure 1.11) (b).

Pour un métal, la bande de conduction est partiellement occupée et les électrons contribuent à la transmission électrique. Dans le cas où la bande interdite est large, la bande de conduction est inoccupée et la conduction ne peut pas se produire : c'est ce qui arrive à un isolant. Toutefois, si la bande de conduction est vide, malgré une faible largeur de bande interdite, la conduction peut avoir lieu en raison d'une élévation de la température. On se réfère ici aux

semi-conducteurs. Pour les conducteurs, le niveau de Fermi se trouve dans la bande autorisée. Concernant les isolants et les semi-conducteurs, il se trouve dans la bande interdite [17].
Pour donner une idée sur l'origine du gap dans les alliages demi-Heusler, on prend l'exemple de l'alliage demi-Heusler le plus connu NiMnSb.

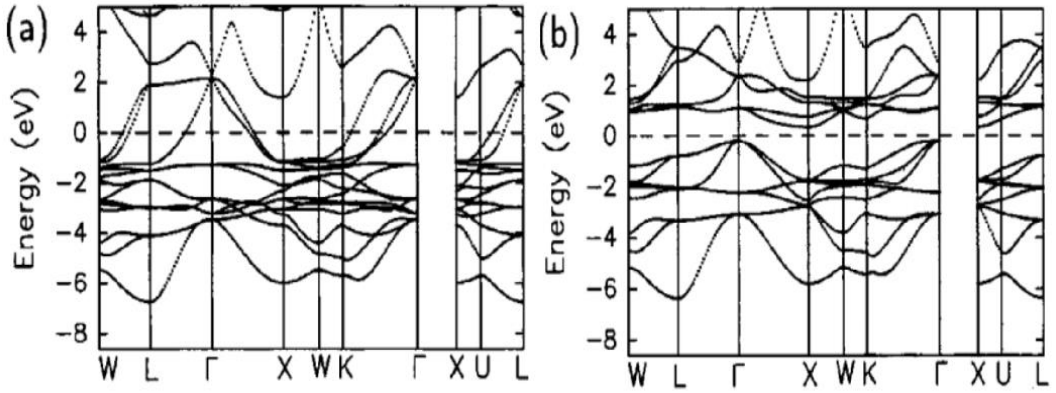

Figure. 1.12. Structure de bande du NiMnSb. (a) Réseau d'épandage majoritaire et (b) réseau d'épandage minoritaire. Le niveau de Fermi est à 0 [18].

Les figures montrent la structure de bande de l'alliage demi-Heusler NiMnAs. Pour les électrons majoritaires (spin up), le niveau de fermi traverse des bandes : le matériau est métallique. (b) Pour les électrons minoritaires (spin dn), il existe un gap autour du niveau de fermi : le matériau est isolant. Cela signifie que NiMnAs est un demi -métal magnétique, conduisant uniquement pour un seul spin, ce qui est important pour les applications en spintronique.

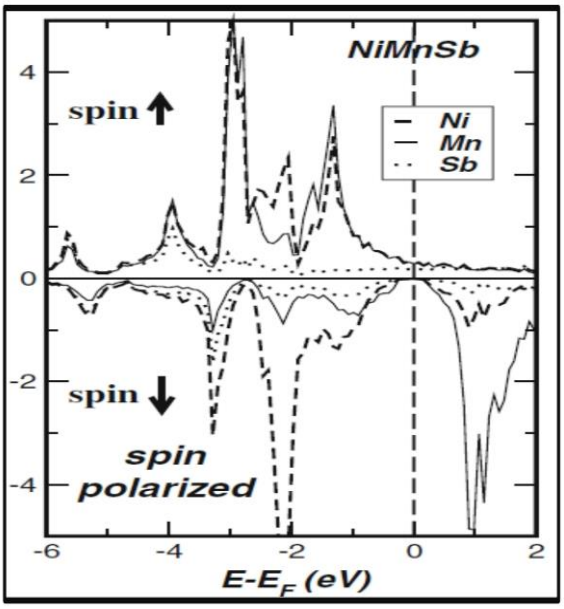

Figure. I.13. Densité d'états de l'alliage demi-Heusler NiMnSb [19].

Dans les alliages demi-Heusler, l'écart est principalement dû à la forte hybridation entre les états d basse énergie du métal de transition à haute valence tel que le Ni et les états d haute énergie du métal de transition à faible valence comme le Mn [19].

Ainsi, l'écart est principalement dû à une hybridation covalente intense entre les états 3-d de basse énergie du métal de transition de haute valence Ni et les états 3-d d'énergie supérieure du métal de valence inférieure Mn. (La Figure. I .13) illustre le processus d'hybridation [20].

Par conséquent, l'interaction du Mn avec les états p de Z divise les états 3d de Mn en un triplet d'états t2g à faible énergie et un doublet d'états eg d'énergie plus élevée. Cette dissociation est partiellement attribuée à la répulsion électrostatique qui varie. Elle trouve son maximum pour les états eg qui pointent directement vers les atomes Z.

Dans la bande des spins dominants, les états 3d du manganèse se déplacent vers les énergies inférieures et constituent une bande 3d partagée avec les états 3d du nickel. En revanche, dans la bande des spins minoritaires, on constate un déplacement des états 3d du manganèse vers des énergies supérieures, les rendant inoccupés.

En effet, une bande interdite à EF se crée, séparant les états d liants occupés des états d antiliants inoccupés, comme illustré dans la Figure I.14 [21].

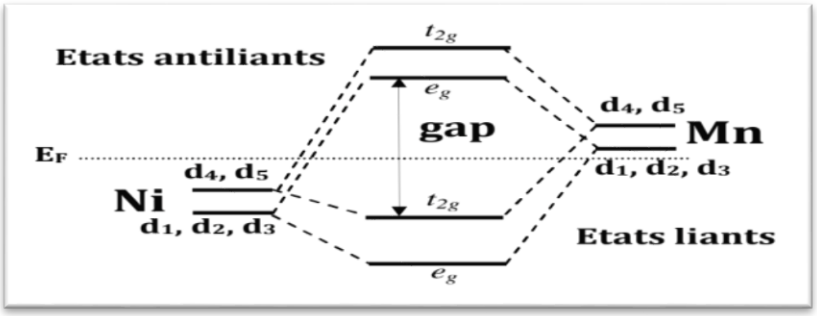

Fig.I.14. Illustration schématique du gap de l'alliage NiMnSb [21].

I.4.2. Comportement magnétique des alliages d'Heusler

En 1903, F. Heusler a constaté que le composé Cu2MnAl devient ferromagnétique, bien que Ses éléments constitutifs ne sont pas ferromagnétiques [22]. En Revanche, la recherche pour ce type de composés à connu une rupture pendant les décennies suivantes jusqu'à les années 1970, une minorité des rapports sur la synthèse de nouveaux Composés Heusler ont été publiés. Les alliages Heusler retrouvent un intérêt scientifique après la découverte du composé MnNiSb par de Groot et al. Et dans Co_2MnSn par Kubler et al. En 1983, où ils ont Montré au sein de ces matériaux la propriété demi-métallique ferromagnétique.

Les matériaux demi-Heusler (XYZ) présentent un sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique atomique. Dans les composés full-Heusler (X_2YZ), la situation est complètement différente à cause de l'existence des deux atomes X qui occupent les sites tétraédriques et qui permettent une interaction magnétique entre ces deux derniers, ainsi la formation d'un second sous-réseau magnétique plus délocalise (Figure I.15). En raison de ces deux sous-réseaux magnétiques différents, les composés Heusler de type X_2YZ montrent toutes sortes de phénomènes et ordres magnétiques, où plusieurs types de magnétisme sont connus, tel que : le ferrimagnétisme, le ferromagnétisme ou l'antiferromagnétisme [23].

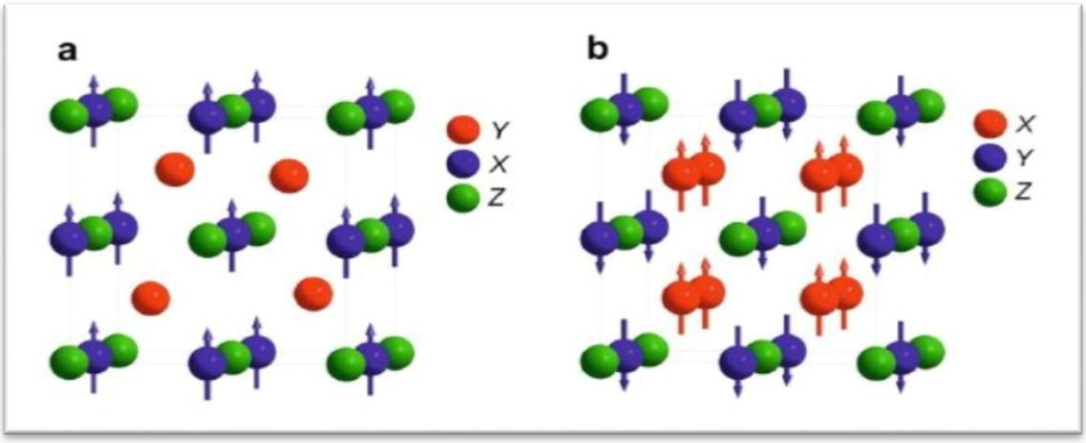

Figure I.15. (a) Alliages semi-Heusler de type XYZ ferromagnétiques, (b) Les alliages Heusler de X_2YZ, ferromagnétiques ou antiferromagnétiques [12].

I.5. Ferromagnétisme demi-métallique

L'examen de la structure électronique de plusieurs composés Heusler, motivé par leurs caractéristiques magnéto-optiques uniques, a abouti à une découverte inédite. En fonction de l'orientation du spin, certains matériaux Heusler manifestent un comportement métallique tout en exhibant des caractéristiques isolantes dans la direction opposée du spin, une propriété désignée comme le ferromagnétisme demi-métallique. Groot et al. Ont élaboré un système de classification qui distingue trois sortes distinctes de ferromagnétisme semi-métallique.

La Figure I.16 illustre schématiquement la densité d'états (DOS) de : (a) un métal présentant une densité d'états au niveau de Fermi, et (b) une illustration avec spin polarisé d'un métal : les deux états sont identiques dans les deux sens de spin et également peuplés, (c) met en évidence le DOS d'un matériau ferromagnétique, où les états majoritaires et minoritaires sont décalés l'un par rapport à l'autre, entraînant une aimantation mesurable. (d) Un demi-métal

ferromagnétique (HMF) qui agit en tant que métal pour une direction de spin et comme isolant pour l'autre direction de spin.

En théorie, la polarisation complète du spin des porteurs de charge dans un HMF n'est réalisable que dans le scénario extrême de température zéro et en l'absence d'interactions spin-orbite. Étant donné que la majorité des composés Heusler ne renferment que des éléments 3d, et donc n'affichent aucun couplage spin-orbite, ils constituent des prétendants idéaux pour manifester le ferromagnétisme semi-métallique.

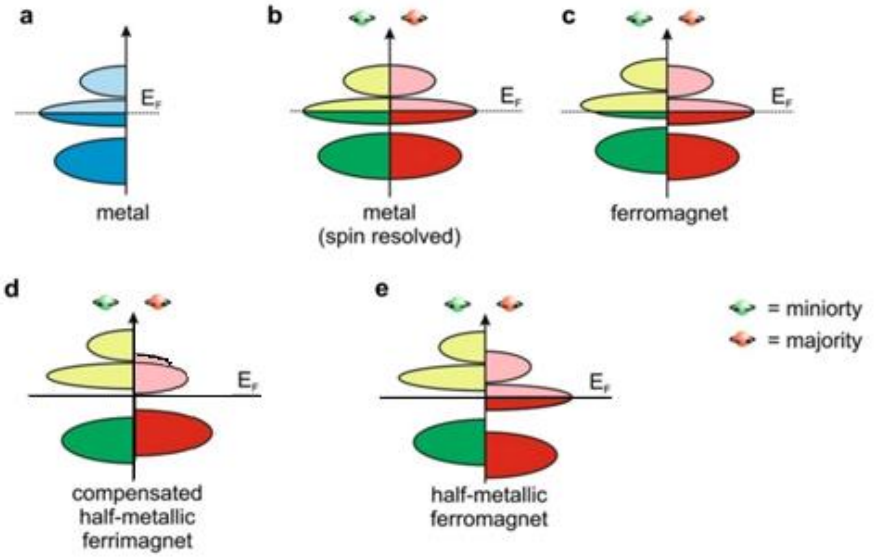

Figure I.16. Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un métal ferromagnétique, (d) un semi-conducteur ferromagnétique, et (e) un demi-métal ferromagnétique [24].

I.6.La règle Slater-Pauling :

Découverts en 1903, les alliages Heusler ont attiré l'attention grâce au ferromagnétisme observé en l'absence d'éléments magnétiques. Peu après, l'observation d'un comportement semi-métallique a entraîné d'importantes recherches pour développer et comprendre la nature du comportement combiné semi-conducteur et magnétique, ce qui a conduit à la création de nombreux nouveaux alliages Heusler. L'immense diversité de caractéristiques et la capacité d'ajuster les propriétés magnétiques aux exigences désirées ont donné lieu à plus de 1000 articles scientifiques sur les alliages Heusler depuis 2015.

On peut établir quatre catégories structurelles majeures des alliages Heusler. Des alliages de Heusler complets (X_2YZ) comme le Ni_2TiAl ont une structure $L2_1$ et possèdent une symétrie $Fm\bar{3}m$, pouvant être décrite par quatre réseaux cfc qui s'interpénètrent.

Habituellement, les atomes X et Y sont des éléments de la transition ou des lanthanides, alors que l'atome Z fait partie du groupe III ou IV. Les alliages Heusler affichent une caractéristique de Slater-Pauling où le moment magnétique total correspond au nombre de spins électroniques non compensés Les alliages complets Heusler montrent un comportement de ce genre où le moment magnétique global peut être estimé à l'aide de l'équation (I.1).

$$M^t = Z^t - 24 \tag{I.1}$$

Où Mt est le moment magnétique total, Zt est le nombre total d'électrons de valence, et 24 est Deux fois le nombre d'électrons de la bande minoritaire.

Les alliages Heusler complets présentent généralement un fort ferromagnétisme et des températures de Curie élevées. Les alliages Half-Heusler (XYZ) tels que le TiNiSn ont la même structure que les alliages Full-Heusler, sauf que le deuxième sous-réseau occupé par l'atome X est vacant, ce qui donne une structure C1b et une symétrie F3m. Les alliages Half-Heusler présentent également un comportement de Slater-Pauling, mais avec un plus petit nombre de bandes minoritaires entièrement occupées, généralement neuf (équation (I.2)). Les alliages Half- Heusler présentent généralement des moments magnétiques et des températures de Curie plus basse que les alliages de Full-Heusler.

$$M^t = Z^t - 18 \tag{I.2}$$

Les alliages Heusler inverses suivent la formule (X_2YZ), comme le Mn_2CoAl, le deuxième atome X se déplaçant vers le troisième réseau et se conformant à la structure XA avec une symétrie $Fm\bar{3}m$. Cette structure est observée lorsque l'élément Y a une valence supérieure à celle de l'élément X. Ces matériaux présentent toujours le comportement de Slater-Pauling, mais n'ont pas un nombre cohérent de bandes minoritaires entièrement occupées, ce qui conduit à une variété d'équations de potentiel, dont certaines sont présentées dans l'équation (I.3).

$$M^t = \begin{cases} Z^t - 18 & pour\ X = V, Sc, Ti \\ Z^t - 24 & pour\ X = V, Cr, Mn \\ Z^t - 28 & pour\ X = Cr, Mn, et\ Y = Cu, Zn \end{cases} \tag{I.3}$$

En raison de l'inversion de la position du deuxième atome X dans le réseau, l'atome Y joue un rôle dans le comportement Slater-Pauling observé. Les alliages Heusler inversés présentent un intérêt particulier en raison de leurs températures de Curie élevées et de leur croissance cohérente sur les semi-conducteurs.

Enfin, les alliages de Heusler quaternaires (XX'YZ) tels que CoFeMnSi remplissent les quatre sous-réseaux avec X et X', qui sont des éléments de groupes de transition différents, et qui adhèrent aux mêmes positions que les atomes X dans la structure Heusler complète et ont une symétrie $Fm\bar{3}m$. Dans ces systèmes, la valence de X est supérieure à la valence de X' qui est supérieure à la valence de Y. Les alliages Heusler quaternaires suivent la même relation de Slater-Pauling que les alliages Heusler complets (équation (I.3)). [25]

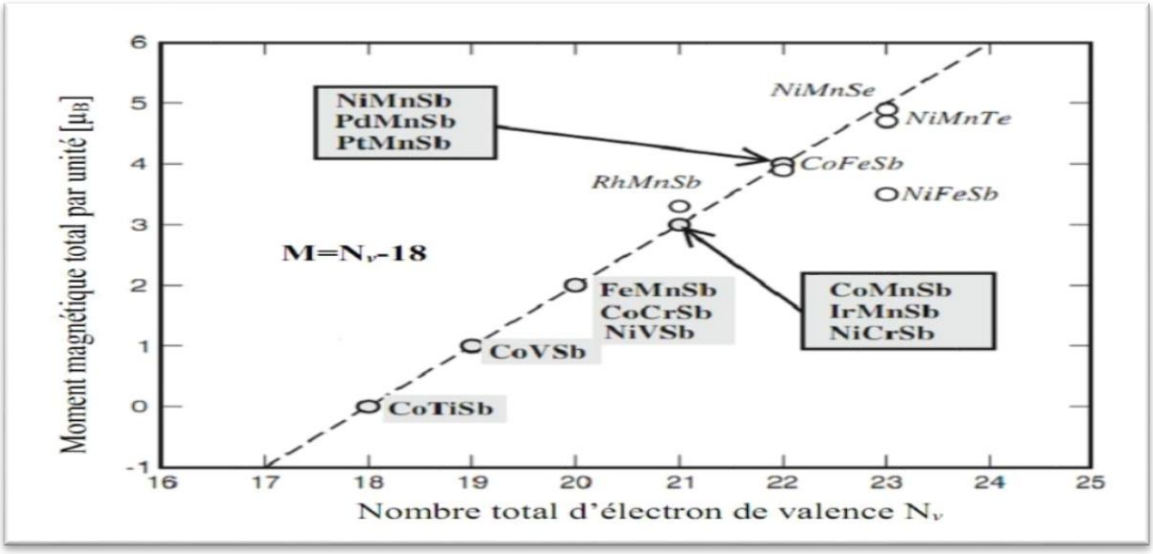

Figure I.17. Moments de spin global calculés pour tous les alliages semi-Heusler étudiés [26].

I.7. Spintronique

La spintronique est un champ de recherche inédite qui exploite la charge et le spin des électrons afin de franchir les frontières des mémoires ferromagnétiques et des processeurs semi-conducteurs. Cette technologie, récompensée par le prix Nobel en 2007, a révolutionné les disques durs en améliorant leur capacité de stockage, s'inspirant de la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988. Les alliages Heusler, qui présentent des caractéristiques magnétiques et un transport électronique dépendant du spin, constituent un élément central dans le domaine de la spintronique. Ils sont essentiels pour l'élaboration de nouveaux matériaux et dispositifs dotés de fonctionnalités avancées. Ainsi, la spintronique apporte des réponses aux défis technologiques actuelle en proposant des solutions pour un stockage de données plus efficace et des traitements accélérés.

Les composés Heusler montrent un fort potentiel pour la semi-métallurgie à température ambiante. Ce potentiel vient de leurs hautes températures de Curie (qui dépassent la température ambiante), de leurs paramètres de réseau qui ressemblent à ceux d'autres groupes

de matériaux significatifs (comme les semi-conducteurs III-V et le MgO), et aussi de leur gap (bande interdite δ) souvent élevé au niveau du niveau de Fermi.

Dans le domaine des alliages Heusler demi-métalliques, Co2MnGe se démarque en tant que potentiel intéressant pour les applications de spintronique, grâce à sa haute température de Curie et à son important moment magnétique [27].

Aussi, le NiMnSb se présente comme un matériau demi-métallique. Cela indique qu'un déficit énergétique se crée pour les électrons de spin minoritaire, alors que ceux de spin majoritaire maintiennent des caractéristiques métalliques. Cette caractéristique conduit à une polarisation du spin atteignant 100 % au niveau de Fermi, faisant de ce matériau un prétendant idéal pour les applications en spintronique, en particulier pour l'injection de spin et les dispositifs à valves magnétiques [28].

I.8.Applications

De la vérité de leurs caractéristiques hors du commun, les composés Heusler ont capté une attention considérable. Ils peuvent manifester une gamme de caractéristiques, y compris une haute conductivité électrique, une faible conductivité thermique, un effet de magnétorésistance, des propriétés de mémoire à forme, et ainsi de suite. Ils présentent un intérêt pour diverses applications, comme la supraconductivité**.**

Les matériaux topologiques, l'effet de magnétorésistance, les appareils optiques et la thermoélectricité. Ils peuvent, par exemple, être employés dans la création d'appareils électroniques sophistiqués, de capteurs, de matériaux magnétiques intelligents, d'appareils de conversion d'énergie et une multitude d'autres applications en plein essor [29]**.**

Références

[1]. Baibich, M. N., Broto, J. M., Fert, A., Nguyen Van Dau, F., Petroff, F. 'Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001) Cr Magnetic Snperlattices', Physical Review Letters, 61, (1988).

[2]. Heusler, F. 'Über magnetische manganlegierungen', Verhandlungen der Deutschen physikalischen Gesellschaft, 219, (1903).

[3]. Abbes El Habib. Thèse de Doctorat, 'Etude de l'effet Jahn-Teller sur les propriétés physiques des alliages d'Heusler', Université de Mostaganem, (2023).

[4]. Elphick, K. 'Heusler alloys for spintronic devices: review on recent development and future perspectives', Science and technology of advanced materials, 22, (2021).

[5]. Birsan, A., P. Palade, and V. Kuncser. 'Half-metallic state and magnetic properties versus the lattice constant in Ti_2CoSn Heusler compound: An ab initio study', Solid state communications, 152, 2012.

[6]. Wollmann, L. 'Heusler 4.0: tunable materials', Annual Review of Materials Research, 47, 2017.

[7]. Graf, T., C. Felser, and S.S. Parkin. 'Simple rules for the understanding of Heusler compounds', Progress in solid state chemistry, 39, 2011.

[8]. Zenasni, H. Memoire De Fin D'Etudes, 'Etude Théorique des Propriétés magnétique, électronique et structurales des alliages Heusler', Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid, (2013).

[9]. Mohamed, B. Thèse de Doctorat, 'Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et magnétiques des alliages Heusler CoRhMnZ (Z= Al, Ga, Ge et Si)', University of D.L Sidi Bel Abbes, (2015).

[10]. Boufadi, F.Z. 'Magnetic investigation of the rhodium based full-heusler material: ab initio Method', Revue des matériaux et énergies renouvelables, 4, (2021).

[11]. Khennoudj Rachida, M., D.L.a.H. Memoire De Fin D'Etudes, 'Option: Physique des matériaux', L'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, (2021).

[12]. Amaria, M. Thèse de Doctorat, 'Contribution à l'étude théorique des alliages Heusler à base des matériaux lourds', University of D.L Sidi Bel Abbes, (2021).

[13]. Fatiha, B. Thèse de Doctorat, 'Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques, magnétiques et thermodynamiques des alliages Heuslers: Matériau prospectif pour spintronique', University of D.L Sidi Bel Abbes, (2022).

[14]. Walid, B. Thèse de Doctorat, 'Contribution à l'étude des propriétés structurelles, élastiques, électroniques, magnétiques, thermoélectriques et thermodynamique des alliages Heusler', Ahmed Zabana University - Relizane, (2023).

[15]. Zoheir, M.B. Memoire De Fin D'Etudes, 'Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques, et thermoélectriques de composé demi-Heusler pour l'énergie verte', Abdel Hamid Ibn Badis University – Mostaganem, (2024).

[16]. Wederni, A. 'Crystal structure and properties of Heusler alloys: a comprehensive review', Metals, 14, (2024).

[17]. Saadi, L. Thèse de Doctorat, 'Etude de l'adsorption des molécules simples sur wo3 : application à la détection des gaz', Abdel Hamid Ibn Badis University – Mostaganem, (2012).

[18]. Fang, C.M., G. De Wijs, R. De Groot. 'Spin-polarization in half-metals', Journal of Applied Physics, 91, (2002).

[19]. Gous, M.H. Thèse de Doctorat, 'Calcul des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués à base de MgS et des alliages demi-heusler demi-métalliques CoVTe et RuVTe', Université 8 mai 1945 – Guelma (2018).

[20]. Populaire, E., Melle. Bouldiab Yassmine. Thèse de Doctorat, ' Etude des propriétés thermodynamiques, thermoélectriques, électroniques, magnétiques et structurales des alliages demi-Heusler XYZ', Abdel Hamid Ibn Badis University – Mostaganem, (2023).

[21]. Zohra, M. Thèse de Doctorat, ' Etude des propriétés électroniques et optiques des alliages quaternaires de type Heusler', Abdel Hamid Ibn Badis University – Mostaganem, (2022).

[22]. Amine, K.M. Thèse de Doctorat, 'Etude du premier principe des propriétés structurales, électroniques, et magnétiques de la nouvelle classe des alliages Heusler', University of D.L Sidi Bel Abbes, (2016).

[23]. Bahnes, A. Thèse de Doctorat, 'Propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des alliages de types Heusler: étude de premier principe', Abdel Hamid Ibn Badis University – Mostaganem, (2018).

[24]. Ahmed, L. Thèse de Doctorat, 'Contribution à l'étude des propriétés structurales électroniques, magnétiques et l'effet de la déformation hydrostatique et tétragonale sur la demi-métallicité des composés half Heuslers: Méthode de premier principe', University of D.L Sidi Bel Abbes, (2022).

[25]. Zouaneb, C. Thèse de Doctorat, 'Etude ab initio des propriétés physiques des alliages de type Heusler pour des applications technologiques actuelles', Université Mustapha Stambouli, (2023).

[26]. Issam, A. Thèse de Doctorat, 'Étude des propriétés physique des alliages Heusler et Half-Heusler', University of D.L Sidi Bel Abbes, (2018).

[27]. Zoheir, M.B. Memoire De Fin D'Etudes, 'Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques, et thermoélectriques de composé demi-Heusler pour l'énergie verte', Abdel Hamid Ibn Badis University – Mostaganem, (2024).

[28]. De Groot, R. 'New class of materials: half-metallic ferromagnets', Physical review letters, 50, (1983).

[29]. Mekhtiche, M. Thèse de Doctorat, 'Prédection des nouveaux matériaux doubles demi-heusler $hf_2fenisb_2$, NB_2CO_2GASB et $ScNbCo_2Sb_2$ et étude leurs propriétés structurales, magnétiques, optoélectroniques et thermoélectriques', Université Mustapha Stambouli, (2024).

Chapitre II

Méthodes de calcul

I. Introduction

L'interprétation de nombreux phénomènes physiques dans les matériaux solides peut être réalisée grâce à l'analyse des structures de bandes. Un solide est formé par l'assemblage de particules élémentaires, à savoir les électrons et les noyaux (ions) [1]. La description quantique d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur 1'équation de Schrödinger. Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile. Bien sûr, il est impossible de résoudre ce problème de façon précise, par conséquent, il est nécessaire de faire quelques approximations [2].

II. Fondements de la chimie quantique

II.1. Equation de Schrödinger

Le point de départ pour étudier les propriétés électroniques des matériaux d'un point de vue

Théorique est la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$\mathbf{H}\boldsymbol{\psi}(\{\boldsymbol{r}_i\},\{\boldsymbol{R}_\mathrm{j}\},\boldsymbol{t}) = \mathbf{i}\hbar\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{t}}\boldsymbol{\psi}(\{\boldsymbol{r}_i\},\{\boldsymbol{R}_j\},\boldsymbol{t}) \qquad \text{(II.1)}$$

Le système étant décrit à l'aide d'une fonction d'onde multi-particule $\psi(\{r_i\},\{R_j\ \},t)$ où

L'ensemble$\{r_\mathrm{i}\}$contient les variables décrivant la position des électrons, et$\{R_\mathrm{j}\}$ celles

Décrivant la position des noyaux, H est l'hamiltonien du système.

La fonction d'onde du système comporte un grand nombre de degrés de liberté, et son état

Fondamental peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps

(État stationnaire)

$$H\psi(\{\,r_i\},\{R_j\,\}) = \mathrm{E}\psi(\{\,r_i\},\{R_\mathrm{i}\ \}) \qquad \text{(II.2)}$$

Où E est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction propre ψ [3] .

L'Hamiltonien $\hat{\mathrm{H}}$ lié à un système constitué de plusieurs particules interagissant (N noyaux et n électrons) est défini par l'addition de cinq éléments distincts (le terme relatif à l'énergie cinétique

des noyaux, celui des électrons, le terme d'attraction entre les électrons et les noyaux, le terme de répulsion électron-électron et enfin le terme de répulsion entre les noyaux).

$$H = T_e(r) + T_N(R) + V_{ee}(r) + V_{NN}(R) + V_{Ne}(r,R) \qquad \text{(II.3)}$$

$\widehat{T_n} = -\frac{\hbar^2}{2M_K}\sum_K^N \Delta_K$: Énergie cinétique des N noyaux de masse M_K.

$\widehat{T_e} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i^n \Delta_i$: Énergie cinétique des n électrons de masse m_e.

$\widehat{V_{n-e}} = -\sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{Ki}}$: Énergie potentielle attractive noyau-électron.

$\widehat{V_{e-e}} = \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}}$: Énergie potentielle répulsive électron-électron.

$\widehat{V_{n-n}} = \sum_{K>L}^N \frac{Z_K Z_L e^2}{r_{KL}}$: Énergie potentielle répulsive noyau-noyau.

$$\widehat{H_T} = -\frac{\hbar^2}{2M_K}\sum_K^N \Delta_K - \frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i^n \Delta_i - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{Ki}} + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{K>L}^N \frac{Z_K Z_L e^2}{r_{KL}} \qquad \text{(II.4)}$$

Pour un système possédant N noyaux et n électrons, le problème à traiter est un problème à (N+n) particules en interaction électromagnétique. La résolution exacte de l'équation (II.1) n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes [4].

II.2. Approximations de bases

II.2.1. L'approximation Born-Oppenheimer

L'approche de Born-Oppenheimer analyse le spectre d'une molécule en examinant le comportement de l'hamiltonien associé lorsque la masse M des noyaux se dirige vers +∞ [5].

Les molécules, agrégats et solides sont constitués de multiples atomes, rendant impossible l'évasion du mouvement des noyaux en se référant à l'un d'entre eux. Cependant, la masse des électrons est approximativement 2000 fois plus faible que celle des neutrons et des protons qui constituent les noyaux atomiques.

Ainsi, les électrons possèdent une mobilité bien supérieure à celle des noyaux et réagissent donc presque instantanément aux déplacements nucléaires. On peut donc envisager de traiter les noyaux comme des entités fixes, permettant ainsi la séparation du mouvement des particules légères (électrons) de celui des particules plus lourdes (noyaux). C'est ce que réalise l'approximation de Born-Oppenheimer.

La formulation suivante peut ainsi être utilisée pour exprimer l'approximation de Born-Oppenheimer.

• Les noyaux sont supposés être fixes.

• Les positions des noyaux constituent des paramètres d'un Hamiltonien exclusivement électronique.

• On peut examiner, ultérieurement, les mouvements des noyaux (vibrations et rotations), et l'énergie de l'état électronique propre joue le rôle d'une énergie potentielle pour le mouvement nucléaire [6].

En considérant les noyaux comme immobiles ($\widehat{T_N} = 0\ et\ \widehat{V_{NN}} = constante$), il suffit donc de résoudre :

$$\widehat{H_e}\Psi_e = E_e\Psi_e \qquad \text{(II.5)}$$

C'est-à-dire [7] :

$$\widehat{H_e} = \widehat{T_e} + \widehat{V_{ee}} + \widehat{V_{Ne}} \qquad \text{(II.6)}$$

II. 2.2. L'approximation LCAO

Une technique généralement employée pour déterminer les orbitales moléculaires consiste à représenter les OM en tant que combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (OA) de chacun des atomes présents dans la molécule. On appelle cette approche d'estimation méthode LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) ou CLOA en français. On part donc du principe que les OM sont constituées à partir des OA.

Dans ce cadre simplifié, les OM se présentent sous la forme de combinaisons linéaires comme suit :

$$\varphi_i = \sum_{P=1} C_{\rho i}.\chi_\rho \qquad \text{(II.7)}$$

Dans cette somme, un coefficient numérique Cpi particulier est le coefficient LCAO de l'orbitale atomiqueχ_p dans l'orbitale moléculaire φ_i Pour déterminer les coefficients Cpi des OA, on se base sur le théorème des variations et les coefficients Cpi ont les paramètres variationnels[8].

III. Méthodes de calculs

- **Méthodes *Ab-initio***

Le calcul *ab initio* offre la possibilité de résoudre l'équation de Schrödinger décrivant le comportement quantique des électrons. Ce calcul sert à établir l'énergie globale de la molécule ou du solide en question. En outre, en calculant les forces qui s'exercent sur les atomes, on peut établir la géométrie de la structure ayant l'énergie minimale. Par conséquent, il est souvent nécessaire d'établir la géométrie d'équilibre d'une molécule ou d'un solide, ainsi que l'énergie

qui y est liée. Les géométries obtenues concordent souvent de manière très favorable avec celles établies expérimentalement. En ce qui concerne l'énergie, même en utilisant les techniques ab initio les plus avancées telles que la théorie de la fonctionnelle de densité ou les méthodes post Hartree-Fock, la valeur absolue des énergies totales calculées présente un faible intérêt et dépend fortement de la méthode employée. Cependant, lorsque l'on examine les variations d'énergie totale qui permettent d'obtenir des énergies de formation ou de réaction, il existe une excellente concordance avec les valeurs expérimentales. De ce fait, l'importance du calcul ab initio devient primordiale [9].

III.1. La méthode de Hartree-Fock

Fock et Slater ont introduit la méthode de Hartree-Fock en 1930. Ce principe permet la représentation des fonctions d'onde multi-électroniques en tant que combinaison linéaire de déterminants de Slater ; ils ont substitué la fonction d'onde de Hartree par un déterminant de Slater.

$$\psi_{SD}\big((\vec{r_1}, S_1), \dots . (\vec{r_n}, S_n)\big) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r_1}, S_1)\psi_2(\vec{r_1}, S_1) & \cdots & \psi_N(\vec{r_N}, S_N) \\ \psi_1(\vec{r_2}, S_2)\psi_2(\vec{r_2}, S_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r_N} S_N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_1(\vec{r_N}, S_N)\psi_2(\vec{r_N}, S_N) & \cdots & \psi_N(\vec{r_N}, S_N) \end{vmatrix} \quad \text{(II.8)}$$

La méthode Hartree-Fock présente une précision supérieure à celle de la méthode Hartree. Cette méthode utilise le principe variationnel pour déterminer l'état fondamental, en cherchant la fonction d'onde ψ_{SD} qui correspond à la plus petite valeur d'énergie E_{min}. On effectue des variations sur les fonctions d'onde ψ_i afin d'obtenir l'énergie minimale E_{min}

$$E_{HF} = \min E[\psi SD] \quad \text{(II.9)}$$

Qui est

$$E_{HF} = \min_{\psi_{SD}} \langle \psi_{SD} | \hat{T} + \widehat{V_{e-e}} + \widehat{V_{ext}} | \psi_{SD} \rangle \quad \text{(II.10)}$$

Pour tenir compte du principe d'exclusion de Pauli, qui exige que la fonction d'onde ψ soit antisymétrique, c'est-à-dire que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde entraîne un changement de signe, l'approche de Hartree-Fock ne prend pas en compte la corrélation entre les mouvements des électrons. Par conséquent, la présence d'un électron à un endroit donné réduit la probabilité de présence d'un deuxième électron à proximité [10].

III.2. Les Méthodes Post-Hartree-Fock

Ces techniques permettent de gérer les effets de corrélation non considérés dans une stratégie de type HF. On les divise en deux classes : les méthodes perturbatives et les méthodes à configuration multiple. En fonction de la méthode employée, un certain degré de corrélation pourra être obtenu. Ces techniques utilisent une onde corrélée, solution du problème à N électrons, qui est exprimée comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater.

La méthode Post-HF la plus abordable correspond à la théorie perturbative de Møller-Plesset du second ordre (MP2). On peut aussi appliquer cette méthode à des ordres de niveau supérieur (MP3, MP4, etc.) qui nécessitent plus de ressources informatiques. De plus, on ne peut pas garantir que les résultats s'améliorent avec l'accroissement de l'ordre de la perturbation. On peut mentionner la méthode d'Interaction de Configurations (CI), également connue sous le nom de MCSCF (Multi-Configuration Self-Consistent Field), comme une approche multi-configurationnelle.

III.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

II.3.1. Principe de la méthode DFT

En 1964, Hohenberg et Kohn introduisirent la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette introduction dépend en partie sur le théorème qu'ils ont formulé. Considérons un nombre quelconque d'électrons dans une boîte soumise à un potentiel externe $V(r)$ électron-électron selon Coulomb. Dans ce cas, ce potentiel est une fonction unique de la densité électronique $n(r)$, à l'exception d'une constante additive.

La DFT signifie le passage de la résolution du problème à plusieurs corps à celle du problème à un seul corps dans un champ effectif qui intègre toutes les interactions. Il vise à découvrir une fonction qui relie la densité à l'énergie. Elle déclare que l'énergie d'un système comportant plusieurs électrons peut être déterminée par le biais de la densité électronique, ce qui offre la possibilité de recourir à cette dernière comme substitut de la fonction d'onde pour effectuer le calcul de l'énergie. La fonction d'onde d'un système comportant N électrons est déterminée par 3N coordonnées spatiales (x, y, z) ainsi que N coordonnées spin, cependant,

La densité électronique est déterminée uneiquement par les trois coordonnées spatiales et la coordonnée de spin de l'électron.

La méthode DFT vise à déterminer les expressions des fonctionnelles $T_e[\rho]$, $V_{ee}[\rho]$ et $V_{ne}[\rho]$ en se basant sur la densité électronique $\rho(r)$. Par conséquent, l'expression de la fonctionnelle de l'énergie totale se présente comme suit [13] :

$$E[\rho] = \widehat{T_e}[\rho] + \widehat{V_{ee}}[\rho] + \widehat{V_{Ne}}[\rho] \qquad \text{(II.16)}$$

III.3.1. Fondements théoriques de la DFT

a. La densité électronique

Les électrons peuvent être considérés comme des particules indiscernables et indissociables. En effet un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique ρ. Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique). La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive qui ne dépend que des coordonnées (x, y, z) de l'espace. Elle vaut zéro à l'infini, et elle égale à N lorsqu'elle intégrée sur tout l'espace [7].

$$\rho(r \to \infty) = 0 \qquad \text{(II.17)}$$

$$\int \rho(r)dr = N \qquad \text{(II.18)}$$

La fonction d'onde renferme une multitude d'informations, bien plus que ce qui est nécessaire pour comprendre la nature électronique du système. Quant à la densité électronique ρ(r), elle semble contenir suffisamment d'informations pour décrire le système [14].

b. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn ont élaboré une méthode qui consiste à reconsidérer la théorie de la fonctionnelle de densité suggérée par Thomas et Fermi en une théorie précise d'un système à multiples corps. Le principe est utilisable pour n'importe quel système de particules interagissant sous l'influence d'un potentiel externe et se fonde sur deux théorèmes cruciaux établis par Hohenberg et Kohn dans leur publication de 1964.

- **Premier Théorème**

Le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est exclusivement défini, à l'exception d'une constante additive, par la densité $\rho(r)$de la particule dans son état fondamental pour tout ensemble de particules interagissant. Il est donc possible d'employer la densité électronique comme variable fondamentale pour résoudre l'équation de Schrödinger**.** Comme $\rho(r)$ est associée au nombre d'électrons du système. Ainsi, toutes les caractéristiques du système peuvent être

Si la densité électronique de l'état fondamental est connue, les déterminations sont complètes. Si on note N le nombre d'électrons dans le système, alors on a :

$$\int \rho(r)dr = N$$

L'énergie totale $E_V[\rho]$ peut s'écrire sous la forme :

$$E_V[\rho] = T[\rho] + \int \rho v(r)dr + V_{ee}(\rho) = \int \rho v(r)dr + F_{HK}[\rho] \quad \text{(II.19)}$$

Où $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

On constate que le terme$V_{ee}[\rho]$est composé de deux parties ; la première correspond à L'interaction coulombienne classique $J[\rho]$,et la seconde partie dite non-classique est appelée «Énergie d'échange et de corrélation ».

$\boldsymbol{F_{HK}[\rho]}$ Est une fonctionnelle prenant en compte tous les effets interélectroniques ; elle est Indépendante du potentiel externe, et elle est donc valable quel que soit le système étudié**.** La connaissance de $F_{HK}[\rho]$permet l9étude de tous les systèmes moléculaires, malheureusement la forme exacte de cette fonctionnelle est à l'heure actuelle inconnue [15].

- **Deuxième théorème**

Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum quand la densité électronique correspond à la densité électronique de l'état Fondamental ρ_{fond} $(\boldsymbol{r})$.

$$\rho_{fond}(r) = E_{\rho,Min} \quad \text{(II.20)}$$

C'est-à-dire, d'après le premier théorème, une densité électronique d'essai $\rho test$ définit Son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai $\psi test$. 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 :

$$\langle \psi_{test}|H|\psi_{test}\rangle = E[\rho_{test}] \geq E_{fond} = \langle \psi_{fond}|H|\psi_{fond}\rangle \quad \text{(II.21)}$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuventêtre déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie dusystème E(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.

V_H $(\boldsymbol{r})$: Le potentiel électronique de Hartree qui est exprimé par :

$$V_H(r) = \frac{e^2}{2}\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad \text{(II.22)}$$

V_{xc} $[\rho\ r]$: Le potentiel d'échange et de corrélation obtenu par la simple dérivée de l'énergie D'échange et de corrélation par rapport à la densité électronique :

$$V_{XC}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad \text{(II.23)}$$

Comme chaque électron subit l'effet du potentiel effectif crée par tous les autres Électrons, les équations de Kohn et Sham deviennent [16] :

$$H\psi_i\left[\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right]\psi_i(r) = E_i\psi_i \quad \text{(II.24)}$$

C. Méthode de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham (KS) ont proposé une méthode dans laquelle la fonction d'onde ψ_{KS} Décrit un système à n électrons sans interaction et soumis à un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$.

Chacun de ces électrons est décrit par une fonction d'onde mono-électronique qui vérifie :

$$\hbar_{KS}\emptyset_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \widehat{V_{eff}}(\vec{r})\right]\emptyset_i = \varepsilon_i\emptyset_i \quad \text{(II.25)}$$

L'hamiltonien total de ce système est donc :

$$\widehat{H_{KS}} = \sum_i^n\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right) + \sum_i^n V_{eff}\,(\vec{r_i}) \quad \text{(II.26)}$$

La détermination des n valeurs propres les plus basses des hamiltoniens mono-Électroniques de l'Equation (II.26), permet ensuite d'établir la formulation de la fonction d'onde poly-électronique de l'état fondamental de ce système :

$$\psi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{n!}}det[\emptyset_1\emptyset_2 \dots . \emptyset_n] \quad \text{(II.27)}$$

L'énergie cinétique de ce système est donnée par :

$$\widehat{T_{KS}}[\rho] = \left\langle\psi_{KS}\middle|\sum_i^n\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right)\middle|\psi_{KS}\right\rangle = \sum_i^n\left\langle\emptyset_i\middle|-\frac{1}{2}\nabla_i^2\middle|\emptyset_i\right\rangle \quad \text{(II.28)}$$

La densité électronique associée est donc :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n|\emptyset_i(\vec{r},S)|^2 \quad \text{(II.29)}$$

A partir de l'Equation (II.16) on peut alors écrire :

$$\widehat{F_{KS}}[\rho] = \widehat{T_{KS}}[\rho] + \hat{J}[\rho] + \widehat{E_{XC}}[\rho] \quad \text{(II.30)}$$

Ou $\widehat{E_{XC}}[\rho] = \hat{T}[\rho] - \widehat{T_{KS}}[\rho] + \widehat{V_{ee}}[\rho] - \hat{J}[\rho]$est l'énergie d'échange-corrélation.

Soit, toujours d'après l'Equation (II.16) :

$$\hat{E}[\rho] = \widehat{T_{KS}}[\rho] + \hat{J}[\rho] + \widehat{E_{XC}}[\rho] + \int\rho(\vec{r})\widehat{V_{ext}}(\vec{r})d\vec{r} \quad \text{(II.31)}$$

Toute la difficulté réside désormais dans l'évaluation de l'énergie d'échange-corrélation $\widehat{E_{XC}}[\rho]$Dont l'expression exacte n'est connue que pour un gaz d'électrons libres [17].

D. Approximations d'échange -corrélation dans la DFT

La théorie DFT est, au stade des équations de Kohn et Sham, une théorie parfaitement exacte Dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système à N électrons en interaction. La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation E_{XC}. Il faut alors avoir recours à une approximation pour l'évaluer. Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation, telles que l'approximation de la

densité locale (LDA), l'approximations du gradient généralisé (Gradient Generalized Approximation GGA), et le potentil TB-mBJ [18].

1. Approximation de la densité locale (LDA)

La première approximation pour l'énergie d'échange-corrélation est l'approximation de la densité locale (LDA). Elle est basée sur l'utilisation du gaz uniforme d'électrons (c'est un Système polyélectronique idéalisé, de densité homogène et constante, plongé dans un milieu Isotrope de charge positive assurant l'électroneutralité). Elle consiste à considérer la fonctionnelle de la densité en un point comme localement définie et constante. On la définit De la manière suivante :

$$\hat{E}^{LAD}_{XC}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}\big(\rho(\vec{r})\big)d\vec{r} \qquad \text{(II.32)}$$

Où le terme $\varepsilon_{XC}\big(\rho(\vec{r})\big)$ représente l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz uniforme de densité $\rho(\vec{r})$qui peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{XC}\big(\rho(\vec{r})\big) = \varepsilon_X\big(\rho(\vec{r})\big) + \varepsilon_C\big(\rho(\vec{r})\big) \qquad \text{(II.33)}$$

Le terme d'échange $\varepsilon_X\big(\rho(\vec{r})\big)$ proposé par Dirac est connu exactement :

$$\varepsilon_X\big(\rho(\vec{r})\big) = -3\ /\ 4[3\rho(\vec{r})\ /\ \pi]^{1/3} \qquad \text{(II.34)}$$

Pour l'énergie de corrélation, aucune forme analytique exacte n'est connue. La fonctionnelle Approchée la plus utilisée est celle proposée par Vosko et al. Elle est basée sur une interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo quantiques. On peut citer également celles de Perdew et al.

Son extension aux systèmes sans contrainte de spin (unrestricted) prend le nom de LSD (Local Spin Density). La fonctionnelle d'échange-corrélation distingue les densités αet β sous la forme : [19]

$$\hat{E}^{LSD}_{XC}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}\left(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})\right) d\vec{r} \qquad \text{(II.35)}$$

2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans l'approximation du gradient généralisé (GGA), le gradient de la densité $\nabla\rho(\vec{r})$est Introduit afin de rendre compte de la non homogénéité de la densité électronique réelle :

$$\hat{E}^{GGA}_{XC}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f\big(\rho_\alpha, \rho_{\beta,} \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta\big)d\vec{r} \qquad \text{(II.36)}$$

De même que précédemment, on peut séparer les termes d'échange et de corrélation :

$$\hat{E}^{GGA}_{XC}[\rho, \nabla\rho]) = E^{GGA}_X(\rho, \nabla\rho) + E^{GGA}_C(\rho, \nabla\rho) \qquad \text{(II.37)}$$

Plusieurs expressions des énergies d'échange et de corrélation ont été proposées. En principe, il est possible de les conjuguer à volonté mais, en pratique, seules quelques combinaisons sont

utilisées. On retiendra plus particulièrement la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Par (LYP) et la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) ainsi que là Fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew et Wang (PW91) qui ont été Utilisées ici. L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas et est connue Pour donner de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques. Les systèmes avec des fortes variations de densité électronique sont ainsi décrits plus correctement.

Plus récemment, des améliorations de la GGA ont été proposées afin de mieux décrire les Interactions à plus longue distance. En méta-GGA, le second ordre du gradient de la densité électronique est également introduite en tant que paramètre d'entrée.

Enfin, en hyper-GGA,l'échange exact est introduit dans le but de permettre un traitement de la corrélation plus fin [17].

3. Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

La fonctionnelle de Tran et Blaha notée (MBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs les plus souvent utilisés tel que LDA et GGA. Messieurs Tran et Blaha proposent dans leur article publié en 2009 dans Physical Review Letters, une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson, qui a été implémentée dernièrement dans le code WIEN2k.Tran et Blaha ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c'est-à-dire le potentiel effectif optimisé (PEO). Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus couteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnels hybrides et la méthode GW. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran Et Blaha a la forme suivante :

$$V_{X,\sigma}^{TB-mBJ}(r) = CV_{X,\sigma}^{BR}(r) + (3C-2)\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{5}{6}}\sqrt{\frac{t_\alpha(r)}{\rho\alpha(r)}} \qquad \text{(II.38)}$$

Où $\rho_\alpha(r)$est la densité des électrons,$t_\alpha(r)$est la densité de l'énergie cinétique,$V_{X,\sigma}^{BR}(r)$est le potentiel de Becke-Roussel (BR) qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien crée par le trou d'échange. Avec :

$$V_{X,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b\sigma(r)}\left(1 - e^{-X\sigma(r)} - \frac{1}{2}X\sigma(r)e^{-X\sigma(r)}\right) \qquad \text{(II.39)}$$

Tandis que le terme $b\sigma(r)$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b\sigma(r) = \left[\frac{x^3\sigma(r)e^{-x\sigma(r)}}{8\pi\rho\sigma(r)}\right]^3 \qquad \text{(II.40)}$$

L'indice σ est la notation de spin. [18]

4.La méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode APW (Augmented Plane Wave) a été développée par Slater en 1937. Elle repose sur un principe où le potentiel est représenté sous une forme appelée « muffin-tin » Et où ce potentiel est sphériquement symétrique.

Dans cette méthode il faut prendre compte des considérations suivantes : près du noyau atomique, le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, par contre entre les atomes (région interstitielle), le potentiel et la fonction d'onde sont lisses. Dans ce cas, le cristal est considéré comme un ensemble de régions atomiques sphériques séparées par des espaces vides et par suite différentes bases sont utilisées, une fonction radiale, solution de l'équation radiale de Schrödinger à l'intérieur de la sphère de rayon Rα et des ondes planes dans la région interstitielle, voir la Figure. I.1 :

$$\begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}}\sum_G C_G e^{i(\vec{K},\vec{g}).\vec{r}} & r > R_a(i,e\ \ r\ \epsilon II) \\ \sum_{l;m} A_{l,m}^{\alpha}\, U_l^a(\vec{r},\ E) & r < R_a(i,e\ \ r\ \epsilon\ I) \end{cases} \tag{II.41}$$

-Ω est le volume de la cellule de base du réseau.

-les Ylm sont les harmoniques sphériques.

- Rα le rayon de la sphère « Muffin-Tin ».

- est la solution de la partie radiale de l'équation de Schrödinger :

$$\left(-\frac{d}{dr^2}+\frac{l(l+1)}{r^2}+V^a(\vec{r})-E_1\right)rU_l^a(\vec{r},E)=0 \tag{II.42}$$

V^{α} (r) : représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère « Muffin-Tin » et E_1 représente l'énergie de linéarisation [20].

Les fonctions radiales définies par (II.42) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2-E_1)rU_1U_2 = U_2\frac{d^2r.U_1}{dr^2} - U_1\frac{d^2r.U_2}{dr^2} \tag{II.43}$$

Où, U_1et U_2 : sont des solutions radiales pour les énergies E_1et E_2.

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.43) et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction Ψ(r)à la

surface de la sphère muffin-tin, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi il}{\Omega^{1/2} U_1(R_a)} \sum_G C_G J_1(K + g|R_a) Y_{lm}^*(K + G) \qquad \text{(II.44)}$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G. Les paramètres d'énergie E_1 sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par Gdeviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs). Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E1. En conséquence, l'énergie E_1 doit être égale à celle de la bande d'indice G. Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction U_1(Ra) qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.44). En effet, suivant la valeur du paramètreE_1, lavaleur de Uα(Ra) peut devenir nulle à la surface de la sphère muffin-tin, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling et par Andersen. La modification consiste à représenter la fonction d'onde Ψ(r) à l'intérieur dessphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales U_1(r)et de leurs dérivées par rapport à l'énergie U(r), donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

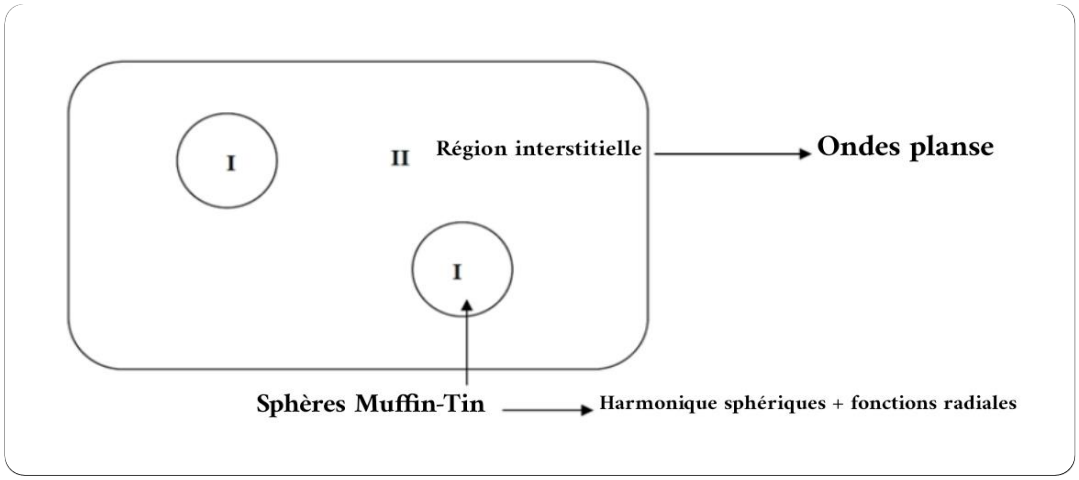

Figure. II.1. Partition de l'espace selon la méthode APW (I : Zone « Muffin-Tin », II : zone Interstitielle [20].

5. Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères muffin-tin sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_1(r)$ $Y_{lm}(r)$et de leurs dérivées $\dot{U}_1 Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_1 sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U} Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2}+\frac{l(l+1)}{r^2}+V(r)-E_1\right] r\dot{U}_1(r) = rU_1(r) \qquad \text{(II.45)}$$

Dans les cas non relativistes, ces fonctions radiales $U_1(r)$ et $\dot{U}_1(r)$ assurent, à la surface de la sphère muffin-tin, la continuité avec les ondes planes à l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K).r} & r > R_a \\ \sum_{lm}\left[A_{lm}U_1(r) + B_{lm}\dot{U}_1(r)\right] Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \qquad \text{(II.46)}$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction$\dot{U}_1(r)$ et sont de même nature que les Coefficients $A_{lm.}$ Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones Interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_1 diffère un peu de l'énergie de bande E, une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_1peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_1$et de l'énergie E_1.

$$U_1(E,r) = U_1(E_1,r) + (E-E_1)U_1(\dot{E},r) + o[(E-E_1)^2] \qquad \text{(II.47)}$$

Où,$o[(E-E_1)^2]$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère muffin-tin. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent de précision, par rapport à la méthode APW, qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E-E_1)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E-E_1)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_1, d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui représente une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_1est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_1$ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubler ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs (N − 1) dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre Eli de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour N = 2 et E_{l_1}proche de E_{l_2}, tandis que pour N > 2 les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation des dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes [21].

6. Le code WIEN2k

Le code WIEN2k est un programme de calcul de la structure électronique des solides Dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) basé sur la méthode FP-LAPW. Il a été développé par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz (Vienna University of Technology, Austria).

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

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes, comme des états du Cœur avec ou sans orbitales locales.

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. 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 :

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

LCORE : Calcule les états du cœur et les densités.

MIXER **:** Mélange les densités d'entrée et de sortie [22].

Références

[1] Touam, S. Thèse de Doctorat, « Étude de premier principe des propriétés fondamentales des alliages quaternaires », Université Badji Mokhtar – Annaba, 2015.

[2] Fatima, K. Thèse de Doctorat, « Étude ab initio des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage quaternaire $ZnxCdyHg_{1-x-\gamma}Te$ », Université Ibn Khaldoun – Tiaret, 2019.

[3] Mohamed, B. Thèse de Doctorat, « Étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et magnétiques des alliages Heusler CoRhMnZ (Z = Al, Ga, Ge et Si) », 2015.

[4] Kherrouba, A. Thèse de Doctorat, « Étude par DFT et TD-DFT de la structure et des propriétés optiques de quelques complexes de métaux de transition », Université Frères Mentouri – Constantine 1, 2010.

[5] Martinez, A. Article, « Développements asymptotiques et effet tunnel dans l'approximation de Born-Oppenheimer », *Annales de l'IHP Physique Théorique*, 1989.

[6] Lepetit, M.-B. Livre, *Calculer des structures électroniques*, 2008.

[7] Bruyer, E. Thèse de Doctorat, « Propriétés structurales, électroniques et ferroélectriques de systèmes $Ln_2Ti_2O_7$ (Ln = lanthanides) et d'hétérostructures $SrTiO_3/BiFeO_3$ », Université d'Artois, 2012.

[8] Castet, F. et al. Site web, « La liaison covalente dans H_2 », 2005. Disponible sur : https://uel.unisciel.fr

[9] Digne, M. et al. Article, « Étude théorique ab initio des surfaces d'oxydes », *L'Actualité Chimique*, vol. 298, p. 23, 2006.

[10] Mekhtiche, M. Thèse de Doctorat, « Prédiction des nouveaux matériaux doubles demi-Heusler $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ et étude de leurs propriétés structurales, magnétiques, optoélectroniques et thermoélectriques », 2024.

[11] Orio, M. Thèse de Doctorat, « Étude par la théorie de la fonctionnelle de la densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer : application aux systèmes de type Catalase et Fer-Soufre », Université Joseph Fourier – Grenoble I, 2007.

[12] Bagayoko, D. Actes de colloque, « Comprendre la théorie de la fonctionnelle de la densité et la compléter dans la pratique », *MSAS - Bamako*, 2014.

[13] Mohamed, S. Thèse de Doctorat, « Étude théorique des complexes extractibles des métaux de transition divalents avec les hydroxy-bases de Schiff par la méthode DFT », Université Mohamed Khider – Biskra, 2021.

[14] Issam, A. Thèse de Doctorat, « Étude des propriétés physiques des alliages Heusler et Half-Heusler », 2018.

[15] Mr, M. Thèse de Doctorat, « Les complexes sandwiches polymétalliques : Étude théorique en méthode DFT », Université d'Oum El-Bouaghi, 2018.

[16] Saada, S. Thèse de Doctorat, « Étude ab initio des propriétés physiques des composés binaires et ternaires à base de scandium », Université Mohamed Khider – Biskra, 2020.

[17] Perron, H. Thèse de Doctorat, « Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec des surfaces de TiO_2 et de $NiFe_2O_4$ », Université Paris-Sud – Paris XI, 2007.

[18] Ziati, M. Thèse de Doctorat, « Étude des propriétés physiques des pérovskites-oxydes $BaTiO_3$, Sr_2TiO_4 et Sr_2RuO_4 à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité », 2022.

[19] Sadr-Arani, L. Thèse de Doctorat, « Étude de l'ionisation et de la fragmentation de bases de l'ADN-ARN par la théorie de la fonctionnelle de la densité », Université Claude Bernard – Lyon I, 2014.

[20] Bencherif, M.Y. Référence institutionnelle, Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique, Algérie.

[21] Mohammed, B. Thèse de Doctorat, « Étude de premier principe des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux Heusler de type Fe_2MnZ (Z = Al, Si), $Fe_2MnAl_{0.5}Si_{0.5}$ », 2016.

[22] Meziani, A. Thèse de Doctorat, « Étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites $CsCdF_3$ et $KZnF_3$ », Université Badji Mokhtar – Annaba, 2012.

Chapitre III

Etude structurale, mécanique, magnétique et électronique de l'alliage Half-Heusler NiMnAs

III.1. Introduction

Le NiMnAs est un matériau de type Half-Heusler qui appartient à la famille des alliages ternaires qui présente une structure cristalline cubique de type $C1_b$ (groupe d'espace $F\bar{4}3m$). Les alliages semi-conducteurs ou métalliques ternaires comprennent les composés NiMnAs, qui se constituent du nickel (Ni), le manganèse (Mn) et l'arsenic (As). La structure considérée comporte trois positions différentes : 4 a (0, 0, 0), 4 b (½, ½, ½) et 4 c (1/4, 1/4, 1/4). Pour en faciliter la consultation, ces positions sont détaillées dans le tableau.

Tableau III.1 . Positions occupées pour une structure cubique (C1b) de l'alliage NiMnAs [1] .

	4a(X)	4b(Y)	4c(Z)
Tybe 1	(0, 0, 0)	(1/2, 1/2, 1/2)	(1/4, 1/4, 1/4)
Tybe 2	(1/4, 1/4, 1/4)	(0, 0, 0)	(1/2, 1/2, 1/2)
Tybe 3	(1/2, 1/2, 1/2)	(1/4, 1/4, 1/4)	(0, 0, 0)

Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés structurales, mécaniques, électroniques et magnétiques du composé hypothétique half-Heusler NiMnAs.

III.2 Détails de calcul

Dans notre travail, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW [2]dans le cadre de la théorie DFT (Density Functional Theory) et simulé dans le code Wien2k [3]. Le potentiel d'échange et de corrélation a été calculé en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) dans les deux paramétrisations celle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) et de Wu-Cohen (WC). Ce pendant pour le calcul des propriétés électroniques (structures de bande et densité d'états), l'approche de Becke et Johnson modifiée (TB-mBJ) développée par Tran et Blaha a été également appliquée [4].

La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul :

1- Les rayons de Muffin-tin (R_{MT}), donnés en unités atomiques (u.a). Le choix des R_{MT} est basé sur deux critères :

- S'assurer de l'intégration de la majorité des électrons dans la sphère (Muffin-tin).

- Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin). Les valeurs de R_{MT} utilisées pour Ni, Mn et As sont 2, 2 et 2.1u.a respectivement, ce qui constitue une option favorable pour notre calcul [5].

2- Le nombre de points k (Kpt) considéré dans la zone irréductible de Brillouin (IBZ) est de 15 × 15 × 15, ce qui donne naissance à 4 000 points k.

3- Le seuil RKmax est défini comme le produit du rayon minimal de la sphère MT (RMT min) et Kmax, qui représente l'amplitude du vecteur d'onde le plus important utilisé pour la décomposition en ondes planes des fonctions propres [6], ce paramètre a été fixé à la valeur de 7.

Dans cette étude, nous examinerons un alliage contenant des éléments Ni, Mn et As, caractérisés par les états :

$[Ni]: [Ar]3d^8 4S^2$

$[Mn]: [Ar]3d^5 4S^2$

$[As]: [Ar]3d^{10} 4S^2 4p^3$

Enfin, la condition de convergence d'énergie totale dans les cycles SCF a été choisis égale à 10^{-6} Ry [3].

III. 3. Propriétés structurales

Nous avons réalisé des calculs de l'énergie totale à différents volumes en employant l'approximation GGA (WC et PBE), et pour les trois types de la structure dans le but de déterminer la structure optimale puis le paramètre de maille optimal (a ou V) qui correspond l'énergie la plus basse qui caractérisent notre matériau Half- Heusler NiMnAs. Le volume optimal (volume à l'équilibre V_0) et par conséquent le paramètre de maille a, le module de compression B ainsi que la première dérivée du module de compression B' sont associés à l'énergie totale minimale E_0. Les paramètres structuraux du réseau à l'équilibre ont été déterminés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, en utilisant pour cela l'équation de Murnaghan exprimée comme suit :

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

B : le module de compression à l'équilibre

B' :la dérivée du module de compression

V_0 : le volume de la maille à l'équilibre

Le volume V_0 et l'énergie E_0 ainsi que le paramètre du réseau à l'équilibre a_0 sont déterminés par le minimum de la courbe E_T= F(V) [7].

L'avantage de cette équation est le calcul du le compression B, son dérivée B' et la variation de la pression en fonction du volume. Les courbes de variation de l'énergie en fonction du volume sont représentés sur les figures III.1. Les résultats de ces opérations d'optimisation : paramètres de maille, les positions atomiques optimales calculées sont regroupées dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Paramètre de maille a (Å), le volume V (Å^3) etle modules de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' (sans unité) de NiMnAs calculés en utilisant la méthode FP-LAPW (GGA-WC et GGA-PBE) et ceux du prototype NiMnSb.

	a	V	B	*B'*
WC	5.556	171.5960	144.134	4.90
PBE	5.635	178.9692	127.34	3.39
NiMnSb [8]	5.811	196.2242	131.86	5.82

Sur les figures III 1, nous présentons la variation de l'énergie totale en fonction de volume dans trois types 1, 2 et 3, en utilisant les deux approximations (a) : GGA-WC et (b) : GGA-PBE**.**

En analysant les graphes d'optimisation, chaque courbe présente un minimum correspondant au volume d'équilibre où la structure est la plus stable, ces graphes montrent que la structure la plus stable qui correspond un minimum d'énergie et celle de type 2, en utilisant les deux approximations GGA-WC et GGA-PBE.

En comparant les deux fonctionnelles, GGA-PBE prédit des énergies légèrement plus basses que GGA-WC, avec des volumes d'équilibre proches, traduisant une bonne cohérence des résultats. A noter que nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'autres résultats pour les comparés avec nos résultats obtenus, ni théorique ni expérimental. Alors, nos résultats de paramètres de maille est comparables à celui du prototype NiMnSb de 5.811Å [8]. Par conséquent, nous adopterons la structure II (voir Figure. III.2) pour la suite de notre travail visant à étudier les différentes propriétés du composé half-Heusler NiMnAs.

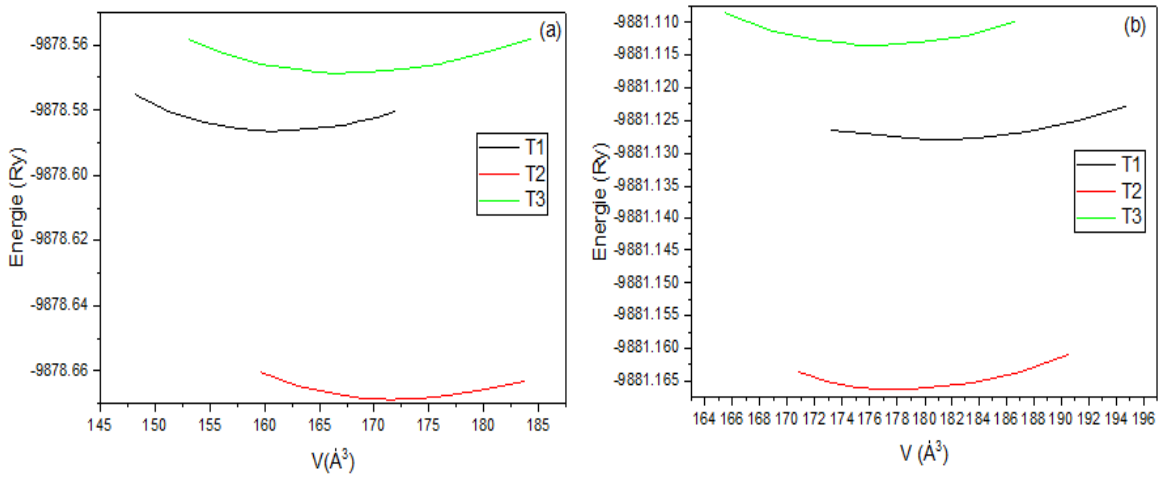

Figure. III. 1 La variation de l'énergie en fonction du volume en utilisant la méthode FP-LAPW (a) GGA-WC et (b) GGA-PBE.

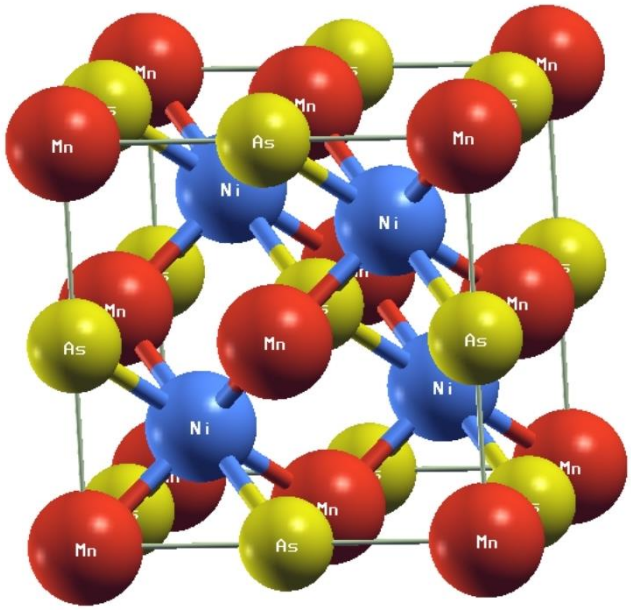

Figure. III. 2. La structure optimisée

III.4. Propriétés électroniques de NiMnAs

Les propriétés électroniques permettent de connaître le comportement de conduction électrique d'un matériau (conducteur, semi-conducteur ou isolant) et de comprendre les relations entre les différents atomes qui le constitue, telles que la structure de bande, la densité des états et la densité électronique. Ces propriétés sont calculées et étudiées grâce à des

calculs précis en utilisant la méthode FP-LAPW et les deux approximations GGA-WC et GGA-PBE incluant le potentiel TB-mBJ.

a. La structure de bande

La structure de bandes électroniques d'un solide décrit la répartition des énergies des électrons dans la bande de valence et la bande de conduction. L'énergie de la bande interdite (gap) entre ces deux bandes est cruciale pour déterminer si un matériau est conducteur, semi-conducteur ou isolant. Pour calculer cette structure, on utilise des méthodes *ab initio* après optimisation de la structure cristalline, en choisissant des points k de haute symétrie dans la zone de Brillouin pour déterminer ces propriétés électroniques du matériau.

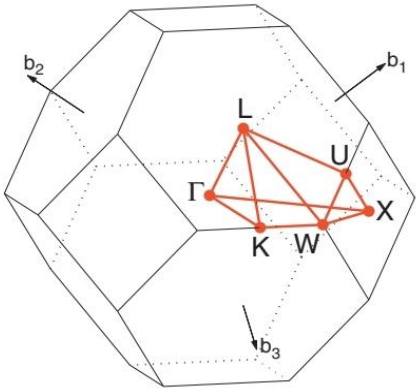

Figure. III. 3. Zone de Brillouin du réseau CFC. Path: Γ-X-W-K-Γ-L-U-W-L-K-U-X [9].

La Figure. III.3 montre la zone de Brillouin associée au réseau cubique face centrée (cfc), Avec les points-k de haute symétrie (Γ-X-W-K-Γ-L-U-W-L-K-U-X) utilisés dans le calculde la structure de bande réalise dans cette étude. Les calculs des structures de bande du composé NiMnAs ont été effectués suivant les directions de haute symétrie dans cette première zone de Brillouin liée à la structure cubique, et ont été réalisés à 0 GPa avec des paramètres de maille optimaux et en utilisant les deux approximations GGA-WC et GGA-PBE, et en introduisant le potentiel TB-mBJ pour les spins up et down dans la configuration de spin ferromagnétique (FM).Les différentes structures de bandes obtenues pour notre half-Heusler sont illustrées dans les figures III.3 et III.4.

Dans l'approximation GGA-PBE (Figure. III.4), nous remarquons que la valeur du gap énergétique est Eg=0 eV pour le spin up, ce qui indique un caractère métallique. En revanche, pour le spin down, une zone interdite apparaît autour du niveau de Fermi. Le sommet de la bande de valence (VB) est situé au point Γ, tandis que le bas de la bande de conduction (CB)

se trouve au point X, ce qui montre que NiMnAs possède une bande interdite indirecte. En utilisant le potentiel TB-mBJ, on observe que cette bande interdite indirecte (Γ→X) est d'environ 0.7 eV.

Dans la deuxième approximation, GGA-WC (Figure. III.5), le spin up présente également un caractère métallique (Eg=0). Pour le spin down, le sommet de la bande de valence est situé au point Γ et le bas de la bande de conduction au point X, indiquant une bande interdite indirecte avec une valeur de Eg=0.81eV. En revanche, en utilisant le potentiel TB-mBJ, cette bande interdite indirecte (Γ→X) est estimée à environ 0.71 eV.

Pour conclure, les différentes structures de bandes calculées pour les deux approximations GGA (PBE et WC), en utilisant le potentiel TB-mBJ, révèlent un comportement semi-métallique pour le spin up et semi-conducteur pour le spin down, ce qui est caractéristique des matériaux demi-métalliques. Les valeurs des bandes interdites (gap) ainsi que leur nature (directe ou indirecte) sont résumées dans le tableau II.3. On observe que ces valeurs varient selon l'approximation utilisée. En particulier, une légère augmentation du gap est constatée lors du passage des approximations GGA (PBE et WC) vers le potentiel TB-mBJ.

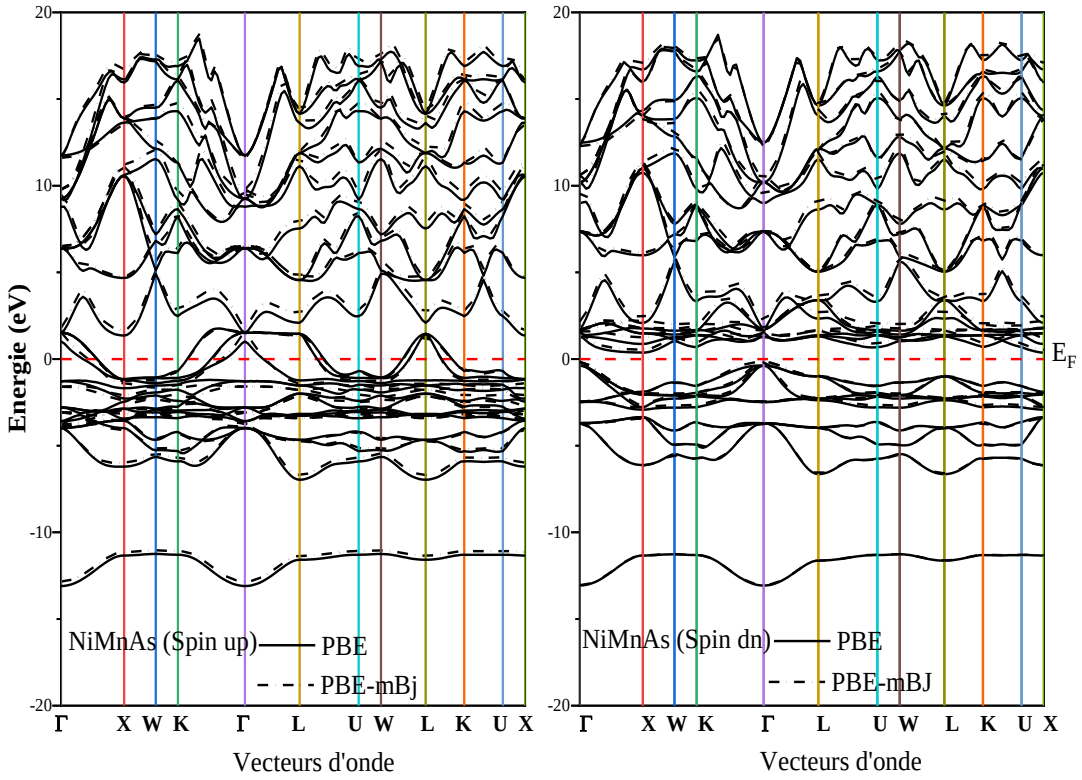

Figure.III.4. Structures de bande calculées de NiMnAs en utilisant PBE-mBJ.

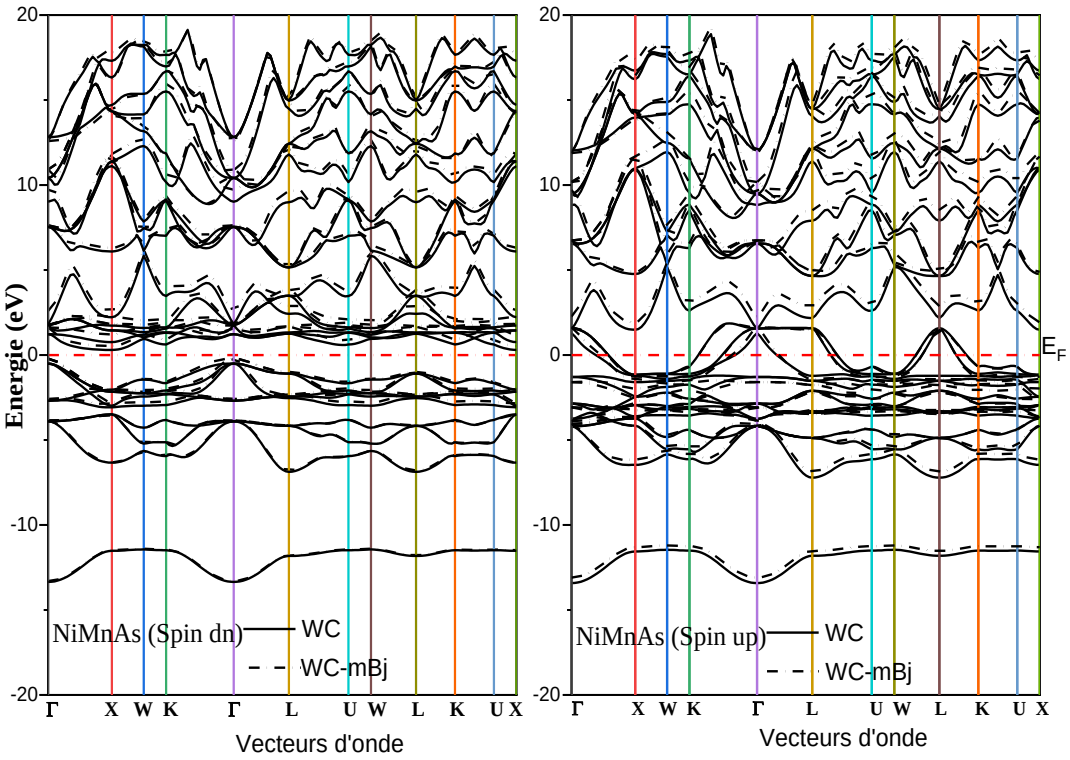

Figure .III. 5. Structures de bande calculées de NiMnAs en utilisant WC-mBJ.

Tableau III.3. Energies de gap Eg(eV) de NiMnAs calculéees en utilisant la méthode FP-LAPW (GGA-WC, GGA-PBE et lapproche mBJ)

.	WC		PBE	
	WC	WC+mBJ	PBE	PBE+mBJ
Spin up	0.00	0.00	0.00	0.00
Spin dn	0.81 (Γ→X)	0.71 (Γ→X)	0.75 (Γ→ X)	0.7 (Γ→ X)

b. Densité d'états électroniques DOS

La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés les plus importantes qui nous renseigne sur le comportement et le caractère du système (magnétique ou non, métal, semi-conducteur, …). Elle nous permet aussi de connaitre la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule (ioniques ou covalentes). A partir des courbes de densités d'états partielles (PDOS), on peut déterminer le caractère prédominant de chaque région, comme on peut prendre en compte la polarisation de spin (les spins up et down).

Dans notre travail, la densité d'états totale (TDOS) et partielles (PDOS) de la phase ferromagnétique du half-Heusler NiMnAs ont été calculées à leurs états d'équilibre par les deux approximation GGA-PBE et GGA-WC.

Les résultats projetés entre -7 eV et 5eV sont illustrés sur les figures III.6. Et III.7. Le niveau de fermi (EF) est pris à une énergie de 0 eV. On remarque que les courbes du GGA-PBE et GGA-WC se ressemblent avec une légère différence, donc on constate que l'utilisation de la GGA-PBE et GGA-WC n'influe pas de façon appréciable sur l'aspect des densités d'états.

Sur les deux figures de DOS, on remarque clairement l'existence du caractère magnétique du composé NiMnAs à travers la densité d'état électronique totale (TDOS). Celle-ci montre une dissymétrie marquée entre les états de spin ↑ et les états de spin ↓, ce qui indique l'existence d'une polarisation de spin ferromagnétique et un moment magnétique non nul avec un comportement magnétique dominant.

Le comportement semi-métallique du composé NiMnAs observé sur la structure de bande est confirmé par l'analyse de la densité d'état électronique totale (TDOS), en l'occurrence, un gap énergétique est présent exclusivement pour le spin minoritaire, par conséquent notre alliage est un demi-métal (half-metal) idéal pour les applications spintroniques.

La densité d'états totale (DOS totale) et partielle (PDOS) montre que les états près du niveau de fermi sont principalement dominés par les orbitales d de atomes de Mn et Ni, en particulier les d(Mn) qui présentent un pic marqué juste en dessous et autour de 0 eV. Cela suggère une forte contribution de Mn dans les propriétés électroniques et magnétiques du matériau.

La bande de valence (VB) s'étend approximativement de -7 eV à 0 eV, et se compose de deux sous -parties :

- La partie inférieure (environ de -7 eV à -2 eV) est dominée par les états p de l'As accompagnés d'une légère contribution des orbitales d de Ni et de Mn
- La partie supérieure (environs de -2 eV à 0 eV) est majoritairement constituée des états d(Mn) et d(Ni), avec une certaine hybridation avec les p(As)

Dans la bande de conduction (CB), au -delà de 0 eV, on observe également une forte contribution des orbitales d, indiquant que les états de conduction sont aussi influencés par éléments de transition (Ni et Mn)

Enfin, la présence d'une hybridation modérée entre les orbitales p(As) et d(Ni,Mn) implique une liaisons type ionique-covalente mixte.

De meme pour l'alliage NiMnAs (Figure III .7) GGA-WC montrent clairement une séparation entre les états de spin up et dn, ce qui met en évidence le caractère magnétique du composé.

La densité d'états total (DOS TOTAL) révèle une forte contribution autour du niveau de fermi (0 eV), principalement due aux orbitales d du Mn et en partie aux états d du Ni, indiquant que ces deux éléments jouent un rôle majeur dans les propriétés électronique et magnétique du matériau.

On observe également une hybridation covalente modérée entre :

- Les orbitales d(Mn) et p(As) dans la bande valence (entre -6 eV et 0 eV)
- Ainsi qu'entre les états d(Ni) et p(As) dans la bande de conduction.

Les courbes PDOS (densité d'états partielle) montrent aussi que :

- Les états p de l'atome d'As contribuent significativement à la partie basse de la bande de valence
- Tandis que les états d de Mn dominent nettement autour du niveau de fermi, surtout pour le spin -up.

Cela suggère l'existence d'une hybridation faible à modérée entre les orbitales d(Mn,Ni) et p(As), ce qui conduit à une liaison covalente à faible caractère ionique dans l'alliage NiMnAs.

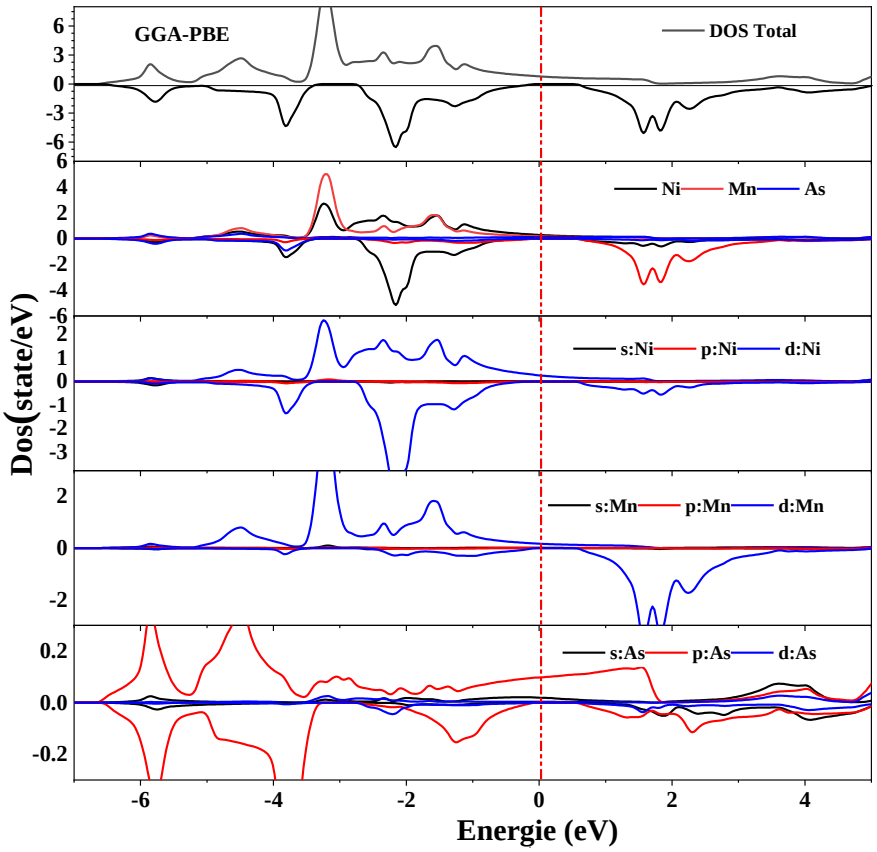

Figure. III.6. Densité d'états Totale et Partielle des états de NiMnAs calculée par GGA-PBE pour les spins up et dn.

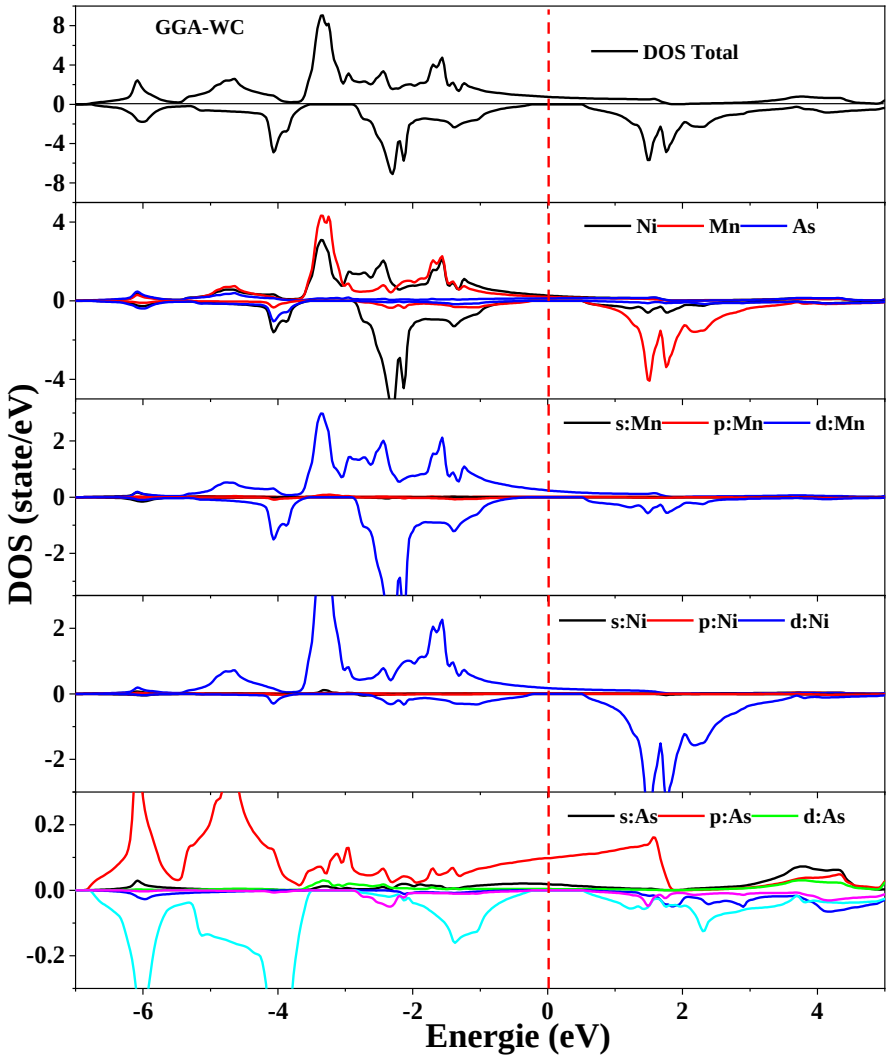

Figure.III.7. Densité d'états Totale et Partielle des états de NiMnAs calculée par GGA-WC pour les spins up et dn.

c. la densité électronique

Pour donner une bonne description pour les liaisons chimique dans NiMnAs, nous avons calculé la densité de charge de notre matériau. Les cartes de la densité de charge servent comme un outil complémentaire pour parvenir à une bonne compréhension de la structure électronique du système étudié et par conséquent sur le caractère ionique ou covalent des liaisons .la densité de charge électronique est définie comme étant la probabilité de trouver un électron de charge «e» dans une région de l'espace.

La Figure III.8. Montre la distribution de la densité de charge dans un plan contenant les atomes Ni,Mn et As. On observe une répartition notable de la charge entre les différents

atomes Ni, Mn et As, ce qui indique l'existence des liaisons covalentes à faible caractère ionique.

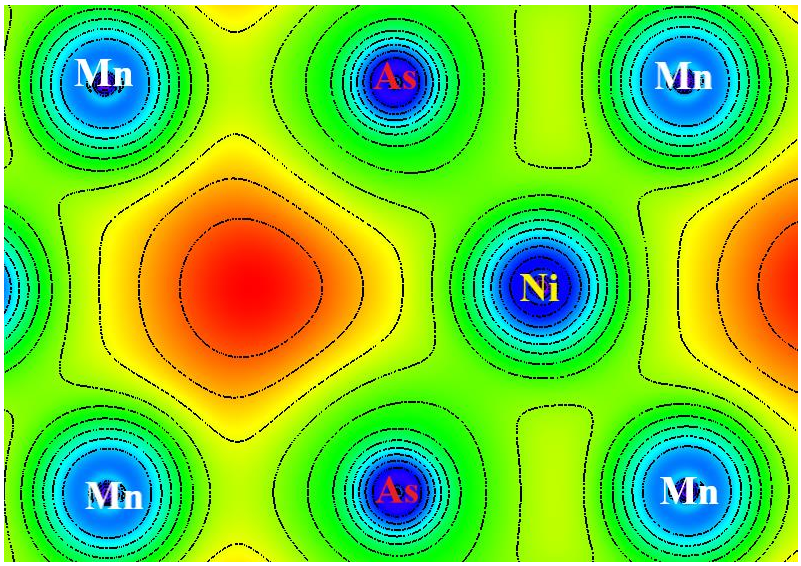

Figure.III.8 La densité de charge des états de NiMnAs calculée par GGA-WC.

II.4.2. Propriétés magnétiques de NiMnAs

La structure optimisée de l'alliage NiMnAs a été étudiée afin de déterminer ses propriétés magnétiques en analysant les moments magnétiques total et partiel. Les calculs ont été effectués en utilisant les méthodes WC, WC-mBJ, PBE et PBE-mBJ. Le moment magnétique total de ce matériau résulte de la somme des moments magnétiques partiels des atomes et la contribution de la zone interstitielle.

Les résultats obtenus montrent que le moment magnétique total est constant et égal à 4,000 μB en utilisant les différentes approximations, ce qui témoigne de la stabilité magnétique de l'alliage. Le magnétisme du composé est principalement dû à l'atome de Mn, qui contribue de manière dominante au moment magnétique total, avec des valeurs allant de 3,371μB à 3,631μB selon la méthode utilisée, cette forte contribution est typique pour les alliages Half-Heusler, où l'élément de transition joue un rôle central dans les propriétés magnétiques.

L'atome de Ni contribue de façon modérée au moment magnétique, avec des valeurs comprises entre 0.292 µB et 0.382 µB , tandis que l'atome de As montre une polarisation magnétique faible et négative. La zone interstitielle, quant à elle, contribue positivement, notamment dans les méthodes WC et PBE.

Calcul du moment en utilisant la formule de Slater-Pauling pour les Half-Heusler (XYZ) :

$$M^t = Z^t - 18$$

M^t: moment magnétique total

z^t: nombre total d'électrons de valence

Ni : 10 électrons de valence

Mn : 7 électrons de valence

As : 5 électrons de valence

$$Z^t = 10(Ni) + 7(Mn) + 5(As) = 22$$

$$M^t = 22 - 18 = 4\mu B$$

Le moment magnétique total de NiMnAs selon la règle de Slater-Pauling est de 4µb.

Tableau III .4. Le moment magnétique total et partiel (µB) de NiMnAs.

Méthode		Zone Interstitiel	M_{Ni}	M_{Mn}	M_{As}	Moment Total
WC	WC	0.278	0.382	3.371	-0.031	4.000
	WC-mbJ	0.131	0.332	3.599	-0.062	4.000
PBE	PBE	0.271	0.345	3.425	-0.042	4.000
	PBE-mBJ	0.149	0.292	3.631	-0.072	4.000

III. Propriétés élastiques

Pour de confirmer la stabilité et les différentes propriétés mécaniquesde notre alliage, une étude des propriétés élastiques a été menée. Étant donné que le composé NiMnAs présente une symétrie cubique, nous avons déterminé les trois paramètres élastiques indépendants, à découvrir C_{11}, C_{12} et C_{44}[10].Grâce à l'utilisation de la méthode FP-LAPW intégrée dans le logiciel Wien2K, nous avons réussi à déterminer les constantes élastiques de NiMnAsen utilisant l'approximation GGA-PBE.La stabilité mécanique des matériaux cubiques doit répondre aux critères de stabilité deBorn-Huang$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0$,$C_{44} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$, $C_{12} < B < C_{11}$[11], ces trois coefficients sont regroupés dans le tableau III.5.

Tableau III .5. Les constantes élastiques calculées C_{ij}(en GPa) de NiMnAs en utilisant la méthode FP-LAPW-GGA-PBE, comparées au prototype NiMnSb.

Constante	C_{11}	C_{12}	C_{44}

NiMnAs	190.746	123.546	95.6918
NiMnSb	138	45	48

Premièrement, il est claire que tous les coefficients calculés C_{ij} obéissent aux critères de stabilité de Born-Huangce qui suggère la stabilité mécanique de l'alliage half-Heusler NiMnAs, aussi, les valeurs obtenues sont signécativement élevées par apport à ceux observées expérimentalement dans le prototype NiMnSb.

Par la suite, on peut déterminer d'autres quantités élastiques tels que le module de compression B, le module de cisaillement G, le module de Young E, le coefficient de Poisson νde NiMnAs, en se servant des approximations de Voigt-Reuss-Hill [12].

$$B = B_V = B_G = (C_{11} + 2C_{12})/3 \qquad \text{(III.2)}$$

Le module de cisaillement, également appelé module de glissement. G est la constante qui établit le lien entre la contrainte de cisaillement et la déformation pour un matériau isotrope élastique. Elle est caractérisée comme étant le quotient de la contrainte de cisaillement sur la déformation correspondante, définie par l'équation suivante :

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \qquad \text{(III .3)}$$

Où G_V est le module de Voigt de cisaillement associé aux limites supérieures des valeurs de G, et G_R représente le module de cisaillement de Reuss, pour les cristaux cubiques correspondant à la limite inférieure de G. On exprime G_V et G_R comme suit :

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

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

Le module de Young E, également connu sous le nom de module de rigidité longitudinale ou de module de traction, est la constante qui fait le lien entre la contrainte en traction (ou en compression) et l'initiation de la déformation d'un matériau élastique isotrope. Il est établi en se basant sur la relation suivante :

$$E = \frac{9BG}{(3B + G)} \qquad \text{(III .6)}$$

Le coefficient de Poisson ν représente le rapport entre la compression latérale et l'extension verticale lorsqu'un matériau subit une traction monodimensionnelle de manière élastique. Il est établi en se basant sur la relation qui suit :

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11}+C_{12}} \qquad \text{(III .7)}$$

Les valeurs calculéesde module de compressibilité B, Module de cisaillement G, module d'Young E, et du coefficient de Poisson (ν)sont résumés dans le tableau III.6.

Tableau III .6. Le module de compression (Bulk Modulus B), module de cisaillement (Shearmodulus G), module de Young (E) (en GPa) et le coefficient de Poisson (ν) de NiMnAs calculés en utilisant la méthode FP-LAPW-GGA-PBE**.**

Modules	B	G	E	ν
NiMnAs	145.95	62.94	165.08	0.31

Le module de Young E est un indicateur de la rigidité d'un matériau, plus cette valeur est élevée plus le matériau est rigide et résistant à la déformation élastique sous l'effet des contrainte mécanique. Pour le composé NiMnAs, la valeur obtenue du module de Young est de 165,08GPa, ce qui une rigidité proportionnelle et suggère la solidité du matériau.

Le coefficient de Poisson (ν) fournit des indications sur la nature des liaisons interatomiques et leur comportement sous contraintepour NiMnAs, il est 0.31, ce qui monte que le caractère ionique est présent dans les différentes liaisons de notre matériau surtout Ni-As et Mn-As.

Le rapport de Pugh (Pg), qui permet de déterminer la ductilité ou fragilité d'un matériau,est défini comme le rapport entre le module de Young E et module de cisaillement G une valeur supérieure à 1.75 indique un matériau ductile, tandis qu'une valeur inférieure traduit un caractère fragile. Pour NiMnAs, le rapport de Pugh est de 2.32, ce qui suggère que ce matériau possède un comportement ductile, capable de subir une certaine déformation plastique avant rupture.

La pression de Cauchy (Cp), définie comme la différence entre C_{12} et C_{44}, donne également une indication sur la nature des liaisons interatomique. Pour NiMnAs, la valeur de $C_p = C_{12} - C_{44} = 123.546 - 95.6918 = 27.85\ GPa$est positive, ce qui indique la

prédominance des liaisons métallique et donc une bonne ductilité du composé, en cohérence avec le résultat obtenu via le rapport de Pugh.

Le facteur d'anisotropie Zener A quantifie le niveau d'anisotropie dans l'état solide. Il adopte la valeur de 1 pour un matériau totalement isotrope. Pour des quantités inférieures ou supérieures à l'unité, il sert d'indicateur du niveau d'anisotropie. L'anisotropie de Zener (A) est déterminée en se basant sur les valeurs récentes calculées des constantes élastiques, suite à la relation

$$A = \frac{2C_{44}}{(C_{11}-C_{12})} \qquad \text{(III .8)}$$

Tableau III. 7. Le facteur d'anisotropie (A) et le rapport de Paugh (P_g) (sans unité) et la pression de Caushy (Cp) (en GPa) de NiMnAs calculés en utilisant la méthode FP-LAPW-GGA-PBE

	A	P_g	C_P
NiMnAs	2.85	2.32	27.85

Un matériau isotrope aurait une valeur proche de 1, alors e facteur d'anisotropie (A) obtenu pour notre matériau est de 2.85 ce qui indique que le matériau NiMnAsest mécaniquement anisotrope, c'est -à-dire que ses propriétés mécaniques varient selon la direction dans le cristal.

Références

[1]. Walid, B. Thèse de Doctorat, 'Contribution à l'étude des propriétés structurelles, élastiques, électroniques, magnétiques, thermoélectriques et thermodynamique des alliages Heusler', Ahmed Zabana University - Relizane, (2023).

[2]. Fatiha, B. Thèse de Doctorat, 'Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques, magnétiques et thermodynamiques des alliages Heuslers: Matériau prospectif pour spintronique', University of D.L Sidi Bel Abbes, (2022).

[3]. Tagrerout, A. Thèse de Doctorat, 'Calculs DFT des stabilités structurales, propriétés mécaniques, électroniqueset optiquespour les alliages quaternairesCu2Zn1−xCdxSnS4', Université Hassiba Benbouali de Chlef, (2023).

[4]. Matougui, M. Thèse de Doctorat, 'Etude ab-initio des propriétés physiques des matériaux *Heusler* (X_2YZ) et demi*Heusler* (XYZ)', Abdel Hamid Ibn Badis University – Mostaganem, (2019).

[5]. Berhail, Y. Memoire De Fin D'Etudes, 'EtudeparDFTdes propriétés structurales, électroniques et élastiques del'oxyde HoMnO3', Université Mohamed Khider – Biskra, (2019).

[6]. Populaire, E., Melle. BouldiabYassmine. Abdel Hamid Ibn Badis University – Mostaganem, (2023).

[7]. Mohamed, M.M. Thèse de Doctorat, 'Etude ab-initio des propriétés physiques des matériaux*Heusler* (X_2YZ) et demi*Heusler*(XYZ)', Abdel Hamid Ibn Badis University – Mostaganem, (2020).

[8]. Pugaczowa-Michalska, M. 'Pressure behaviour and thermal expansion *of* NiMnSb fromfirst principles calculations', Solid state communications, 140, (2006).

[9]. Setyawan, W., S. Curtarolo. 'High-throughput electronic band structure calculations:Challenges and tools', Computationalmaterials science, 49, (2010).

[10]. Badia, A. Thèse de Doctorat, 'Etude de premiers principes des propriétés structurales, élastiques, magnéto-électroniques et thermoélectriques des matériaux half-HeuslerRhCrZ (Z= Si, Ge, P, As)', University of D.L Sidi Bel Abbes, (2021).

[11]. Semassel, E. Thèse de Doctorat, 'Propriétés structurales, électroniques, optiques, magnétiques etthermoélectriquesde *MgS*dopé par les métaux de transition (Cr, Cd, Zn, Co et Ni)', Université 8 Mai 1945 – Guelma, (2024).

[12]. Youcef, G. Thèse de Doctorat, 'Magnetic properties of Heusler alloysNi2XY(X= Mn, Co. Y= Al, *Ga*, Sn)', University of D.L Sidi Bel Abbes,(2018).

[13]. Fatiha, B. Thèse de Doctorat, 'Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques, magnétiques et thermodynamiques des alliages Heuslers: Matériau prospectif pour spintronique', University of D.L Sidi Bel Abbes, (2022).

Conclusion

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés du composé NiMnAs en utilisant des calculs *ab initio* basés sur méthode FP-LAPW implémentée dans le code Wien2K avec les approximations GGA-WC et GGA-PBE, toute en visant les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et mécanique du composé susmentionné.

- **Propriétés structurales et mécaniques,** les résultats obtenus indiquent que NiMnAs est mécaniquement stable et possède une bonne rigidité mécanique, avec un module de Young de 165.08GPa, reflétant une solidité élevée. Le coefficient Poisson (0.31) et le rapport de Pugh (2.32) suggèrent un comportement ductile, c'est -à-dire une capacité à subir une certaine déformation plastique avant rupture. Le facteur d'anisotropie (A =2.85) montre que le matériau est mécaniquement anisotrope. La pression de Cauchy positive confirme la nature métallique des liaisons internes
- **Propriétés magnétiques,** le composé NiMnAs présente un moment magnétique total stable de 4.000 μB principalement dû à l'atome de Ni et la zone interstitielle contribue aussi positivement, ce qui traduit la stabilité de l'état magnétique du matériau.
- **Propriétés électroniques,** l'étude des propriétés électroniques du composé NiMnAs à l'aide des approximations GGA-WC, GGA-PBE et du potentiel TB-mBJ révèle un comportement demi-métallique. Le canal spin up présente un caractère métallique (gap nul), tandis que le canal spin down possède une bande interdite indirecte ($\Gamma \rightarrow X$) d'environ 0,7 eV. La densité d'états (DOS) confirme le comportement ferromagnétique du matériau par une forte dissymétrie entre les deux spins up et dn. La carte de densité électronique indiquent l'existence de liaisons covalentes à caractère ionique entre les différents atomes.
- **En terme de conclusion,** le composé NiMnAs est mécaniquement stable, ductile et présente des propriétés magnétiques stables, ce qui le rend prometteur pour des applications dans le domaine de la spintronique et des matériaux multifonctionnels.

Résumé

Les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et mécaniques du composé Half-Heusler NiMnAs ont été étudiées par calculs ab initio (DFT) utilisant la méthode FP-LAPW dans WIEN2k. Les résultats révèlent une bonne stabilité mécanique, un comportement demi-métallique (gap indirect ~0,7 eV), et un moment magnétique total de 4,00 μB. Ces caractéristiques indiquent que NiMnAs est un matériau prometteur pour la spintronique.

Mots-clés : DFT, ab initio, propriété électroniques, magnétiques, mécaniques, spintronique

Abstract

The structural, electronic, magnetic, and mechanical properties of the Half-Heusler compound NiMnAs were studied using ab initio (DFT) calculations via the FP-LAPW method in WIEN2k. The results show good mechanical stability, half-metallic behavior (with ~0.7 eV indirect gap), and a total magnetic moment of 4.00 μB, making NiMnAs a promising material for spintronic applications.

Keywords: DFT, ab initio, electronic property, magnetic, mechanical, spintronics

الملخص

تمت دراسة الخواص البنيوية، الإلكترونية، المغناطيسية والميكانيكية لمركب Half-Heusler NiMnAs باستخدام حسابات ab initio المبنية على نظرية دالة الكثافة (DFT)، وذلك باستخدام طريقة الموجات المستوية الخطية المعززة بإمكان كامل (FP-LAPW) كما هي مطبقة في برنامج WIEN2k. بينت النتائج أن المركب يتمتع بثبات ميكانيكي جيد وسلوك نصف معدني يتمثل في فجوة طاقة غير مباشرة تقارب 0.7 eV، بالإضافة إلى عزم مغناطيسي كلي مقداره 4.00 μB، مما يشير إلى استقرار مغناطيسي ويجعله مرشحًا واعدًا لتطبيقات السبينترونيك.

الكلمات المفتاحية: نظرية الكثافة الوظفة، الخواص الإلكترونية، المغناطيسية، الميكانيكية، السبينترونيك.

.