

**Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique**

**Département de Physique**

**Filière: Physique**

**MÉMOIRE DE FIN D'ETUDE**

Pour l'Obtention du Diplôme de Master Physique

Option : **Physique des matériaux**

Présenté par :

**Mlle CHAMOUMA Nawal**

THEME :

**Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques  
du composé demi-Heusler NiMnGa**

**Soutenu le : 06-06-2023**

**Devant le jury composé de :**

M. BELBACHIR Souheil    M.C.B    Université de Mostaganem    Président

M. BOUATTOU Miloud    M.A.A    Université de Mostaganem    Examineur

M. ABBASSA Hamza    M.C.A    Université de Mostaganem    Encadrant

**Année Universitaire 2022-2023**

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à:*

➤ *Mes très chers parents*

*\*Allah yafhadhoum !\*.*

➤ *Toute ma famille.*

➤ *Mon encadrant ABBASSA Hamza.*

➤ *Tous mes enseignants.*

➤ *Tous mes amis et mes collègues sans exception.*

*CHAMOUMA Nawal.*

## Remerciements

J'exprime toute ma reconnaissance à mon encadrant **Mr Hamza ABBASSA**, maître de conférence classe A, au département de Physique, à l'université de Mostaganem, pour ses conseils qui m'ont été d'une grande utilité dans la rédaction de ce mémoire.

Je tiens à exprimer mes remerciements à **Mr Souheil BELBACHIR**, maître de conférence classe B, à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté de présider le jury.

Je remercie sincèrement **Mr Miloud BOUATTOU**, maître assistant classe A, à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Enfin, je remercie mes parents, ma famille et mes amis pour leurs encouragements.

## Liste des abréviations

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

*LDA* : Approximation de la Densité Locale (Local Density Approximation)

*GGA* : Approximation du gradient généralisé (Generalized gradient approximation)

*GGA-PBE* : Approximation du Gradient Généralisé de Perdew , Burk et Ernzerhof

*FP-LAPW* : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total

*NM* : Non-magnétique (Non-magnetic)

*FM* : Ferrimagnétique (Ferrimagnetic)

$E_F$  : Niveau de Fermi (Fermi level)

$a$  : Paramètre de maille (Lattice parameter)

$M$  : Le moment magnétique.

*DOS* : Densité d'états (Density of States)

*TDOS/PDOS* : Densité d'états totale / partielle ( Total / Partial density of states)

$B$  : Module de compressibilité (Bulk modulus)

## Listes des figures:

Figure	Titre de figure	page
I.1	Principales combinaisons de formation des alliages Heusler.	05
I.2	Fritz Heusler	06
I.3	Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler.	07
I.4	Structure cristalline de l'alliage demi Heusler cubique.	08
I.5	Représentation de diverses structures d'alliages Heusler complets.	10
I.6	Les différents types de désordre pouvant survenir dans la structure (half/full) Heusler: (a) désordre de type $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , (b) désordre de type $\text{CsCl}$ , (c) désordre de type $\text{CaF}_2$ , (d) désordre de type $\text{BF}_3$ , (e) désordre de type $\text{NaTl}$ et (f) désordre de type tungstène.	11
I.7	Structure cristalline d'Heusler quaternaire.	12
I.8	(a) Alliages demi-Heusler de type XYZ (structure $\text{C1}_b$ ) avec un seul sous réseau magnétique, du fait que seulement les atomes sur les sites octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) Alliages full-Heusler de $\text{X}_2\text{YZ}$ (structure $\text{L2}_1$ ) avec deux sous réseaux magnétiques d'où la possibilité d'un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique.	13
I.9	Classification des matériaux magnétiques.	14
I.10	Illustration schématique de la densité des états: (a) d'un métal, (b) d'un semi-métal, (c) un métal (spin polarisé), (d) un ferromagnétique, (e) un ferromagnétique demi-métallique, et (f) un ferrimagnétique semi-métallique.	15
I.11	Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B), et d'un matériau demi-métallique (C).	16
I.12	La courbe Slater-Pauling pour les métaux de transitions $3d$ et leurs alliages.	17
I.13	La courbe Slater-Pauling: (a) moment magnétique total $M_T$ du spin des composés demi-Heusler en fonction du nombre des électrons de valence $Z_t$ , (b) moment magnétique total $M_T$ du spin des composés full-Heusler en fonction du nombre des électrons de valence $Z_t$ .	18
II.1	L'énergie totale calculée pour l'alliage $\text{NiMnGa}$ en fonction du volume dans les deux structures, cubique ( $\text{C1}_b$ ) et hexagonale (type $\text{ZrBeSi}$ ) pour les deux états (FM et NM).	26
II.2	La densité d'états totale et partielle de l'alliage $\text{NiMnGa}$ .	27
II.3	La structure de bandes de l'alliage demi Heusler $\text{NiMnGa}$ dans la structure hexagonale (spin up).	28
II.4	La structure de bandes de l'alliage demi Heusler $\text{NiMnGa}$ dans la structure hexagonale (spin down).	29

## Listes des Tableaux

<b>Tableau</b>	<b>Titre du tableau</b>	<b>page</b>
I.1	Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure cubique de type $C1_b$ .	09
I.2	types de désordre atomique de la structure des alliages Heusler.	10
II.1	Paramètres de maille $a$ et $c$ en ( $\text{\AA}$ ), module de compressibilité $B$ (GPa), et sa première dérivée $B'$ de l'alliage demi-Heusler NiMnGa dans l'état fondamental, comparés aux valeurs théoriques et expérimentales.	26
II.2	Les moments magnétiques (total et local en ( $\mu_B$ )), et la polarisation de spin de l'alliage demi-Heusler NiMnGa à l'état fondamental.	30

# Table des matières

Introduction générale: .....	1
------------------------------	---

## Chapitre I : Les alliages Heusler

I-1. Introduction: .....	5
I-2. Historique: .....	6
I-3. Classification des alliages d'Heusler: .....	6
<i>I-3-1. Les alliages demi-Heusler (Half-Heusler):.....</i>	<i>8</i>
<i>I-3-2. Les alliages Heusler (Full-Heusler):.....</i>	<i>9</i>
<i>I-3-3. Les alliages d'Heusler quaternaires:.....</i>	<i>11</i>
I-4. Le magnétisme et alliages Heusler: .....	12
I-5. Demi-métallicité des alliages Heusler : .....	14
I-6. Règle de Slater Pauling: .....	16
I-7. Les applications: .....	19
I-8. Conclusion:.....	19
Bibliographies: .....	20

## Chapitre II : Résultats et interprétations

II-1. Introduction: .....	23
<i>II-2. Détails et techniques de calculs:.....</i>	<i>23</i>
II-3. Résultats et interprétations:.....	24
<i>II-3-1. Propriétés structurales: .....</i>	<i>24</i>
<i>I-3-2. Propriétés électroniques:.....</i>	<i>27</i>
<i>I-3-3. Propriétés magnétiques:.....</i>	<i>30</i>
II-4. Conclusion: .....	31
Bibliographies: .....	32
Conclusion générale: .....	34

*Introduction*  
*Générale*



### **Introduction générale:**

La simulation englobent un vaste domaine de recherche scientifique technologique. La simulation est le processus d'imitation d'un instrument réel ou d'un processus physique ou biologique. Elle tente de représenter et de présenter les qualités distinctives du comportement simple ou physique du système en médiatisant le comportement d'un autre système qui imite le premier, c'est une tentative de restaurer un processus dans des conditions artificielles qui est quelque peu similaire aux conditions naturelles. La modélisation est une activité scientifique intégrée à la science par Drouin (1992), qui vise à rendre une partie ou une propriété spécifique des propriétés du monde facile à comprendre, définir, mesurer, visualiser et simuler en le retournant aux connaissances existantes et généralement acceptées. Nous pouvons donc dire que la "modélisation de simulation" : le processus de création et d'analyse d'un prototype numérique d'un modèle physique pour prédire ses performances réelles. La modélisation par simulation peut également aider à prédire les schémas d'écoulement des fluides et le transfert de chaleur.

Les programmes de simulation sont des environnements privilégiés pour la modélisation et l'étude de théories et de modèles.

Les simulateurs informatiques sont devenus un élément essentiel et utile de la modélisation mathématique de nombreux systèmes naturels en physique (physique computationnelle), astrophysique, chimie et biologie, systèmes humains en économie, la psychologie, les sciences sociales et les études dans le processus d'ingénierie des nouvelles technologies, entrer dans de nombreuses industries et fournir de nombreuses expériences qui ont besoin de temps et d'argent.

Dans ce mémoire, nous nous sommes appuyés sur l'étude *ab-initio* des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé demi-Heusler NiMnGa, en utilisant la méthode *ab-initio* basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k.

Ce mémoire est structuré en deux chapitres :

Le premier chapitre I est réservé à quelques rappels sur les alliages Heusler, leurs historique, les types et les caractéristiques, et l'application dans le domaine de la spintronique.

Dans le chapitre II, on présente un bref rappel sur le fondement théorique et le code de calcul utilisé. La partie majeure de ce chapitre est réservée à l'interprétation des principaux résultats obtenus, tels que les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé étudié.

Enfin, nous concluons cette étude par une conclusion générale sur les principaux résultats obtenus, et un perspective.

# ***CHAPITRE I***

## ***Les alliages d'Heusler***

I-1. Introduction:

Les alliages Heusler ont occupé une place technologique importante dans notre ère actuelle, où ils ont pris l'intérêt des chercheurs à connaître leurs diverses caractéristiques, pour des futures applications.

Les alliages ou composés Heusler sont des matériaux spécifiques qui comprennent un grand groupe de plus de 1000 composés. Ce sont des matériaux ternaires semi-conducteurs ou même métalliques avec une stœchiométrie de 1:1:1 (également connu sous le nom « Half-Heusler») ou d'une stœchiométrie 2:1:1 connu sous le nom du «Full-Heusler» [1]. Le tableau périodique suivant présente un nombre énorme de combinaisons possibles dans la [figure I.1](#).

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89	Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn		
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Figure I.1: Principales combinaisons de formation des alliages Heusler [2].

**I-2. Historique:**

Tout a commencé en 1903 à partir du composé (MnCu), quand Fritz Heusler a trouvé que ce matériau n'était pas magnétique, il a pensé à l'ajout de certains éléments au composé où le choix été focalisé sur l'élément Sb. Le composé obtenu était  $\text{Cu}_2\text{MnSb}$ , mais le résultat obtenu était inattendu, il a remarqué qu'il avait un caractère ferromagnétique [3]. Et en 1963, il a été montré que le Mn pur qui présente un ordre de type antiferromagnétique est l'élément principal qui contribue au moment magnétique de spin dans cet alliage [4].

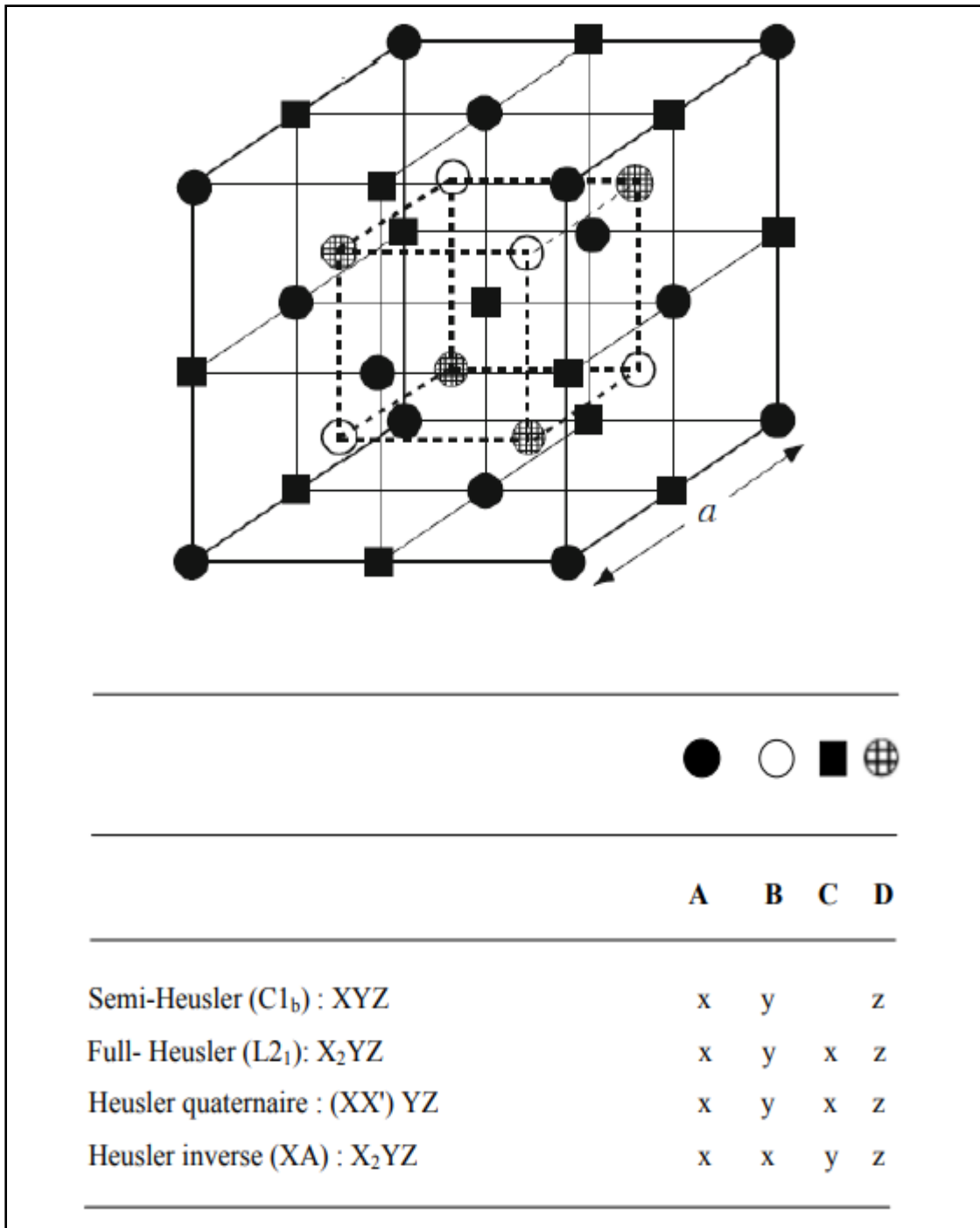


**Figure I.2:** Fritz Heusler

Les alliages Heusler ont ensuite attiré plus d'attention de la communauté scientifique depuis la première prédiction de la demi-métallicité sur un composé demi Heusler  $\text{NiMnSb}$  par Groot et *al.* en 1983. La spintronique a été découverte par Jullière en 1975, c'est une nouvelle technologie qui met à profit le spin de l'électron.

**I-3. Classification des alliages d'Heusler:**

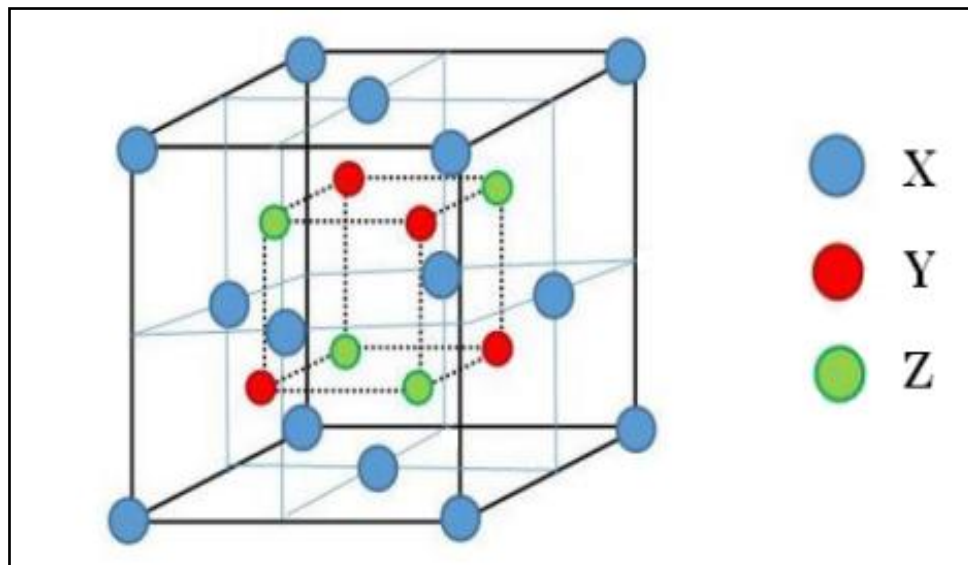
Il existe de nombreux types d'alliages Heusler, composés full-Heusler (régulier et inverse), composé demi-Heusler (half-Heusler), composé Heusler quaternaires montrés dans la [figure I.3](#).



**Figure I.3** : Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler.

### I-3-1. Les alliages demi-Heusler (Half-Heusler):

Les alliages demi-Heusler sont des alliages de formule chimique XYZ, qui peuvent être considérés en tant que composés formés de deux parties distinctes, l'une est appelée covalente et l'autre ionique. Les atomes X et Y possèdent un caractère cationique différent, par contre Z est l'équivalent anionique [5].



**Figure I.4:** Structure cristalline de l'alliage demi Heusler cubique.

La majorité des alliages demi-Heusler existent sous forme de structures cubiques (groupe d'espace 216, F-43m, C1<sub>b</sub>) qui peuvent être construites en peuplant les sites octaédriques du réseau (figure I.4).

Chaque sous-réseau de cette structure demi-Heusler est occupé par trois atomes X, Y et Z [6], et est interpénétré par trois autres sous-réseaux cubiques. Les positions wyckoff  $4a$  (0, 0, 0),  $4b$  (1/2, 1/2, 1/2), et  $4c$  (1/4, 1/4, 1/4) sont des positions occupées. Comme illustré dans le tableau I.1, ce type de structure peut contenir trois arrangements atomiques qui ne sont pas équivalents.

Arrangement	4a	4b	4c
Type I	X	Y	Z
Type II	Z	X	Y
Type III	Y	Z	X

**Tableau I.1** : Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure cubique de type  $C1_b$ .

### I-3-2. Les alliages Heusler (Full-Heusler):

Un autre type d'alliage Heusler est le full-Heusler qui a la formule chimique  $X_2YZ$  (exemple:  $Co_2MnSi$ ) [6], où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V selon le tableau périodique. Il y a quelques exceptions où le X est non-double et le Y est double, proportionnel à l'électronégativité (exemples:  $LiCu_2Sb$  et  $YPd_2Sb$ ) [7].

Les alliages Full Heusler cristallisent souvent dans la structure cubique, avec le groupe spatial  $Fm-3m$  (N° 225) [8], selon le prototype  $Cu_2MnAl$ . Si le nombre atomique de X est supérieur à celui de Y ( $Z(X) > Z(Y)$ ), les atomes X occupent les positions (0, 0, 0) et (1/2,1/2,1/2), tandis que les atomes Y et Z se trouvent aux positions (1/4,1/4,1/4) et (3/4,3/4,3/4) respectivement, [figure I.5 \(a\)](#) [9].

Il peut également se cristalliser dans la structure inversée avec le groupe spatial  $F-43m$  (N° 216) [10] du type  $Hg_2CuTi$ , dans le cas où  $Z(Y) > Z(X)$ , les atomes X sont placés aux positions  $4a$  (0, 0,0) et  $4d$  (3/4,3/4,3/4) alors que les atomes Y et Z sont situés à  $4b$  (1/2,1/2,1/2) et  $4c$  (1/4,1/4,1/4), respectivement ([figure I.5 \(b\)](#)) [9].



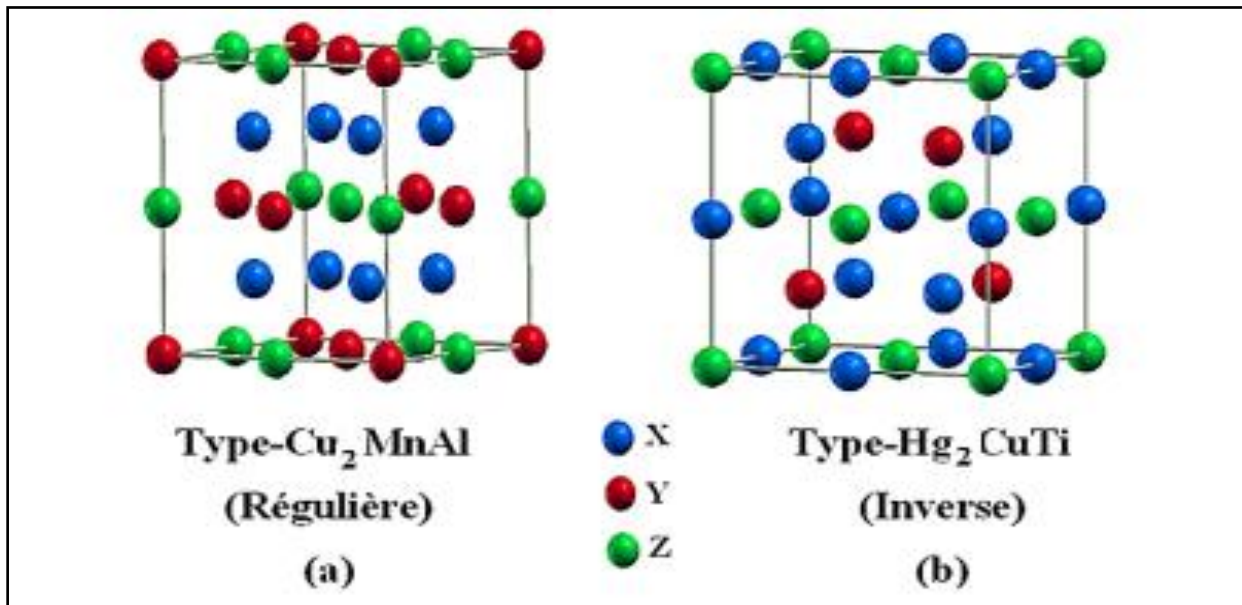
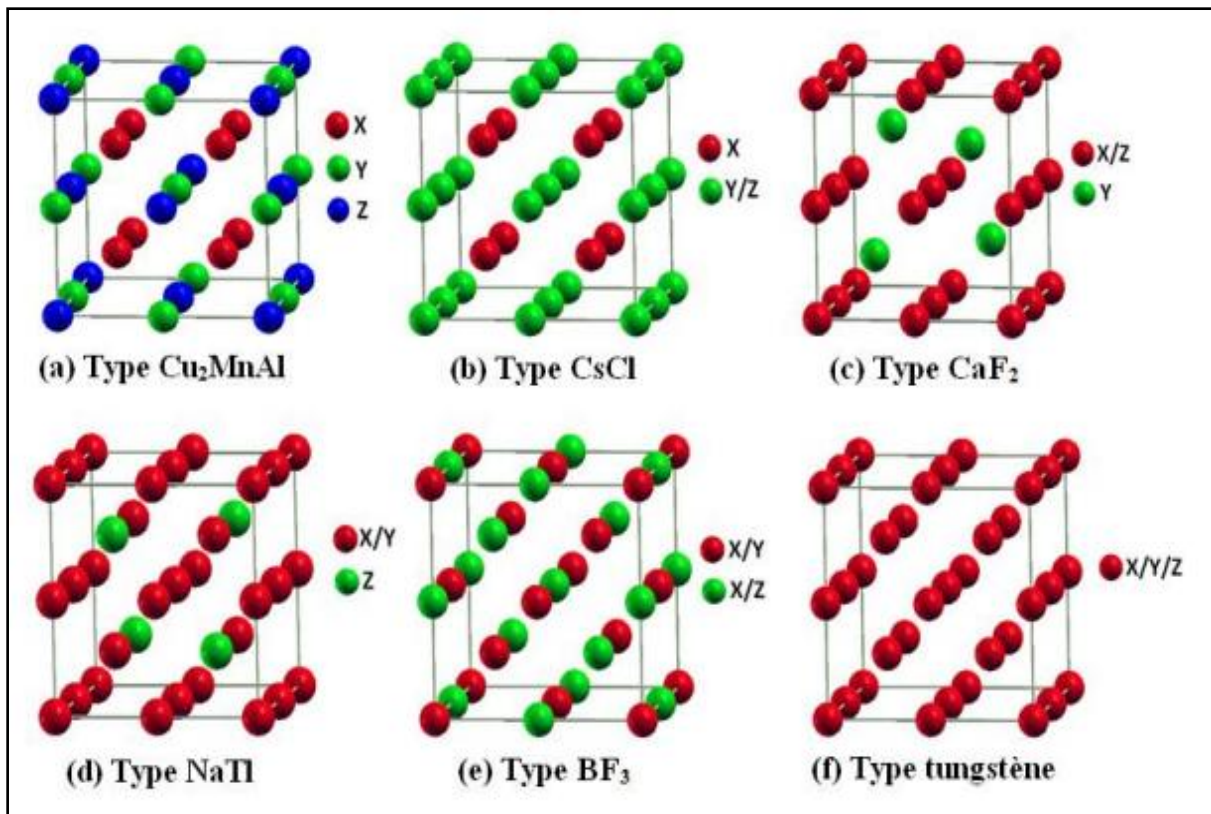


Figure I.5: Représentation de diverses structures d'alliages Heusler complets.

Grâce à des arrangements atomiques, les alliages Heusler sont décrits, et toute modification dans l'empilement peut conduire à une autre structure. Différents types de désordre atomiques de la structure cristalline régulière des alliages Heusler sont illustrés dans le tableau suivant :

	Types des atomes	positions	la phase	groupe d'espace
1	même nature	4a et 4b	C1	Fm-3m
2	-	un mélange entre les positions 4c et 4d	L2 <sub>1</sub>	Fm-3m
3	Un atome supplémentaire	4a et 4b	B2	Pm-3m
4	-	un mélange entre les positions 4a, 4c d'une part, et 4b, 4d	B32a	Fd-3m
5	même nature chimique	les positions de Wyckoff (4a, 4b, 4c et 4d)	W	Im-3m

Tableau I.2 : types de désordre atomique de la structure des alliages Heusler.



**Figure I.6:** Les différents types de désordre pouvant survenir dans la structure (half/full) Heusler: (a) désordre de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , (b) désordre de type  $\text{CsCl}$ , (c) désordre de type  $\text{CaF}_2$ , (d) désordre de type  $\text{BF}_3$ , (e) désordre de type  $\text{NaTl}$  et (f) désordre de type tungstène [11].

Nous pouvons observer les types de perturbations atomiques suivants [11] :

- 5 types désordre dans la structure demi Heusler : désordre de type  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{NaTl}$ ,  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ ,  $\text{CsCl}$ , et tungstène.
- 4 types désordre dans la structure Heusler : désordre de type  $\text{CsCl}$ ,  $\text{BiF}_3$ ,  $\text{NaTl}$  et tungstène.

### I-3-3. Les alliages d'Heusler quaternaires:

Une autre famille d'alliages Heusler,  $\text{LiMgPdSb}$ , quaternaire Heusler, dont la formule chimique  $(\text{XX}')\text{YZ}$  se compose de quatre atomes de nature différente avec X différent de X'. Où X et X' et Y sont des atomes métalliques transitoires, et la parité de Y est inférieure à celle des X et X', et la parité de l'élément X est inférieure à celle de

l'élément X. Le prototype LiMgPdSb se cristallise dans le groupe d'espace cubique (N° 216) F-43m.

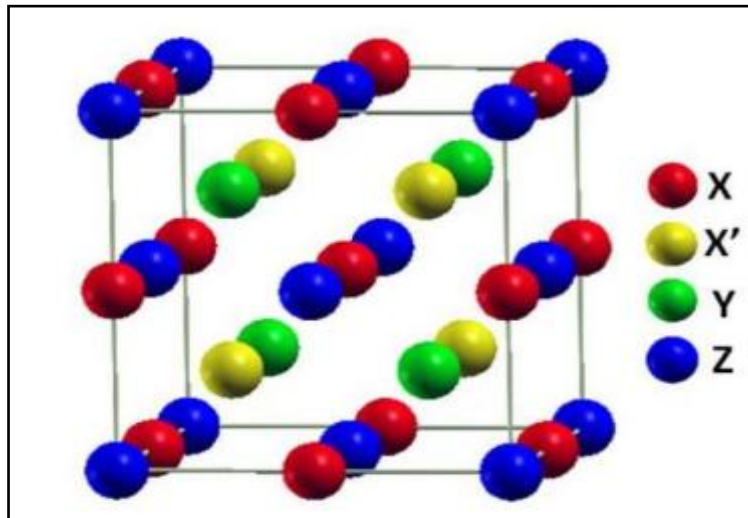


Figure I.7 : Structure cristalline d'Heusler quaternaire.

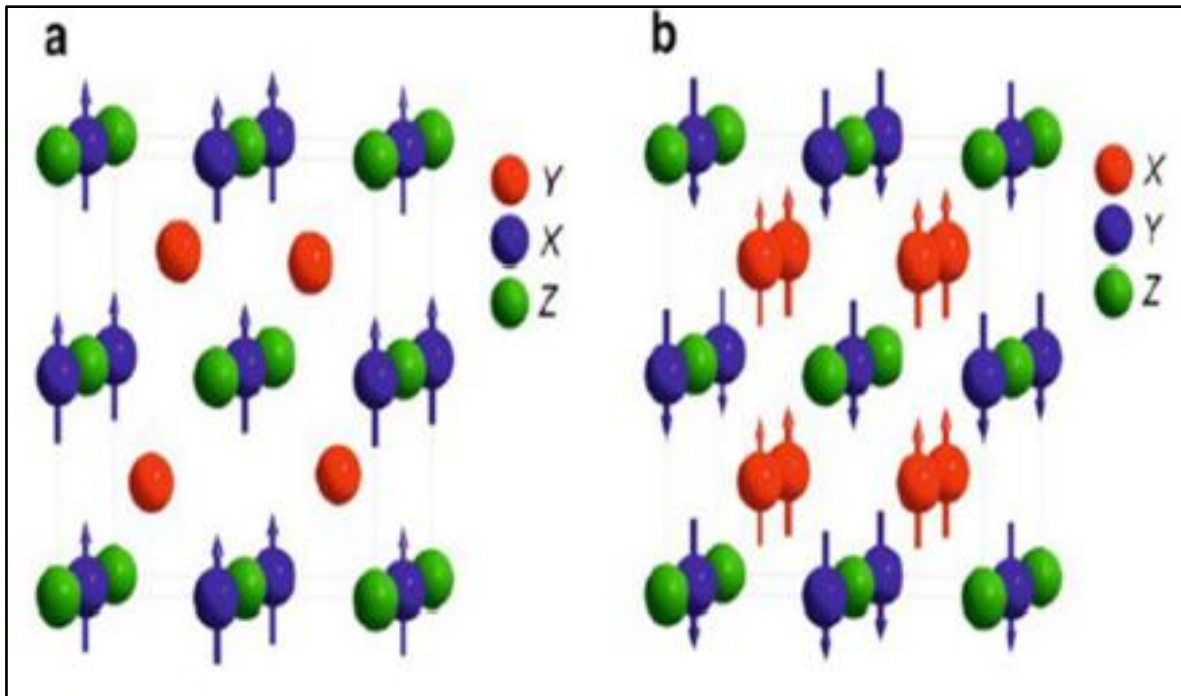
#### I-4. Le magnétisme et alliages Heusler:

Le magnétisme caractérise une propriété très importante pour la famille des alliages Heusler, car la majorité des composés Heusler ont un caractère ferromagnétique tandis que certains d'autres peuvent être antiferromagnétiques, ou paramagnétiques.

En 1903, Fritz Heusler a trouvé le ferromagnétisme dans des alliages constitués par des éléments non magnétiques, ce qui a attiré l'attention de la communauté scientifique pour le bénéfice de ses alliages [12].

Les matériaux de forme XYZ présentent un sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent avoir un moment magnétique.

Les composés demi-Heusler contenant du Mn sont ferromagnétiques demi-métalliques à une température de Curie élevée. En raison de ces deux sous-réseaux magnétiques différents (figure I.8), les composés full-Heusler  $X_2YZ$  peuvent montrer toutes sortes de phénomènes et d'ordres magnétiques, tel que le ferromagnétisme, le ferrimagnétisme et le ferromagnétisme demi-métallique [13].



**Figure I.8:** (a) Alliages demi-Heusler de type XYZ (structure C1<sub>b</sub>) avec un seul sous réseau magnétique, du fait que seulement les atomes sur les sites octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) Alliages full-Heusler de X<sub>2</sub>YZ (structure L2<sub>1</sub>) avec deux sous réseaux magnétiques d'où la possibilité d'un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique.

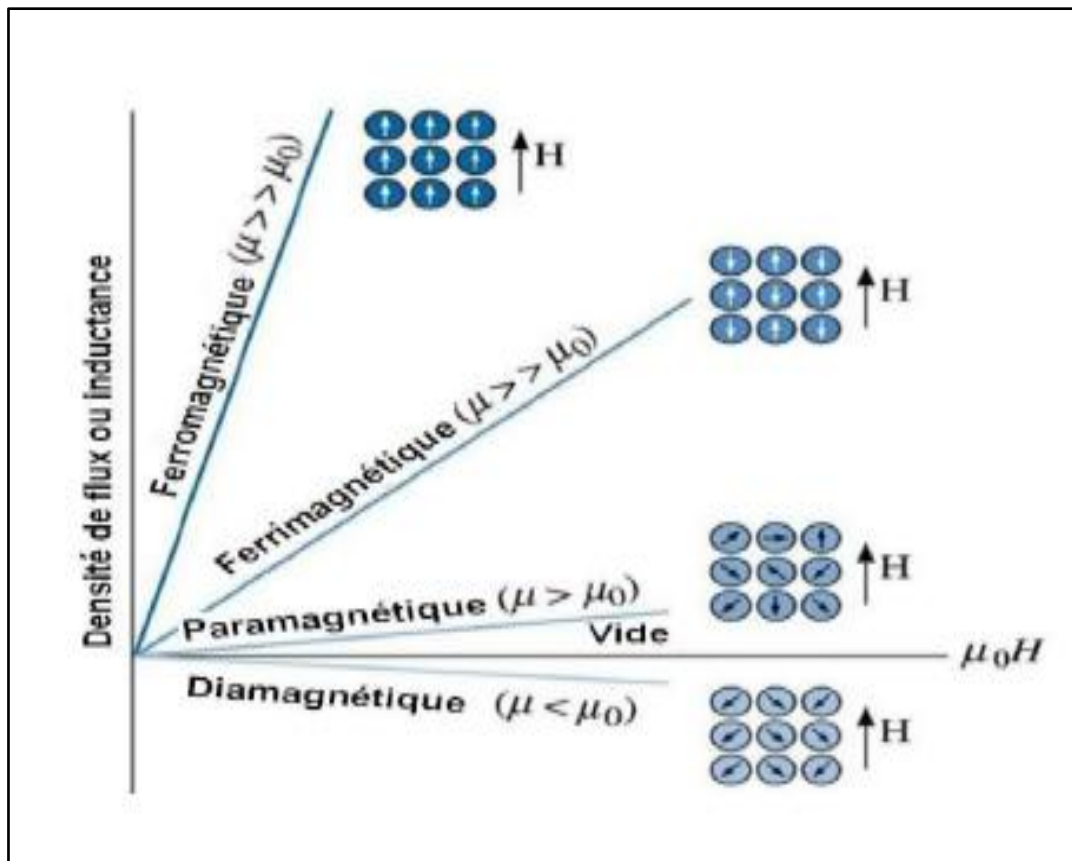


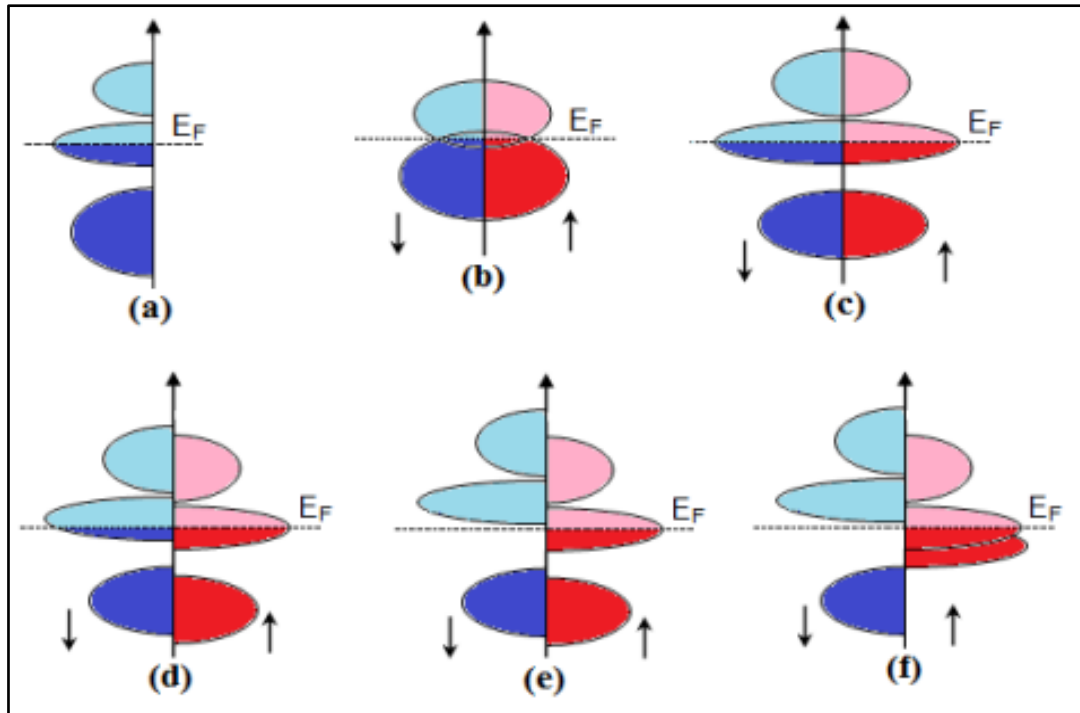
Figure I.9: Classification des matériaux magnétiques [14].

### I-5. Demi-métallicité des alliages Heusler :

Le terme "demi-métal" est apparu au début des années 1980, près avoir étudié la structure de bande des alliages NiMnSb demi-Heusler. Un matériau demi-métal se comporte comme un métal dans une des directions de spin («Spin-up » ou bien « Spin-Down ») et comme un isolant électrique ou un semi-conducteur dans la direction opposée.

Une étude a également donné des résultats inattendus, certains matériaux Heusler se montrent métalliques selon l'orientation de spin, tandis qu'ils présentent des propriétés isolantes dans l'autre orientation de spin, c'est le ferromagnétisme demi-métallique.

La classification citée ci-dessus donne les différents types de ferromagnétisme semi métallique. De Groote et *al.* ont mis au point un système de classification en distinguant trois types différents de ferromagnétisme demi-métallique [15].



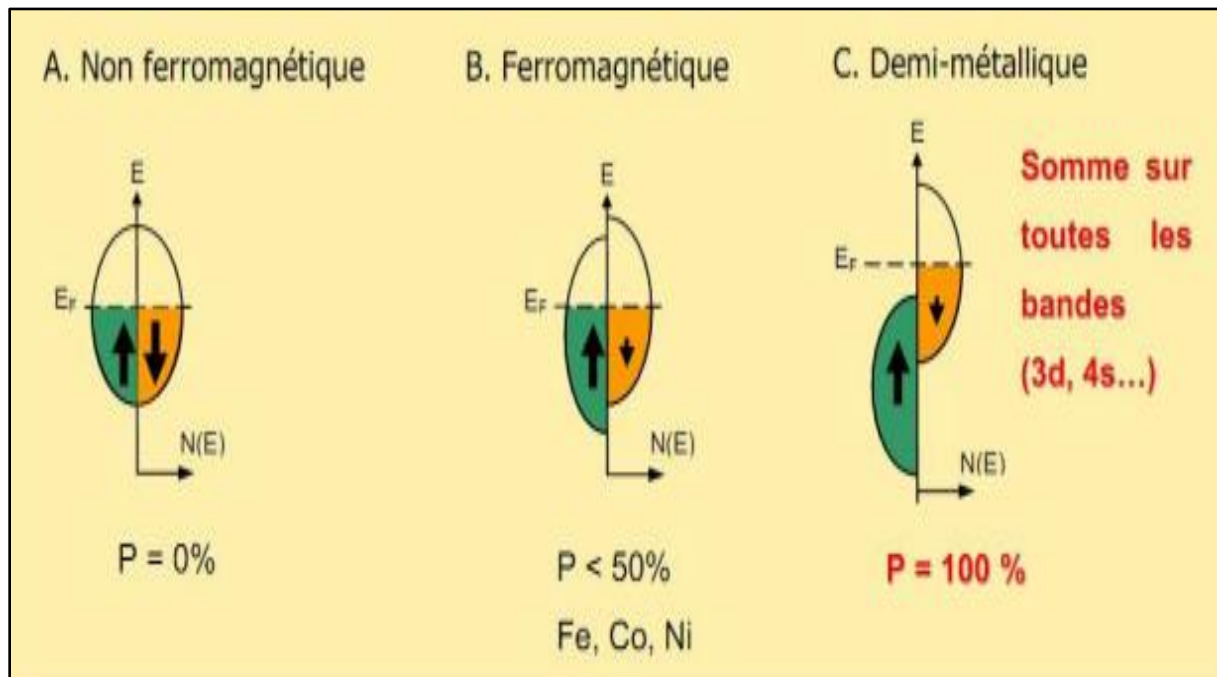
**Figure I.10:** Illustration schématique de la densité d'états: (a) d'un métal, (b) d'un semi-métal, (c) un métal (spin polarisé), (d) un ferromagnétique, (e) un ferromagnétique demi-métallique, et (f) un ferrimagnétique semi-métallique.

La [figure I.10](#) représente la densité d'états (DOS) dans les cas : (a) un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi, (b) un semi-métal avec un petit chevauchement des densités d'états autour du niveau de Fermi, (c) une représentation avec spin polarisé d'un métal dont les deux états sont identiques dans les deux directions de spin (n) et (p), et tout aussi occupés, (d) la DOS d'un matériau ferromagnétique, (e) le cas d'un demi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre orientation de spin, enfin (f) le cas d'un demi-métal ferrimagnétique [\[13\]](#) .

la polarisation en spin (P), est la mesure de l'asymétrie en spin, et peut être exprimée comme suit [\[16\]](#):

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \times 100 \quad (\text{I.1})$$

la figure suivante montre que les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique ( $N(E_F)$ ) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires ( $N\uparrow(E_F)$ ) et de spin minoritaires ( $N\downarrow(E_F)$ ).



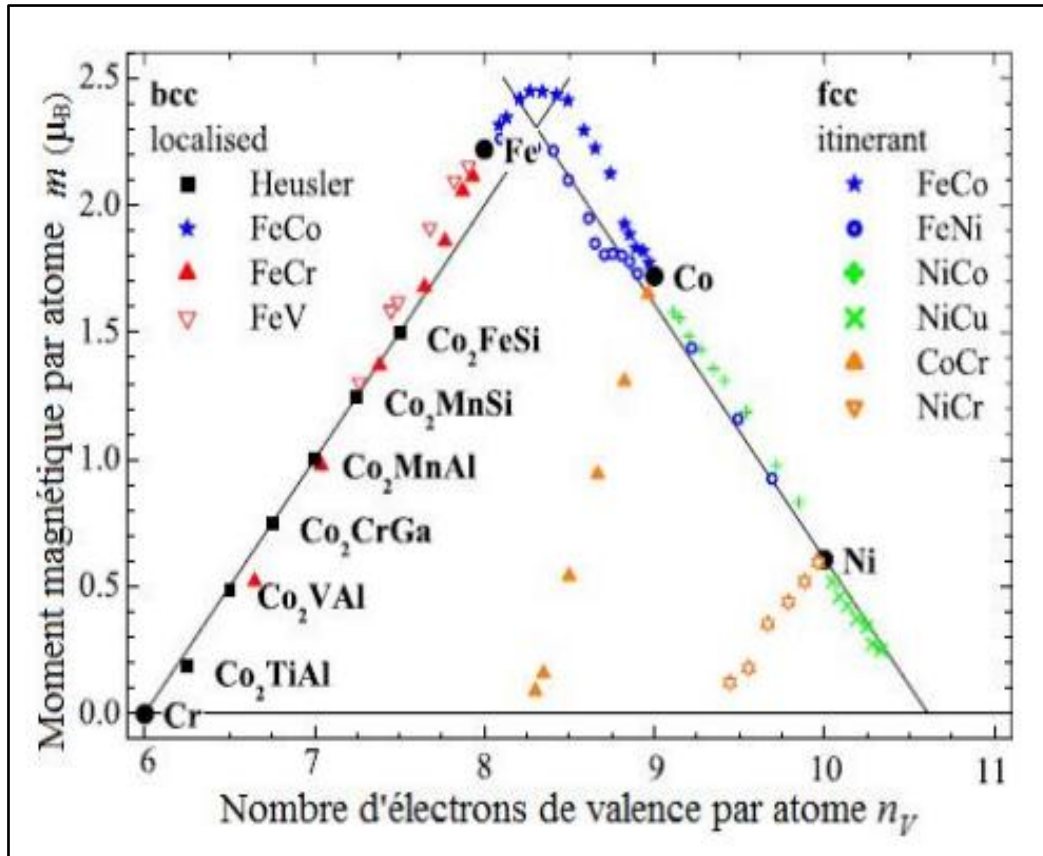
**Figure I.11:** Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B), et d'un matériau demi-métallique (C).

### I-6. Règle de Slater Pauling:

Slater et Pauling ont découvert que le moment magnétique total  $M_T$  des éléments  $3d$  et leurs alliages binaires peut être prédit ou estimé à travers le nombre moyen d'électrons de valence ( $Z_t$ ) par atome [17,18].

La courbe de Slater-Pauling représente la variation du moment magnétique en fonction du nombre total d'électrons de valence  $Z_t$  pour les métaux de transition et certains de leurs alliages binaires, la première région représente le domaine du magnétisme localisé tel que les concentrations d'électrons de valence sont inférieures à 8 ( $Z_t \leq 8$ ),

avec des structures bcc, tandis que la deuxième région est appelé domaine du magnétisme itinérant avec des concentrations élevées d'électrons de valence ( $Z_t \geq 8$ ), et des structures cfc et hcp. Le fer (Fe) a 8 électrons de valence ( $Z_t = 8$ ) (figure I.12).



**Figure I.12:** La courbe Slater-Pauling pour les métaux de transitions  $3d$  et leurs alliages [19].

La figure I.13 présente la variation du moment magnétique en fonction du nombre d'électrons de valence par unité de formule pour les alliages Heusler (à droite) et demi-Heusler (à gauche), tel que:

les composés  $X_2YZ$  sont situés dans la zone du magnétisme localisé de cette courbe dont la partie qui nous intéresse. La règle Slater-Pauling est donnée par [19]:

$$m = n_v - 6 \quad (I.2)$$

où  $n_v$  est le nombre d'électron de valence par atome, et 6 est le double de la moyenne des états minoritaires occupés.



Pour les composés full-Heusler avec quatre atomes par formule unitaire:

$$m = n_v - 24 \quad (I.3)$$

Pour les alliages Heusler de structure L2<sub>1</sub>, on a la règle dite de 24 puisque la bande minoritaire contient 12 électrons :

$$\begin{aligned} m &= n_v - 18 \\ m &= n_v - 24 \end{aligned} \quad (I.4)$$

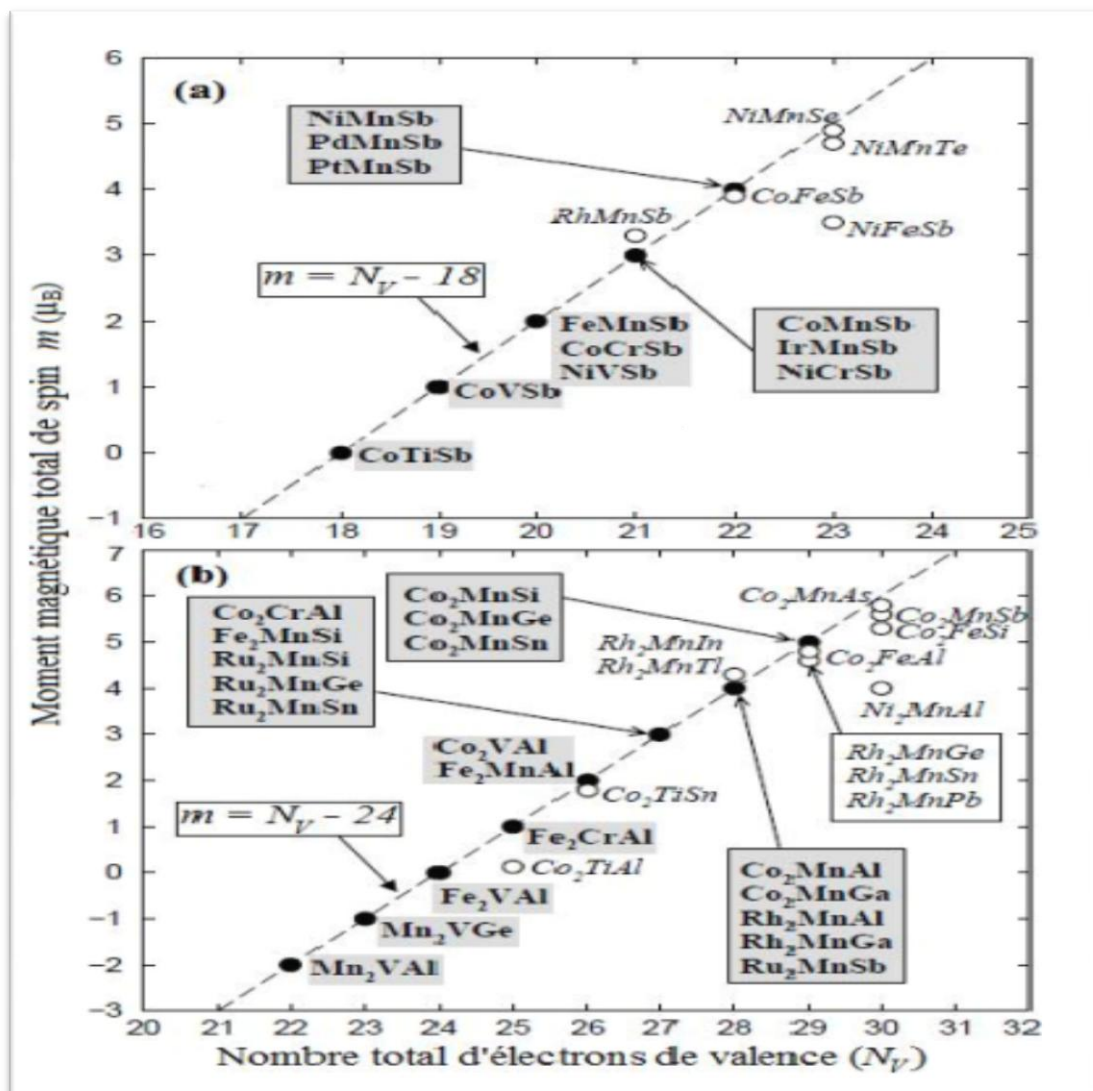


Figure I.13: La courbe Slater-Pauling: (a) moment magnétique total  $M_T$  du spin des composés demi-Heusler en fonction du nombre des électrons de valence  $Z_t$ , (b)

moment magnétique total  $M_T$  du spin des composés full-Heusler en fonction du nombre des électrons de valence  $Z_t$  [20].

### **I-7. Les applications:**

Les alliages Heusler ont suscité un intérêt exagéré au cours des dernières décennies en raison de leurs propriétés variées adaptées aux applications dans les dispositifs, la caractéristique la plus importante de ces alliages est le demi-métal naturel, qui les place dans une position importante comme filtre idéal pour les électrodes dans les jonctions de tunnel magnétique. La découverte du magnétisme géant (GMR) est une révolution dans le domaine des technologies de l'information en 1986, où il a un effet multicouche. Le tunnel de résistance magnétique (TMR) découvert avant le GMR en 1975 [21]. IBM est le premier utilisateur de dispositifs basés sur le GMR en 1997 [22], nous en sommes venus à voir l'utilisation de l'électronique de spin dans notre vie quotidienne, grâce à des vannes de couple de spin basées sur l'effet GMR où les vannes de spin fonctionnent selon l'effet GMR, qui est utilisé dans les aimants magnétiques et les têtes de RAM comme utilisés dans la RAM. Les structures sont utilisées comme cellules de stockage en accès aléatoire MRAM en raison de la variation entre la résistance magnétique à température ambiante et résistance magnétique géante, et l'information est stockée sous forme de direction de l'aimant dans l'intersection du tunnel magnétique.

### **I-8. Conclusion:**

Dans ce chapitre, nous avons donné un aperçu des alliages Heusler, y compris un aperçu historique de leur émergence précoce, comme le montrent leurs classifications, les structures cristallines et les domaines de leurs applications importantes.

Les privilèges dont jouissent ces alliages font que les scientifiques recherchent toujours les propriétés de chaque substance.

**Bibliographie:**

- [1] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, *Angew Chem Int Ed* **46**, 668 (2007).
- [2] A. Hirohata, M. Kikuchi, N. Tezuka, K. Inomata, J. Claydon, Y. Xu, and G. Vanderlaan, "Heusleralloy/semiconductor hybrid structures," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. **10**, no. 2, 93 (2006).
- [3] F.Heusler. *Verh. d. DPG*, **5**: 219 (1903).
- [4] K.Endo, T.Ohoyama, and R.Kimura.. *Journal of the Physical Society of Japan*, **19**: 1494–1495 (1964).
- [5] H. ZENASNI, « Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler », Université de Tlemcen, Thèse (2013).
- [6] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, *Phys Rev Lett* **79** 1909(1997).
- [7] M. Morcrettea, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstromb, J.T. Vaugheyc, M.M. Thackerayc, *Electrochim Acta* **52** (2007) 5339.
- [8] De Groot, R., RA de Groot, FM Mueller, PG van Engen, and KHJ Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983). *Phys. Rev. Lett.*, 1983. 50: p. 2024.
- [9] N. Toufik, «Étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques du composé Heusler quaternaire TiZrRhAl : FP-LAPW », Université de Saida, thèse (2019).
- [10] Pušelj, M. and Z. Ban, Ternäre Phasen des Typs MIVMIB (IIB) Hg<sub>2</sub>. *Journal of the Less Common Metals*, 1975. **42**(3): p. 279-283.
- [11] N. Abbes, «Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé Heusler Fe<sub>2</sub>MnSn », Université de Mostaganem, thèse (2022).
- [12] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verh DPG* **5**, 220 (1903).
- [13] B. Souheil, «Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés Heusler quaternaires», Université d'Oran, thèse de doctorat (2021).
- [14] N F Mott 1935 *Proc. Phys. Soc.* **47** 571.
- [15] C.M. Fang, G.A. de Wjjs, R.A. de Groot, *J Appl. Phys.*, **91**, 8340(2002).
- [16] Slater, J.C., *The self-consistent field for molecules and solids*. Vol. **4**. 1974: McGraw-Hill.
- [17] J.C. Slater, *Phys Rev* **49** (1936) 537.

[18] L. Pauling, Phys Rev **54** (1938) 899

[19] B. Balke, S. Wurmehl, G. H. Fecher, C. Felser and J. Kübler, Sci. Technol. Adv. Mater. **9** (2008) 014102 (13pp)

[20] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, Phys. Rev. B **66**, (2002) 174429.

[21] P. Ball, Nature **404** (2000) 918.

[22] M. Johnson and R. H. Silsbee.. Phys. Rev. Lett., **55** :1790–1793, Oct1985.

## ***CHAPITRE II***

### ***Résultats et interprétations***

## II.1. Introduction

Dans le présent travail, on a effectué une étude détaillée pour les propriétés structurales (le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa première dérivée), les propriétés électroniques (la structure des bandes, la densité d'états totale et partielle) et les propriétés magnétiques du composé Half-Heusler NiMnGa, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) [1] implémentée dans le code WIEN2k [2], et sous le cadre de la DFT (Density Functional Theory).

Pour un système d'un électron ( $1e^-$ ), la résolution de l'équation de Schrödinger est très simple, mais elle sera très complexe et on peut dire qu'elle n'est pas possible avec plusieurs particules. Les simulations quantiques permettent d'étudier aujourd'hui des systèmes comprenant jusqu'à plusieurs centaines d'atomes grâce à quelques approximations. Les principales méthodes *ab-initio* pour résoudre ces équations, comprennent les méthodes de Hartree-Fock (HF) et les méthodes de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT, ou Density Functional Theory) [3].

## II.2. Détails et techniques de calculs

Nous avons effectué les calculs contenus dans ce manuscrit en utilisant le code WIEN2k (code de calcul *ab-initio*) qui fait partie d'un ensemble de programmes de simulation numérique, réalisé par Peter Blaha et Karlheinz Schwartz de l'Institut de chimie des substances à l'Université de Vienne, publié pour la première fois en 1990 [4]. Le pack WIEN2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous système d'exploitation UNIX pour effectuer des calculs quantitatifs sur des solides périodiques, donc des cristaux, ce code est basé sur la méthode linéaire d'ondes planes augmentées avec un potentiel total (FP-LAPW) [1]. Ce logiciel permet de calculer la structure électronique du matériau en utilisant la théorie de densité fonctionnelle DFT pour résoudre l'équation de Schrödinger et l'utilisation de conditions cycliques, dans la zone de Brillouin (ZB). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité sous l'approximation du gradient généralisé (GGA) déterminée par Perdew, Burke et Ernzerhof.

Le paramètre  $R_{MT}$  représente le plus petit rayon de muffin-tin de la sphère MT et  $K_{max}$  le module maximal du vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin., donc nous avons choisi un  $R_{MT} * K_{MAX}$  coefficient égal à 9, avec 3000 k-points basés sur un maillage de  $14 \times 14 \times 14$  selon Monkhorst-Pack. L'énergie de séparation (de coupure) des états de cœur et des états de valence (cut-off) a été prise égale à -6.0 Ry. Le processus des itérations self-consistant est répété jusqu'à une énergie de convergence inférieure ou égale à la valeur de  $10^{-4}$  Ry.

Le choix des rayons de Muffin-tin ( $R_{mt}$ ) est basé sur deux critères :

1. Assurer l'intégration de tous des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin) (Full-Potential).
2. Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

Le nombre de points K dans la première zone de Brillouin et les rayons muffin-tin ( $R_{mt}$ ) qui ont donnés en unités atomiques, sont choisis comme suit:

Elément	Ni	Mn	Ga
$R_{mt}$ (u. a)	2,20	2,20	2,25

## II.3. Résultats et interprétations:

### II.3.1. Propriétés structurales:

Le calcul des propriétés structurales est la première étape qu'on doit faire dans tout calcul théorique. Ce calcul nous permet d'optimiser les grandeurs nécessaires aux calculs des autres propriétés : électroniques, optiques, thermiques...etc. Les données structurales a l'équilibre sont obtenues par ajustement de l'énergie totale en fonction du volume (à T= 0K) a l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [5]:

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

Où  $B$  et  $B'$  sont respectivement le module de compressibilité et sa première dérivée (par rapport à la pression), tandis que  $E_0$  et  $V_0$  sont l'énergie et le volume de la maille unitaire à l'état fondamental, respectivement. Ces paramètres sont à leur tour liés au volume de la maille unitaire par l'équation suivante:

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B}\right)^{-1/B'} \quad (\text{II.2})$$

Le module de compressibilité  $B$  est déterminé par:

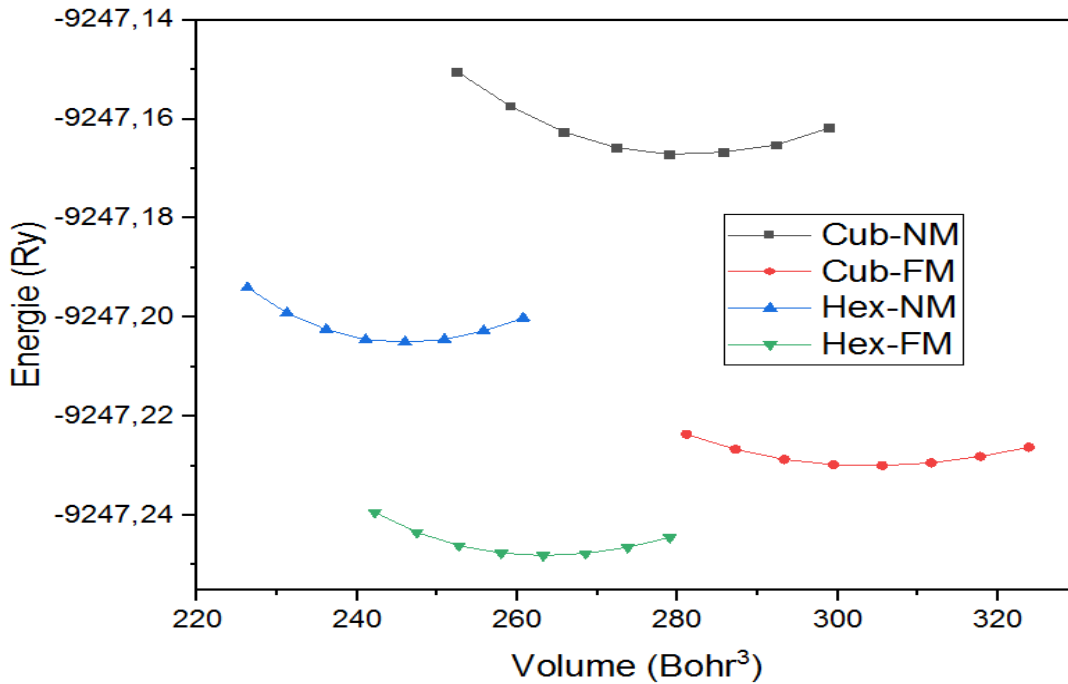
$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{II.3})$$

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe  $E_{\text{tot}}(V)$ .

Dans le but de déterminer l'état fondamental de l'alliage demi-Heusler NiMnGa, nous avons optimisé les deux structures possibles (cubique et hexagonale). La structure cubique et noté souvent  $C1_b$ , est formée selon le groupe d'espace  $F-43m$  (N° 216), où les atomes X, Y et Z sont placés aux positions Wyckoff 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4) respectivement, tandis que le site 4d (3/4, 3/4, 3/4) est vide [6]. La hexagonale est formé selon le groupe d'espace ( $P6_3/mmc$ , N° 194) (type ZrBeSi), où les atomes X, Y et Z sont placés aux positions Wyckoff X en 2a (0,0,0), Y en 2c (1/3,2/3,1/4) et Z en 2d (1/3,2/3,3/4) [3].

La figure suivante montre la variation de l'énergie totale en fonction du volume de NiMnGa dans les deux structures cubique ( $C1_b$ ) et hexagonale (type ZrBeSi) à l'état magnétique et non-magnétique.





**Fig. II.1:** L'énergie totale calculée pour l'alliage NiMnGa en fonction du volume dans les deux structures, cubique ( $C1_b$ ) et hexagonale (type ZrBeSi) pour les deux états (FM et NM).

D'après la [figure II.1](#), nous trouvons que le composé NiMnGa se cristallise dans la structure hexagonale (type ZrBeSi) à l'état ferromagnétique (FM).

Le [tableau II.1](#) regroupe les différentes grandeurs structurales pour le composé demi-Heusler NiMnGa, déterminées après interpolation graphique à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan. En outre de nos résultats, nous avons cité quelques résultats disponibles.

NiMnGa	Structure hexagonale			
	a (Å)	c (Å)	B <sub>0</sub> (GPa)	B'
Nos calculs (GGA-PBE)	4,212	5,078	127,393	4,968
Réf [3]	4,208	5,082	127,075	4,944
Exp. [7]	4,150	5,120		

**Tableau II.1:** Paramètres de maille  $a$  et  $c$  en (Å), module de compressibilité B (GPa), et sa première dérivée B' de l'alliage demi-Heusler NiMnGa dans l'état fondamental, comparés aux valeurs théoriques et expérimentales.

Le [tableau II.1](#) montre que nos paramètres de réseau calculés sont en bon accord avec d'autres travaux théoriques.

### II.3.2. Propriétés électroniques:

Dans cette partie, nous avons étudié les propriétés électroniques qui sont un élément important pour déterminer les bandes d'énergie et la densité d'état totale du composé NiMnGa et sa nature électronique, en utilisant la méthode FP-LAPW.

Les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) et les structures de bandes (BS) de l'alliage demi-Heusler NiMnGa sont calculées et tracées pour la structure hexagonale, en tenant compte du calcul spin-polarisé.

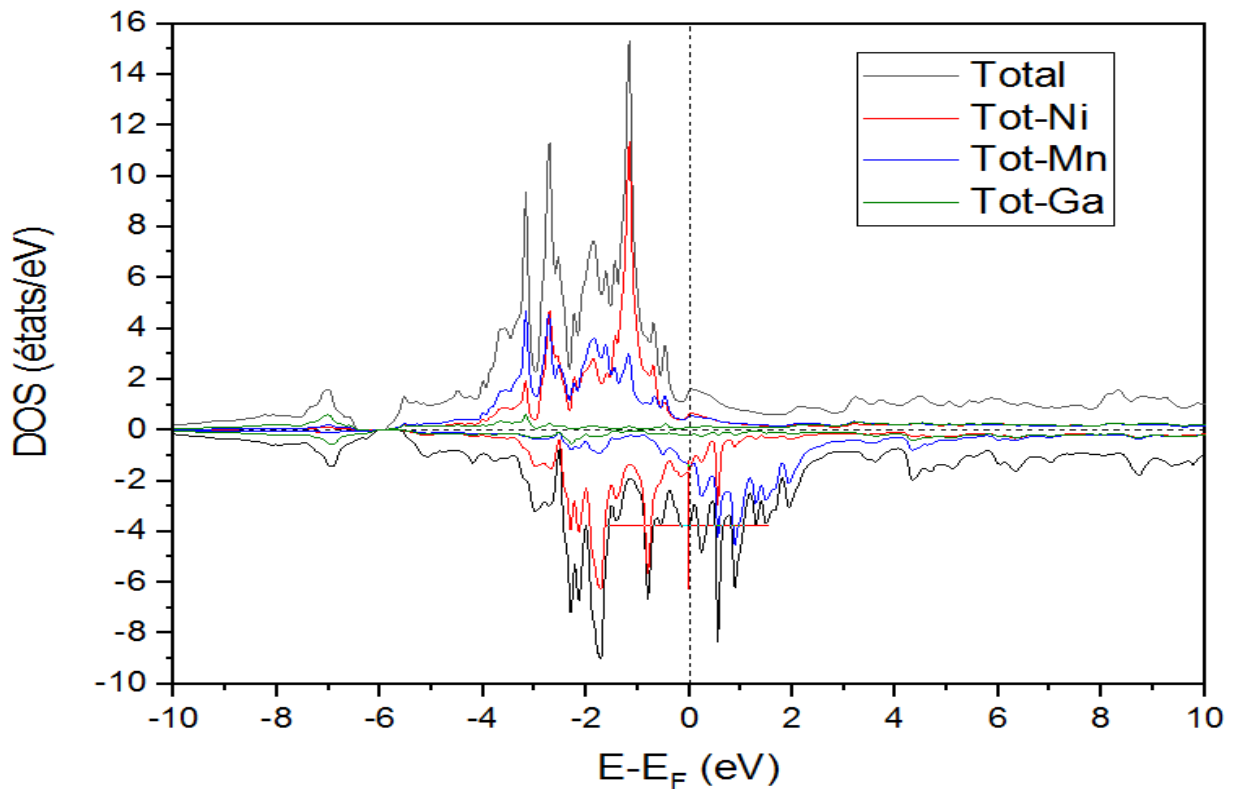


Fig. II.2: La densité d'états totale et partielle de l'alliage NiMnGa.

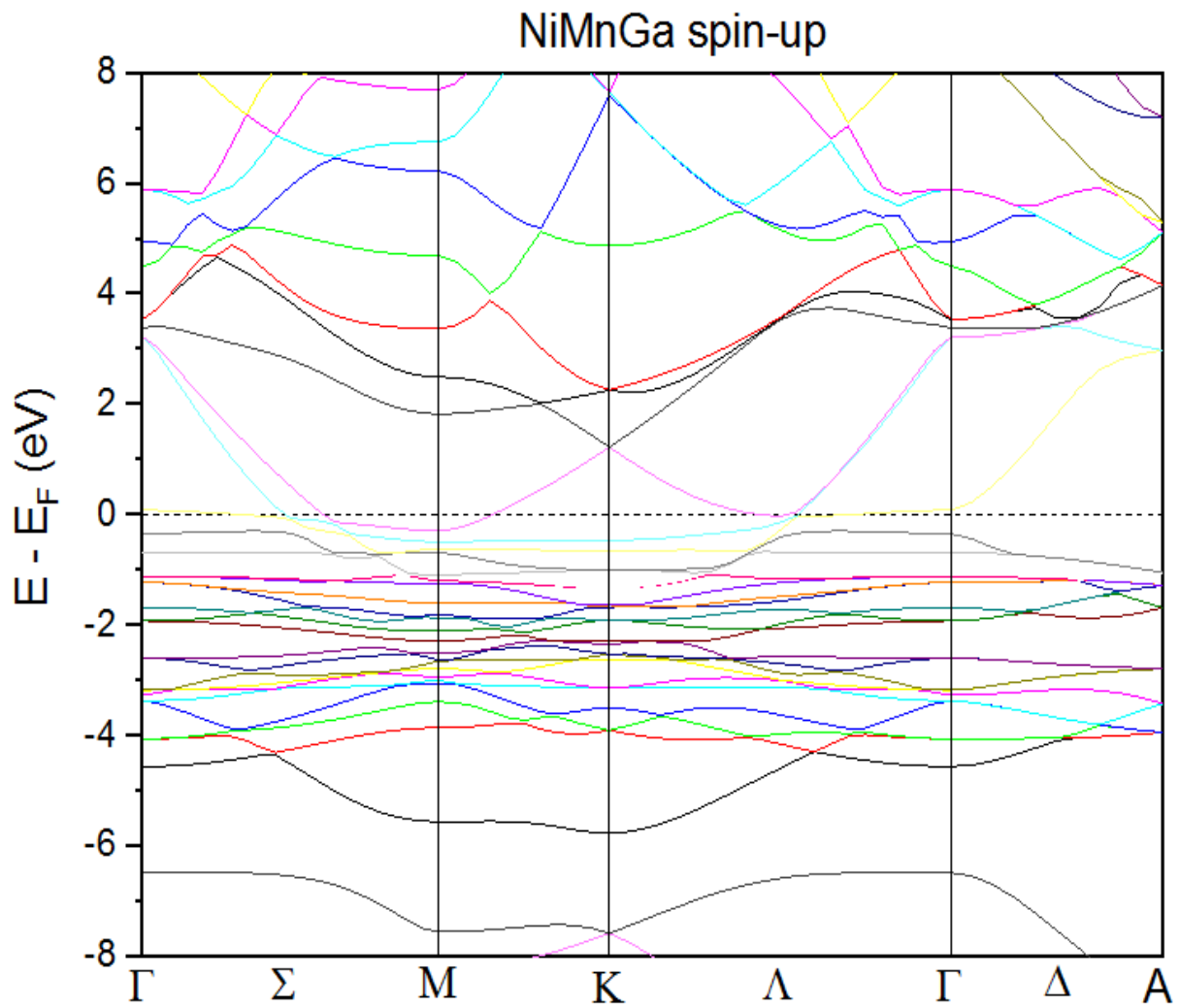
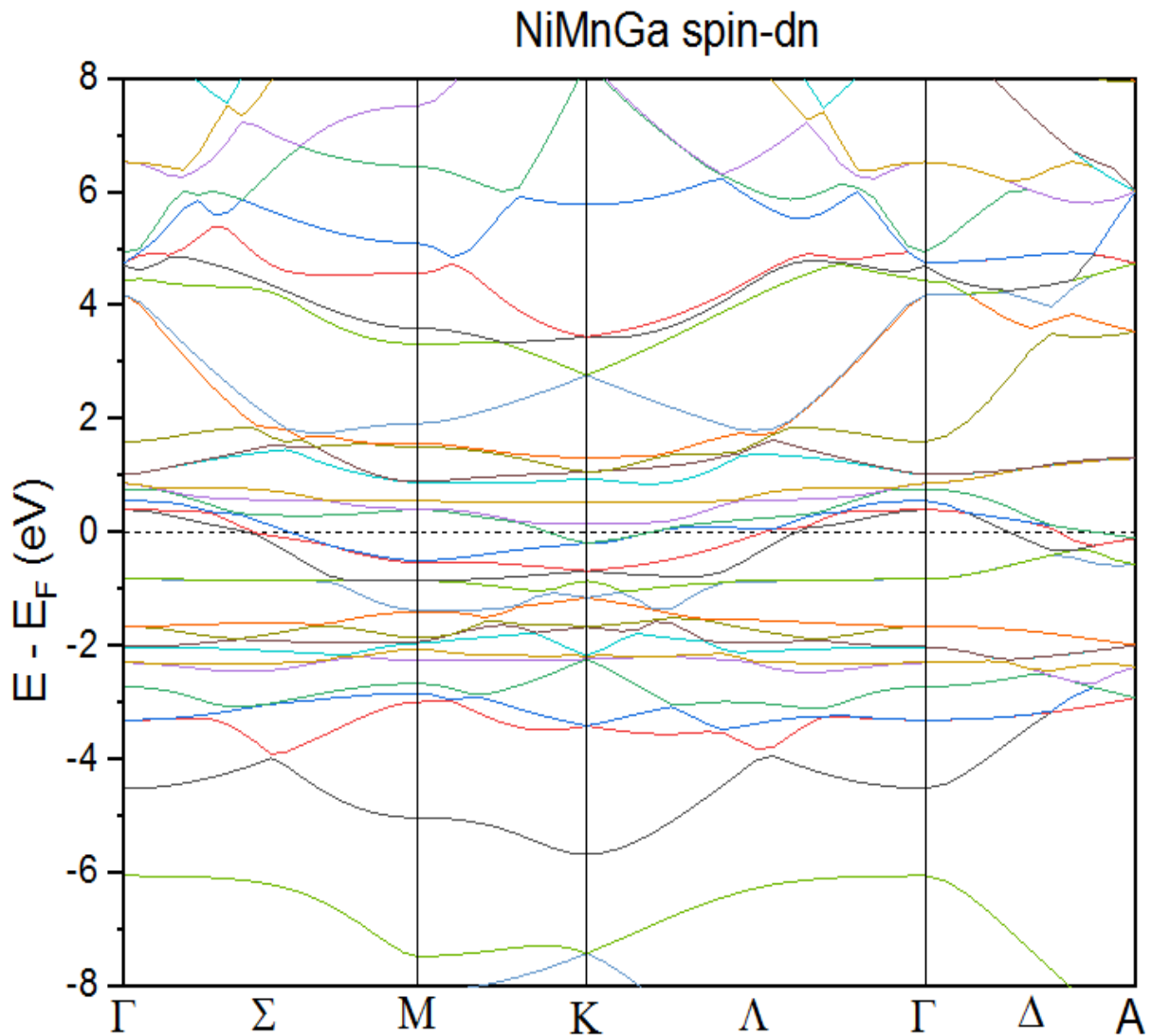


Fig. II.3: La structure de bandes de l'alliage demi Heusler NiMnGa dans la structure hexagonale (spin up).



**Fig. II.4:** La structure de bandes de l'alliage demi Heusler NiMnGa dans la structure hexagonale (spin down).

Dans les figures II.2, II.3 et II.4, nous avons calculé et tracé la densité d'états totale (DOS) et partielle (PDOS), et la structure de bandes (BS) de l'alliage demi-Heusler NiMnGa dans la structure hexagonale.

On remarque que l'alliage NiMnGa a un comportement métallique pour les électrons majoritaires (spin-up) et minoritaires (spin-dn), avec une polarisation de spin inférieure à 100% au niveau de Fermi,  $P (\%) = 30,56\%$ .

Au-dessous du niveau de Fermi, les atomes Ni et Mn ont une contribution majoritaire dans la densité d'état totale (DOS) des spins majoritaires due aux électrons  $3d$ -Ni et  $3d$ -Mn, tandis que dans le cas des spins minoritaires, seulement les atomes Ni ont une contribution majoritaire, due aux électrons  $3d$ -Ni. Au-dessus du niveau de Fermi, dans le cas des spins minoritaires, la contribution majoritaire est due aux électrons  $3d$ -Mn avec une faible contribution des électrons  $3d$ -Ni. Dans toute la gamme, la contribution des atomes Ga est très faible, est presque négligeable.

### II.3.3. Propriétés magnétiques:

Les propriétés magnétiques des solides sont le résultat de la propriété magnétique des atomes ou des ions de ces solides. Plus précisément, le magnétisme et la magnétisation du matériau solide dépendront du mouvement des électrons dans l'atome. On peut donc affirmer que chaque électron de l'atome agit comme un aimant, donnant à l'ensemble du solide ses propriétés magnétiques.

Nous avons calculé les propriétés magnétiques à l'état fondamental pour connaître l'origine magnétique de l'alliage Heusler.

Les valeurs obtenues pour le moment magnétique total (en  $\mu_B$ ) et les moments magnétiques locaux du composé demi-Heusler NiMnGa sont indiquées dans le [tableau II.2](#).

NiMnGa		Total (/u.f)	Ni	Mn	Ga	Inter.	P (%)
Structure	Nos calculs	3,371	0,295	3,045	-0,058	0,177	39,87
hexagonale	Réf [3]	3,362	0,299	2,977	-0,052	0,274	30,56

**Tableau II.2:** Les moments magnétiques (total et local en ( $\mu_B$ )), et la polarisation de spin de l'alliage demi-Heusler NiMnGa à l'état fondamental.

Le moment magnétique du composé demi-Heusler NiMnGa est égal à  $3,371 \mu_B$ , une valeur qui ne suit pas la règle de Slater-Pauling, et qui lui confère un caractère métallique. Nous remarquons que le moment magnétique total dans ce composé est dû principalement à l'atome Mn.

**II. 4. Conclusion:**

Après avoir étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé demi-Heusler NiMnGa, nous concluons que ce composé se cristallise dans la structure hexagonale avec le groupe d'espace ( $P6_3/mmc$ , N° 194), le matériau a un caractère métallique, et nous avons également conclu qu'il est un matériau ferromagnétique avec un moment magnétique de  $3,371 \mu_B$ .

**Bibliographie:**

- [1] Singh D. Planes waves, pseudo-potentials and the LAPW method. Boston, Dordrecht, London: Kluwer Academic Publishers; 1994.
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G.H.K. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Technische Universit Wien, Austria, 2001.
- [3] H. ABBES, Etude de l'effet Jahn-Teller sur les propriétés physiques des alliages d'Heusler, Université de Mostaganem. Thèse de doctorat (2023).
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, Comput. Phys. Commun. **59** (1990) 399.
- [5] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA. **30** (1944)244.
- [6] H. ABBASSA, Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler, Université de Mostaganem. Thèse de doctorat (2015).
- [7] Zhang, Wenyong; Balasubramanian, Balamurugan; Ullah, Ahsan; Pahari, Rabindra; Li, Xingzhong; Yue, Lanping; Valloppilly, Shah R.; Sokolov, Andrei; Skomski, Ralph; Sellmyer, David J. Applied Physics Letters. **115** (17)(2019) 172404.

*Conclusion*  
*générale*



### **Conclusion générale :**

Dans ce travail, nous avons effectué une description détaillée des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé demi-Heusler NiMnGa, l'optimisation structurale, la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle et le moment magnétique sont bien discutés. Les principaux résultats sont résumés comme suit:

L'optimisation de l'énergie totale de l'alliage demi-Heusler NiMnGa en fonction du volume pour les deux structures (cubique et hexagonale) dans les deux configurations non-magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) nous a permis d'affirmer que la structure à l'état ferromagnétique (FM) dans la structure hexagonale est la plus stable, et représente l'état fondamental. Ainsi que les paramètres de maille optimisés sont en bon accord avec d'autre résultat théorique.

L'analyse des propriétés électroniques (la structure de bande, les densités d'états T-DOS et P-DOS) nous donne une explication détaillée sur le caractère ferromagnétique métallique du matériau étudié.

La valeur du moment magnétique total obtenue confirme le caractère ferromagnétique métallique du composé demi-Heusler NiMnGa.

Au niveau des perspectives, il pourrait être intéressant de poursuivre des investigations sur les points suivants:

- Effectuer un calcul des phonons pour confirmer la stabilité du matériau.
- Utiliser d'autres méthodes de simulation.
- Prédire l'évolution des propriétés en fonction de la température.