

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD – TLEMCEM
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**



**Division Etude et Prédiction des Matériaux
Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables**

MEMOIRE DE MASTER

En

Physique de la matière condensée et Semi-conducteurs

Présentée par

KERDOUCI ASMA

Sur le thème

**ETUDE DES PROPRIETES DES ALLIAGES HEUSLER A BASE DE Mn
EN UTILISANT LES TECHNIQUES DE DATAMINING**

Soutenue publiquement le 30/06/2019, devant le Jury composé de

Président	Pr. Ghouti MERAD	Professeur	U. Tlemcen
Directeur de Thèse	Dr. H. ZENASNI	Maitre de conférences (B)	U. Tiziouzou
Examineur	Dr. Fatiha SAÏDI	Maitre de conférences (A)	ESGEE Oran

Année Universitaire : 2018/2019

Remerciements

En préambule à ce mémoire je remercie ALLAH qui m'aide et me donne la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

*Je tiens à exprimer mes sincères gratitudees à **Mr Merad Ghouti**, Directeur du Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA) et Professeur à l'université de Tlemcen, d'avoir accepté de présider le jury, mes sincères gratitudees également à **Mlle Saidi Fatiha**, Maitre de conférences de Classe A l'École Supérieure en Génie Electrique et Énergétique d'Oran pour bien vouloir m'accorder de leur temps précieux pour évaluer mon travail.*

*Je tiens à remercier sincèrement **Mr Zenasni Hocine**, Maitre de conférences de Classe B à l'université de Tiziouzou qui, en tant que Directeur de mémoire, s'est toujours montrés à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'il a bien voulu me consacrer et sans qui ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.*

J'exprime mes remerciements au corps professoral et administratif de la Faculté des Sciences, et du laboratoire de recherche, et je souhaite exprimer mes gratitudees pour le Département de Physique, pour la richesse et la qualité de leur enseignement et qui déploient de grands efforts pour assurer à leurs étudiants une formation actualisée.

Je dédie ce modeste travail :

À mes chers parents, que nulle dédicace ne puisse exprimer mes sincères sentiments, pour leur contribution, leur soutien, leur patience et leur sacrifice.

À mes chers frères qui sont une source de courage, d'amour et d'espoir pour moi.

À mes chères sœurs et copines Imen, Fatima , qui sont très chères à mon cœur et qui m'ont toujours soutenu , avec qui j'ai partagé les joies et les difficultés durant ce Projet et toutes les années de mes études, et à qui je dois tout l'amour, qui sont mes exemples de persévérance, de courage et de générosité.

À l'âme de mon cher grand père Hemeche, qu'Allah lui accorde son vaste Paradis.

À mes grand mères, source d'amour et symbole de tendresse, et mon grand-père le pilier et l'école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger. Que dieu les gardes et les protège.

À ma future belle famille, à qui je suis reconnaissante pour leur soutien, et qui m'ont accordé tout l'amour et l'attention. Que dieu les protège et qu'il nous accorde une vie pleine de bonheur et de paix inshaa'Allah.

À ma chère collègue, Sara, mes chères cousines, mes adorables tantes et oncles.

À toutes mes chères amies et collègues.

Asma

Nomenclature

Abbreviations les plus couramment utilisées:

H Hamiltonienne

ZB Zone de Brillouin (Brillouin zone)

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

LDA Approximation de la densité locale (Local density approximation)

GGA Approximation du gradient généralisée (Generalized gradient approximation)

PP Pseudo-potentiel (Pseudo-potential)

US Ultra-doux (Ultra-Soft)

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

E_f Niveau de Fermi (Fermi level)

VASP Vienna ab initio Simulation Package

DOS Densité d'états (Density of States)

PW91 Perdew-Wang 91

B Module de compressibilité (Bulk modulus)

G module de cisaillement

C_{11} , C_{12} , C_{44} les constantes élastiques

A facteur d'anisotropie

E module du Young

ν coefficient de Poisson

NM Non-magnétique (Non-magnetic)

FM Ferrimagnétique (Ferrimagnetic)

ACP Analyse en composante principale (Principal component analysis)

Liste des symboles

X Matrice de données représentant le fonctionnement normal du système,

\hat{X} Estimation de X par le modèle ACP,

E Terme d'erreur,

Σ Matrice de covariance de X,

N Nombre d'échantillons mesurés,

m Nombre de variables (dimension de l'espace des données mesurées),

l Nombre de composantes retenues dans le modèle ACP (dimension du sous-espace des composantes principales),

\hat{x} Estimation du vecteur x par le modèle ACP

x_i La $i^{\text{ème}}$ composante du vecteur x

\bar{x} Vecteur moyen de x,

$x^{(i)}$ Le vecteur x sans la $i^{\text{ème}}$ composante,

P Matrice des vecteurs propres de Σ ,

\hat{P} Matrice des l premiers vecteurs propres de Σ ,

\hat{t} Vecteurs des l premières composantes principales,

λ Période de modulation de super-réseau,

Q La matrice des coefficients de régression,

λ_i La $i^{\text{ème}}$ valeur propre de Σ ,

P_i Le $i^{\text{ème}}$ vecteur propre de Σ correspondant à λ_i .

Table des matières

Introduction générale.....	1
I. Généralités sur les alliages Heusler.....	3
I.1- Introduction.....	4
I.1.1. Phénomène de Magnétorésistance Géante	4
I.1.2. Phénomène de Magnétorésistance Tunnel	5
I.2. Les composés Heusler dans les dispositifs pour les Applications spintronique.....	7
I.3. Nomenclature des Alliages Heusler.....	8
I.3.1. Les composés Full-Heusler.....	8
I.3.2. Les composés Half-Heusler	8
I.4. Structure cristalline des composés Heusler.....	9
I.5. Le magnétisme et alliages Heusler.....	10
I.6. Le ferromagnétisme semi-métallique	11
I.6.1. La règle Slater-Pauling	12
II. Aperçu sur le cadre théorique.....	16
II.1. La méthode DFT.....	17
II.1.1. Introduction.....	17
II.1.2. Equation de Schrödinger.....	17
II.1.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	19
II.1.3.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	19
II.1.3.2. Les équations de Kohn et Sham.....	20
II.1.3.3. Formulation de l'échange-corrélation $V_{XC}(r)$	20
II.1.3.4. Fonctionnelles de la densité électronique.....	20
II.1.4. Méthode utilisée.....	23
II.1.4.1. Pseudo-potentiels et ondes planes.....	23
II.1.4.1.1. Théorème de Bloch et ondes planes.....	23
II.1.4.1.2. Intégration de la zone de Brillouin et points k.....	24
II.1.4.1.3. Approximations générales.....	25
II.2. La méthode datamining.....	27
II.2.1. Introduction.....	27
II.2.2. Principe.....	28
II.2.3. Algorithmes.....	28
II.2.3.1. Les méthodes non-supervisées.....	29
II.2.3.2. Les méthodes supervisées.....	29
II.2.3.3. Les méthodes de réduction de données.....	30
II.2.4. Analyse en composantes principales.....	30
II.2.4.1. Introduction.....	30
II.2.4.2. Principes de l'analyse en composantes principales.....	31
II.2.4.3. Identification du modèle ACP.....	32
II.2.4.4. Détermination de la structure du modèle ACP.....	34
II.2.4.5. Conclusion.....	35

III. Résultats et discussions.....	38
III.1. Etude du ferrimagnétisme et semi-métallicité dans les alliages de type Mn_2YZ	39
III.1.1. Introduction.....	39
III.1.2. Energie totale et paramètre de maille.....	40
III.1.3. Moment magnétique et polarisation de spin.....	42
III.1.4. Propriétés élastiques.....	46
III.2. Etude des propriétés des alliages Heusler à base de Mn par l'approche du Datamining.....	50
III.2.1. Introduction.....	50
III.2.2. Base de données.....	50
III.2.3. Analyse des données	52
III.2.3.1. L'analyse en composantes principales	52
III.2.3.1.a. Etude des propriétés structurales.....	53
III.2.3.1.b. Etude des propriétés magnétiques.....	57
III.2.3.1.b. Etude des propriétés mécaniques.....	61
Conclusion générale.	68

Table des figures

I.1	les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction géante magnétique.....	5
I.2	Principales combinaisons de formation des alliages Heuslers.....	7
I.3	Structure cristallographique théorique des alliages Full-Heusler.....	9
I.4	Les composés de type X_2YZ Heusler ont deux sous-réseaux magnétique qui peuvent se coupler ferromagnétique ou antiferromagnétique.....	10
I.5	Illustration schématique de la densité des états (a) Un métal, (b) Un métal (spinpolarisé), (c) Un ferromagnétique, (d) Un ferromagnétique semi-métallique, et (e) Un ferrimagnétique semi-métallique.....	11
I.6	Moment magnétique par unité des alliages Heusler.....	13
III.1.1	représentation schématique de la structure L_{21} pour les alliages Full Heusler de type X_2YZ	39
III.1.2	Energie totale calculées pour quelques alliages Heusler en fonction des paramètres de maille pour les états non magnétique (NM) et les états Ferrimagnétiques (FM).....	42
III.1.3	Les moments magnétiques calculés pour les alliages Heusler à base de Mn.....	44
III.1.4	Densités d'états totales et partielles calculées pour les alliages Heusler à base de Mn.....	45
III.2.1	Représentation graphique des axes principaux.....	52
III.2.2	Graphe des observations pour la disposition des alliages à base de Mn suivant l'axe PC1 (paramètre de maille, énergie, module de compressibilité, nombre d'électrons de valence, rayon atomique de Z).....	54
III.2.3	Graphe des observations pour la disposition des alliages à base de Mn suivant l'axe PC2 (paramètre de maille, énergie, module de compressibilité, nombre d'électrons de valence, rayon atomique de Z).....	55
III.2.4	Graphe des variables (loading plot) des propriétés structurales des alliages Heusler à base de Mn.....	56
III.2.5	Graphe des observations pour les alliages Heusler à base de Mn (paramètre de maille, énergie, module de compressibilité, nombre d'électrons de valence, rayon atomique de Z, moment magnétique) suivant l'axe PC1.....	58
III.2.6	Graphe des observations pour les alliages Heusler à base de Mn (paramètre de maille, énergie, module de compressibilité, nombre d'électrons de valence, rayon atomique de Z, moment magnétique) suivant l'axe PC2.....	59
III.2.7	Graphe des variables (loading plot) quelques des alliages Heusler à base de Mn.....	60

III.2.8	Graphe des observations pour quelques Alliages Heusler à base de manganèse (paramètre de maille (a), énergie (E0), Volume (V ₀), nombre d'électrons de valence (N _v), rayon atomique de Z, moment magnétique (X, Y, Z), moment magnétique totale, les constantes élastiques (C ₁₁ , C ₁₂ , C ₄₄), module de compressibilité (B), module de cisaillement (G), facteur d'anisotropie (A), le rapport B/G, le module du Young (E), coefficient de Poisson (ν)) suivant l'axe PC1.....	61
III.2.9	Graphe des observations pour quelques Alliages Heusler à base de manganèse (paramètre de maille (a), énergie (E0), Volume (V ₀), nombre d'électrons de valence (N _v), rayon atomique de Z, moment magnétique (X, Y, Z), moment magnétique totale, les constantes élastiques (C ₁₁ , C ₁₂ , C ₄₄), module de compressibilité (B), module de cisaillement (G), facteur d'anisotropie (A), le rapport B/G, le module du Young (E), coefficient de Poisson (ν)) suivant l'axe PC2.....	62
III.2.10	Graphe des variables (loading plot) quelques des alliages Heusler à base de Mn.....	63
III.2.11	Graphe superposant les échantillons et leurs propriétés (biplot).....	64

Liste des tableaux

III.1.1	Les valeurs des paramètres de maille a angström (Å) pour les états ferrimagnétique (FM) et les états non magnétique (NM), la différence d'énergie entre les deux états en électron volt (eV) et les modules de compression (B) en GPa dans l'état ferrimagnétique pour quelques alliages Heusler de type Mn_2YZ ($Y = V, Zr, Cr; Z=Al, As, Ga, Ge, P$ et Sn).....	41
III.1.2	Les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_B et la polarisation de spin pour les alliages Mn_2YZ ($Y = V, Zr$ et $Cr; Z=Al, As, Ga, Ge, P$ et Sn).....	43
III.1.3	constantes élastiques (C_{11}, C_{12} et C_{44}), module de cisaillement G , le rapport B/G , module de Young E , coefficient de Poisson (ν), Paramètre anisotrope (A) des alliages Heusler pour diverses compositions.....	48
III.2.1	Alliages Heusler à base de manganèse (paramètre de maille (a), énergie (E_0), Volume (V_0), nombre d'électrons de valence (N_v), rayon atomique de Z , moment magnétique (X, Y, Z), moment magnétique totale, les constantes élastiques (C_{11}, C_{12}, C_{44}), module de compressibilité (B), module de cisaillement (G), facteur d'anisotropie (A), le rapport B/G , le module du Young (E), coefficient de Poisson(ν)).....	51
III.2.2	Matrice de corrélation des alliages Heusler à base de Mn (paramètre de maille, énergie, module de compressibilité, nombre d'électrons de valence, rayon atomique de Z).....	53
III.2.3	Matrice de corrélation des alliages Heusler à base de Mn (paramètre de maille, énergie, module de compressibilité, nombre d'électrons de valence, rayon atomique de Z , le moment magnétique totale et le moment magnétique(X, Y, Z)).....	57

Introduction
Générale

Introduction Générale :

Avec les développements récents dans la physique de la matière condensée, beaucoup d'efforts ont été déployés pour une meilleure compréhension du comportement des matériaux. Comprendre la physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, de sa stabilité de phases et de ses diverses propriétés structurales, électroniques, vibrationnelles et mécanique.

L'électronique a connu un développement immense pendant les trois dernières décennies, mais peu d'attention a été dédiée à l'incorporation de matériaux magnétiques dans les dispositifs électroniques intégrés. Toutefois, un nouveau champ en électronique, la spintronique, a largement attiré l'attention récemment. Le fondement étant la vérité de base qu'un électron a un spin en plus de sa charge. Dans le contexte de l'électronique de spin, les spins des électrons et pas uniquement leur charge électrique, sont contrôlés dans l'opération de transfert d'information dans les circuits. Les matériaux magnétiques et les semi-conducteurs se sont développés séparément pendant longtemps avec les matériaux magnétiques principalement utilisés pour le stockage de données comme dans les disques durs et les dispositifs à base de semi-conducteurs pour le traitement de ces données comme dans les processeurs. C'est un défi de taille d'intégrer les deux classes de matériaux pour le développement de dispositifs spintronique. Les dispositifs spintronique combinent les avantages des matériaux magnétiques et des semi-conducteurs pour être multilatéraux, rapides, et non volatiles. Actuellement les progrès technologiques et industriels dans différents domaines dépendent fortement de l'avancement de la recherche dans le domaine des matériaux magnétiques (de nouvelles caractéristiques des matériaux doivent être prises en compte : la polarisation de spin, la bande de conduction, la symétrie des porteurs polarisés, le magnétisme des interfaces...). L'une des applications électroniques de spin est l'utilisation des semi-métaux. Une des principales propriétés de ces métaux est la « semi-métallicité », c'est-à-dire, les électrons de conditions qui sont 100% polarisés en spin en raison d'un écart au niveau de Fermi. Ce phénomène a suscité un grand intérêt dans le développement des matériaux qui possèdent cette propriété, une nouvelle classe a été prédite appelée les semi-métaux ferromagnétiques.

Une classe prometteuse parmi ces matériaux, sont les alliages Heusler et plus précisément celle des alliages Heusler ferrimagnétique à base de Mn qui a reçu une attention considérable dans les études théoriques, cette classe est de type Mn_2YZ , où $Y = Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn$, et Z représente les éléments du groupe III, IV ou V de le tableau périodique [1-4]. Ces

matériaux sont beaucoup plus souhaitables que l'autre classe des alliages ferromagnétiques dans des applications magnéto-électroniques [5]. Ceci est principalement dû à la compensation interne des spins menant à une petite valeur du moment magnétique total dans ces systèmes qui peut offrir des avantages supplémentaires.

Parmi les alliages Heusler de type Mn_2YZ , nous avons le Mn_2VAl qui fut le premier à être proposé comme un semi-métal ferrimagnétique (HMF) et a été étudié en détail expérimentalement et théoriquement [6]. Plus tard, les structures de bande ont été étudiées dans la série d'alliages de type Mn_2VZ ($Z = Al, Ga, In, Si, Ge, \text{ et } Sn$) [7].

Dans ce travail, deux voies exploratoires sont empruntées : une étude par simulation Abinitio, au sein de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), de la classe des alliages d'Heusler base de Manganèse où nous proposons d'examiner les propriétés structurales, électroniques, mécaniques et magnétiques ; et, en second lieu, une analyse par les méthodes de fouille des données (plus connue par le datamining), approche novatrice en science des matériaux. Il s'agit d'un processus d'extraction de connaissances valides et exploitables à partir de volumes de données pouvant être de tailles considérables.

Après cette introduction générale, ce manuscrit est organisé comme suit : le chapitre I présente des généralités sur les alliages d'Heusler et leurs propriétés. Le chapitre II donne une idée générale sur l'ensemble des outils numériques, notamment les méthodes basées sur la DFT et les techniques de datamining (analyse en composantes principales -PCA en particulier). Le chapitre III regroupe l'essentiel du travail à proprement dit. En l'occurrence, les principaux résultats des calculs abinitio et les analyses élaborées par datamining à la fin, une conclusion récapitule l'essentiel des points abordés et liste les résultats les plus intéressants, tout en proposant des voies d'explorations futures.

Références :

- [1] S. Fujii, M. Okada, S. Ishida and S. Asano, J. Phys. Soc. Jpn 77 (2008) 74702.
- [2] H. Z. Luo, Z. Y. Zhu, G. D. Liu, S. F. Xu, G.H. Wu, H.Y. Liu, J.P. Qu and Y.X. Li, J. Magn. Mater. 320 (2008) 421.
- [3] S. Wurmehl, H. C. Kandpal, G. H. Fecher and C. Felser, J. Phys. Condens. Matter. 18 (2006) 6171.
- [4] H. Z. Luo, H. W. Zhang, Z. Y. Zhu, L. Ma, S. F. Xu, G. H. Wu, X. X. Zhu, C. B. Jiang and H. B. Xu, J. Appl. Phys. 103 (2008) 083908.
- [5] W. E. Pickett and J. S. Moodera, Physics Today 54 (2001) 39.
- [6] S. Ishida, S. Asano, J. Ishida, J. Phys. Soc. Jap. 53 (1984) 2718.
- [7] K. Ozdogan, I. Galanakis, E. Sasioglu, B. Aktas, J. Phys. Condens. Matter. 18 (2006) 2905.

Chapitre I :

Généralités sur les alliages *Heusler*

I.1. Introduction :

La spintronique est une nouvelle technologie qui met à profit le spin de l'électron et plus précisément, le phénomène de courant polarisé en spin. Les travaux fondateurs de la spintronique concerne la Magnétorésistance Tunnel (TMR pour Tunneling Magnétorésistance), découverte par Jullière en 1975[1], l'injection de courant polarisé en spin d'un matériau ferromagnétique vers un métal non-magnétique, observe par Johnson and Silsbee en 1985[2], et notamment, la Magnétorésistance Géante (GMR pour Géant Magnéto résistance) découvert par Fert. et al. En 1988 [3] et Grunberg et al. en 1989 [4].

Dans les matériaux ferromagnétiques comme le Fe ou le Co, les bandes d, des électrons up et des électrons down, sont dissymétriques, c'est-à-dire que la densité d'états électroniques pour les spins up et pour les spins down sont différentes. On parle alors de spin majoritaires et spin minoritaires. Cela implique qu'un électron traversant un matériau ferromagnétique aura une probabilité de diffusion différente selon son état de spin, se traduisant par une différence de résistivité électrique des spins up et des spins down. Ainsi, un courant électrique, passant à travers un matériau ferromagnétique, voit sa quantité d'électrons avec spin up et spin down modifiée : on dit que le courant est polarisé en spin. Cet effet est à la base des phénomènes de Magnétorésistance Géante (GMR) et de Magnétorésistance Tunnel (TMR).

I.1.1. Phénomène de Magnétorésistance Géante :

Le premier effet caractéristique de la spintronique a été la magnétorésistance géante (GMR pour Géant Magnétorésistance). La magnétorésistance est un phénomène qui a été découvert en 1857 par William Thomson elle correspond à la variation de la résistance électrique en présence d'un champ magnétique à la fin des années 1980, soit après 130 ans de recherches théoriques et applications relatives à la magnétorésistance, de tels appareils de mesure, détecteurs, et capteurs ont vu le jour après cette découverte.

L'effet GMR est un effet quantique qui est observé dans un empilement de type Ferro/Métal/Ferro [5]. Ces systèmes se composent d'un empilement de deux couches minces ferromagnétiques séparées par une couche conductrice non-magnétique. Les matériaux les plus couramment utilisés pour les électrodes ferromagnétiques sont le Fer, le Cobalt et leurs alliages, tandis que le cuivre et le chrome sont utilisés pour la couche non-magnétique.



Figure I.1: les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction géante magnétique.

L'effet GMR correspond à une différence de résistance électrique suivant l'orientation relative des aimantations dans les deux électrodes où la résistance au passage des électrons d'une électrode à l'autre est plus élevée si les deux électrodes ont leur aimantation antiparallèle l'une par rapport à l'autre que si leur aimantation est parallèle.

I.1.2. Phénomène de Magnétorésistance Tunnel :

Un autre effet de magnétorésistance similaire à la GMR a été observé dans des jonctions tunnel métal / isolant/ métal, dans lesquelles les deux électrodes métalliques sont magnétiques, d'où le nom de magnétorésistance tunnel (TMR pour Tunnel Magnétorésistance) [1]. Une variation importante de la résistance de la jonction est observée lorsque les directions relatives des aimantations des couches ferromagnétiques varient.

La forte variation de magnétorésistance à température ambiante, trois fois supérieure à la magnétorésistance géante, permet d'utiliser ces structures comme cellules de stockage dans des mémoires non volatiles à accès aléatoire. Dans ces mémoires, appelées MRAM (Magnetic Random Access Memory), l'information n'est plus stockée sous la forme d'une charge dans une capacité, comme c'est le cas des mémoires semi-conductrices de type DRAM ou Flash, mais sous la forme d'une direction d'aimantation dans la jonction tunnel magnétique.

Paradoxalement, en parallèle avec l'expansion vertigineuse des composants (spin)-électroniques, les mécanismes physiques en jeu sont encore mal compris. Bien que le

comportement « macroscopique » dès la GMR et de la TMR soit identique, le mécanisme physique à l'origine de chacun est différent. Il apparaît que la magnétorésistance tunnel dépend principalement de l'asymétrie de spin, mais également de la structure électronique de l'isolant et du caractère des liaisons électroniques à l'interface métal / isolant. Un autre enjeu important émerge alors qui concerne la recherche de matériaux ferromagnétiques semi-métalliques, dans lesquels un seul type de spin est présent, et donc une asymétrie de spin de 100%.

D'autres applications ont vu le jour. Ainsi la MRAM (Magnetic Random Access Memory) a connu un intérêt grandissant car elle offre des caractéristiques intéressantes comme la rapidité, et la non-volatilité de l'information même en l'absence de tension d'alimentation. En effet, les MRAM permet de remplacer les mémoires DRAM (Dynamic Random Access Memory) dans la mémoire vive des ordinateurs actuels avec des temps d'accès beaucoup plus courts. Et en contrairement aux mémoires DRAM, l'information dans les MRAM n'est plus stockée sous forme de charges électriques mais sous forme de moments magnétiques grâce à la technologie des jonctions magnétiques tunnels. Ce type de mémoire non-volatile consomme beaucoup moins d'énergie que les mémoires DRAM actuelles car il n'a pas besoin d'un rafraichissement constant des données grâce aux propriétés des alliages Heusler qui possèdent une température de Curie élevée ce qui les rend intéressants, du côté de leur stabilité thermique pour leurs applications dans des dispositifs, donc un atout décisif pour accroître l'autonomie de toutes les applications électroniques, les ordinateurs portables par exemples.

I.2. Les composés Heusler dans les dispositifs pour les applications spintronique :

Depuis la découverte de la semi-métallicité ferromagnétique des alliages, ces derniers sont devenus un domaine d'intérêt de la recherche pour les applications en spintronique [6]. Le prototype des composés Heusler est l'alliage Cu_2MnAl été découvert par Friedrich Heusler en 1903[7,8], il a le comportement ferromagnétique et une température de Curie élevée. En effet, leur particularité et leurs propriétés sont complètement différentes de ces éléments constituants.

Cette classe de matériaux remarquable et ses équivalents, qui comprennent maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, sont connus comme composés ou **alliages Heusler**.

Ils sont des matériaux semi-conducteurs ou métalliques ternaires avec un mélange **1:1:1** (également connu sous le nom « **Half-Heusler**») ou d'un mélange **2:1:1** connu sous le nom du « **Full-Heusler**» [9]. Le nombre infini de composés qui peut être préparé par la combinaison avec presque tous les éléments du tableau périodique est illustré dans la Figure I.2.

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.2: Principales combinaisons de formation des alliages Heusler [10]

Les dispositifs spintroniques combinent les avantages des matériaux magnétiques et des semi-conducteurs pour être multilatéraux, rapides, et non volatiles. Ces dernières décennies, les alliages Heusler ont reçu un grand intérêt qui s'explique par différentes propriétés qui sont bien adaptées pour des applications dans des dispositifs. L'une des propriétés qui a contribué à la multiplication des travaux sur ces alliages est le caractère semi-métallique prédit par Galanakis et al [4]. Pour les alliages full Heusler.

I.3. Nomenclature des Alliages Heusler :

Les alliages Heusler ternaires se divisent en deux grandes familles en fonction de leur composition chimique:

- ✓ *Full-Heusler*
- ✓ *Half-Heusler (semi Heusler)*

I.3.1. Les composés Full-Heusler :

Les alliages Heusler sont souvent connus sous le nom de full-Heusler qui est une classe de composés intermétalliques. Ils sont caractérisés par la formule chimique X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III à V dans le tableau périodique. Cela montre que le métal (X) existe en deux fois, placé au début de la formule (le plus électropositif), tandis que l'élément le plus électronégatif est placé à l'extrémité. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux.

I.3.2. Les composés Half-Heusler :

Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ (des composés ternaires), ils sont constitués de deux parties ; une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique [11,12]. Leurs structures cristallographiques est C_{1b} avec le groupe d'espace cubique $F-43m$ (groupe d'espace $N^\circ 216$).

La nomenclature dans la littérature ne varie pas par l'ordre alphabétique des éléments ou d'une façon aléatoire mais elle varie par leur degré de l'électronégativité. L'élément le plus électropositif est placé au début de la formule, il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares. L'élément le plus électronégatif se

trouve à la fin est considéré comme un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple le cas des LiAlSi, ZrNiSn, et LuAuSn [13-15].

I.4. Structure cristalline des composés Heusler :

Les alliages Full-Heusler, représentent la deuxième famille d'alliages Heusler après les semi Heusler. Les composés contenant du Mn en particulier, sont des alliages Full-Heusler qui a attiré le plus d'attention. Ils sont tous ferromagnétiques avec hautes températures de Curie (au-dessus de $600^{\circ}K$).

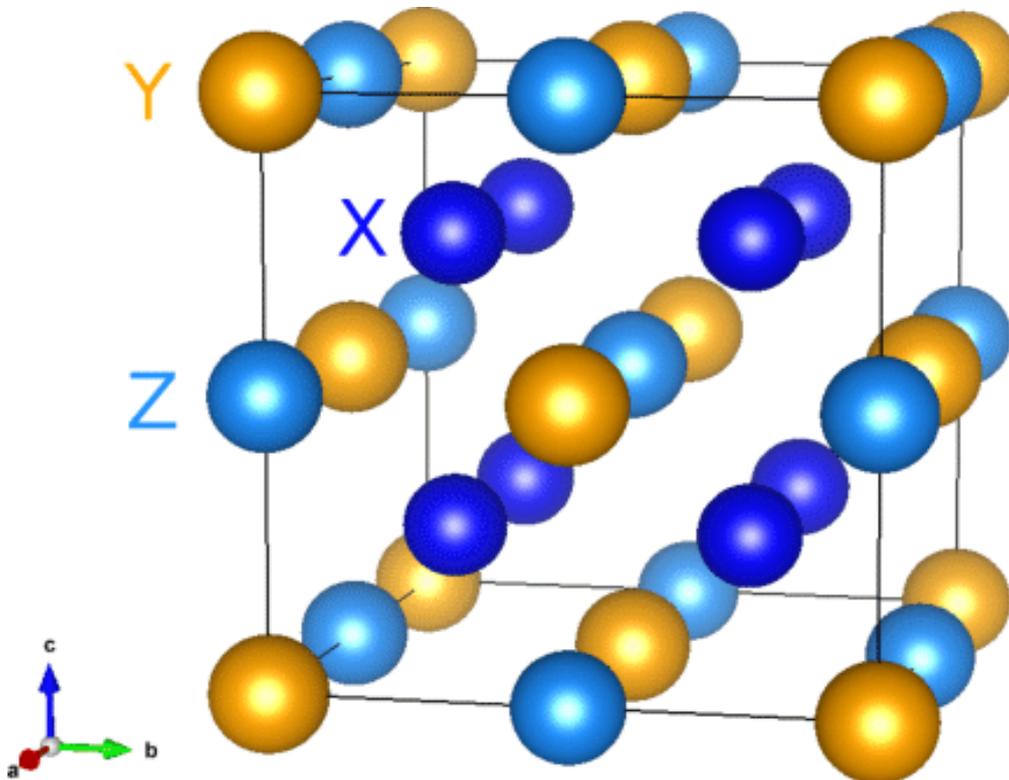


Figure I.3 : Structure cristallographique théorique des alliages Full-Heusler

Les alliages Heusler ou full-Heusler ont la formule générale X_2YZ qui cristallisent dans le groupe d'espace cubique Fm-3m (groupe d'espace N°225) avec une forme de Cu_2MnAl (L_{21}) comme prototype [7,8]. Les atomes X occupent la position 8c ($1/4, 1/4, 1/4$), les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b ($1/2, 1/2, 1/2$), respectivement.

I.5. Le magnétisme et alliages Heusler :

En 1903, Fritz Heusler trouvait ferromagnétique, ce qui a attiré la communauté scientifique pour le bénéfice de ses alliages "alliages de Heusler" [7]. Cependant, il a fallu trois décennies jusqu'à ce que la structure cristalline ait été déterminée comme structure cubique à face centrées [16,17].

Malheureusement, ils sont tombés dans l'oubli dans les décennies suivantes, et seulement peu de rapports sur la synthèse de nouveaux composés Heusler ont été édités dans les années 70 [18,19]. Il a fallu attendre la prédiction du ferromagnétisme semi-métallique dans le composé $MnNiSb$ par de Groot et al. [20] et dans le composé Co_2MnSn par Kübler et al. [21] en 1983, pour que les matériaux Heusler retrouvent un intérêt scientifique.

Dans les composés Heusler X_2YZ la situation est complètement différente à cause des deux atomes X qui occupent les sites tétraédriques, ce qui permet une interaction magnétique entre les atomes X et la formation d'un second sous-réseau magnétique plus délocalisé (Figure I.5). En raison de ces deux sous-réseaux magnétiques différents, les composés Heusler X_2YZ peuvent montrer toutes sortes de phénomènes magnétiques, aujourd'hui plusieurs types sont connus tel que le ferromagnétisme, le ferrimagnétisme et le ferromagnétisme semi-métallique.

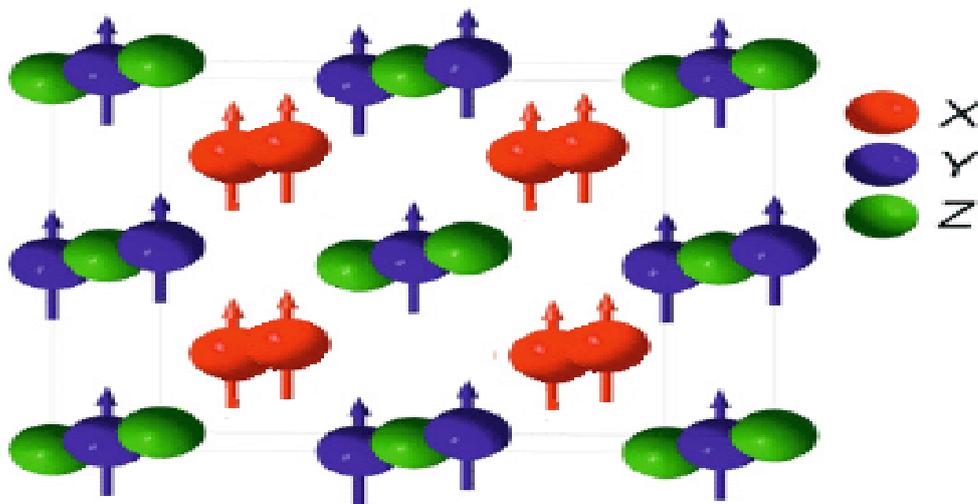


Figure I.4: Les composés de type X_2YZ de Heusler ont deux sous-réseaux magnétiques qui peuvent se coupler ferromagnétique ou antiferromagnétique.

I.6. Le ferromagnétisme semi-métallique :

Les propriétés magnétiques étonnantes des composés Heusler ont poussées les chercheurs à étudier leurs propriétés électroniques (1980) qui ont donné un résultat intéressant et imprévu : certains matériaux Heusler ont un comportement métallique pour une orientation de spin et un autre isolant dans l'autre orientation de spin qu'on appelle le ferromagnétisme semi-métallique[20,21]. La classification citée ci-dessus donne les différents types de ferromagnétisme semi métallique. De Groot et al. Ont mis au point un système de classification en distinguant trois types différents de ferromagnétisme semi-métallique [22].

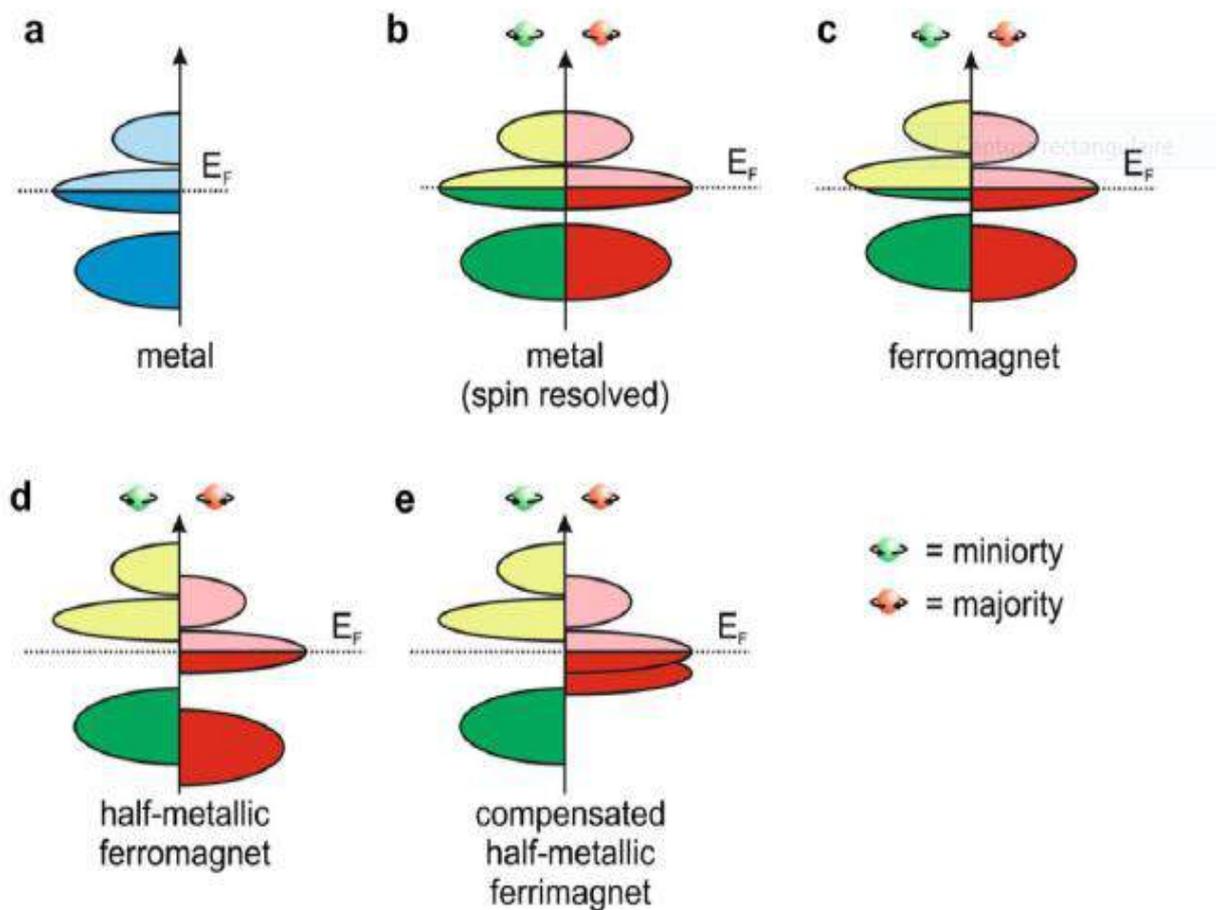


Figure I.5 : Illustration schématique de la densité des états (a) Un métal, (b) Un métal (spin polarisé), (c) Un ferromagnétique, (d) Un ferromagnétique semi-métallique, et (e) Un ferrimagnétique semi-métallique.

La figure I.6 : Présente une illustration schématique de la densité d'états (DOS) : (a) un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi, (b) une représentation avec spin polarisé d'un métal: les deux états sont identiques dans les deux directions de spin et tout aussi occupés au niveau de Fermi, (c) montre la DOS d'un matériau ferromagnétique, dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, conduisant à une aimantation mesurable, (d) un semi-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 la Figure I.6 (e) est le cas d'un demi-métal ferrimagnétique. Formellement, la polarisation de spin complète de porteurs de charge dans un HMF n'est atteinte que dans le cas limite de la température zéro et la disparition des interactions spin-orbite. Comme la plupart des composés Heusler ne contiennent que des éléments 3d donc ne présentent aucun couplage spin-orbite, ils sont des candidats idéaux pour présenter le ferromagnétisme semi-métallique.

Des travaux récents ont montré qu'en utilisant des matériaux Heusler comme des électrodes dans des MTJ (jonctions magnétiques tunnels) [23,24, 25], permettent d'atteindre des valeurs élevées de TMR.

I.6.1. La règle Slater-Pauling :

Les atomes des niveaux d'énergie atomiques 3d dans le cas des métaux de transition et de leurs alliages peuvent être estimés sur la base du nombre moyen d'électrons de valence (N_v) par atome [26,27]. Les alliages Heusler à base du Mn sont aussi des composés intermétalliques à base de métaux de transitions 3d et ils présentent plutôt un magnétisme localisé par rapport à un caractère itinérant. L'explication de l'origine du magnétisme pour ces alliages est très compliquée mais leurs moments magnétiques varient de la façon régulière en fonction du nombre d'électrons de valence et en fonction de la structure cristalline. Ce comportement est appelé le comportement de Slater-Pauling

Dans cette partie, nous allons étudier le comportement de Slater-Pauling pour les alliages full-Heusler.

Pour les composés full-Heusler avec quatre atomes par formule unitaire, la règle Slater-Pauling est donnée par :

$$m = N_v - 24$$

Où m : le moment magnétique

Le moment magnétique en fonction du nombre d'électrons de valence par unité de formule est représenté dans la Figure. I.6.

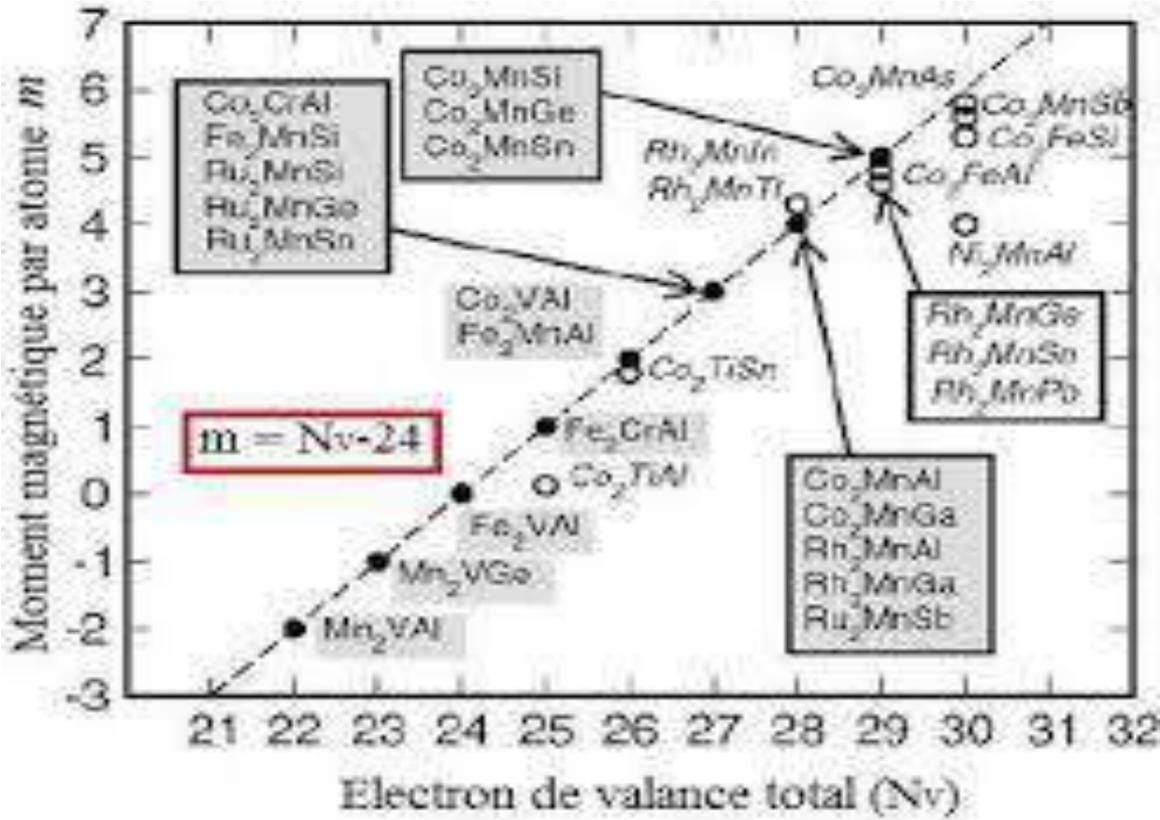


Figure. I.6 : Moment magnétique par unité des alliages Heusler.

Référence :

- [1] M. Julliere, Phys. Lett. 54A, 225 (1975).
- [2] Mark Johnson and R. H. Silsbee, Phys. Rev. B 37, 5312 (1988).
- [3] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Phys. Rev. Lett., 61, 2472, (1988).
- [4] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Phys. Rev. B, 39, 4828 (1989).
- [5] C. Felser, G. H. Fecher, B. Balke, Angew. Chem., 119, 680 (2007).
- [6] K. Yosida, "Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys," Phys. Rev., vol. 106, no. 5, 893 (1957).
- [7] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5, 220 (1903).
- [8] F. Heusler, Verh DPG 5, 219 (1903).
- [9] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, AngewChem Int Ed 46, 668 (2007).
- [10] A. Hirohata, M. Kikuchi, N. Tezuka, K. Inomata, J. Claydon, Y. Xu, and G. Vanderlaan, "Heusler alloy/semiconductor hybrid structures," Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., vol. 10, no. 2, 93 (2006).
- [11] H. ZENASNI, « Etude théorique des propriétés magnétique électronique et structurales des alliages Heusler », Université de Tlemcen, Thèse de doctorat (2013).
- [12] H. Tuzcuoglu, « Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de Co_2FeAl », Laboratoire des science des procédés et des matériaux (LSPM) Université Paris Nord-Paris XIII, Thèse de doctorat (2014).
- [14] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, Z Naturforsch B 31, 1540 (1976).
- [15] H. Hohl, A.P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, E. Bucher, J PhysCondensMatter 11, 1697(1999).
- [16] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, PhysRevLett 79, 1909(1997).
- [17] M. Morcrette, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstrom, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, Electrochim Acta, 52, 5339(2007).
- [18] P.J Webster, J Phys. Chem. Solids, 32, 1221(1971).
- [19] S. Brooks, J.M Williams, Phys. Stat. Sol., A 32, 413(1975).
- [20] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, Phys. Rev. Lett., 50 (1983).

- [21] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, Phys. Rev., B 28, 1745(1983).
- [22] C.M. Fang, G.A. de Wjjs, R.A. de Groot, J Appl. Phys., 91, 8340(2002).
- [23] K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, N Yezuka, Jpn J Appl. Phys., 42, 419 (2003).
- [24] S. Kammerer, A. Thomas, A Hutten, G. Reiss, Appl. Phys. Lett., 85, 79 (2004).
- [25] C. Herbot, E.A. Jorgo, M. Jordan, Appl. Phys. Lett., 94, 142504 (2009).
- [26] J.C. Slater, Phys. Rev., 49,537 (1936).
- [27] L. Pauling, Phys. Rev., 54,899 (1938).

Chapitre II :

Aperçu sur le cadre théorique

II.1. La méthode DFT :

II.1.1. Introduction :

La DFT est une des méthodes quantiques la plus utilisée dans les domaines de la physique du solide et la chimie quantique, employée dans la détermination des grandeurs physiques d'un système.

De nombreuses méthodes de calculs de structure électronique. On distingue deux grandes catégories : les méthodes utilisant des paramètres expérimentaux dites semi empiriques et les méthodes de premiers principes ou ab initio, basées sur la résolution d'équation de Schrödinger. La résolution de l'équation de Schrödinger poly-électronique étant très complexe, sa simplification en un système d'équations mono-électroniques est plus aisée à résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations. Dans ce premier chapitre, les principales méthodes de résolution de ces équations seront brièvement exposées. Dans la suite, la méthode sur laquelle repose le code VASP utilisé dans ce travail sera présentée.

II.1.2. Equation de Schrödinger :

Afin d'étudier les propriétés d'un matériau solide composé d'un grand nombre de noyaux et d'électrons (M : noyaux et N : électrons) en interaction, l'équation de Schrödinger mentionnée ci-dessous devrait être résolue [1].

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Dans cette équation, E est l'énergie totale du système, H est l'Hamiltonien et Ψ est la fonction d'onde.

L'Hamiltonien total du système contient plusieurs termes : les énergies cinétiques des électrons T_e et des noyaux T_n et les énergies potentielles représentant les interactions coulombiennes répulsives entre les électrons V_{ee} , entre les noyaux et attractives entre les noyaux V_{nn} et attractives entre les électrons et les noyaux V_{en} comme le montre l'équation II.2.

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} \quad (2)$$

$$\Psi = \Psi_e(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) \Psi_N(\vec{v}_1, \dots, \vec{v}_M) \quad (3)$$

Ψ : représente la fonction d'onde totale du système.

Et T_n , T_e : est l'énergie cinétique des noyaux, l'énergie cinétique des électrons.

$$T_n = -\sum_K^M \frac{\hbar^2}{2m_K} \nabla_K^2 \quad ; \quad T_e = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \quad (4)$$

V_{ee} : L'énergie potentielle répulsive entre les électrons.

$$V_{ee} = \sum_{i < j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (5)$$

V_{ne} : L'énergie d'attraction électrons-noyaux.

$$V_{ne} = -\sum_{i < k} \frac{z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (6)$$

V_{nn} : L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

$$V_{nn} = \sum_{i < j} U(\vec{R}_i, \vec{R}_j) = \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (7)$$

Où $\hbar^2 = h/2\pi$ et h la constante de Planck, m la masse d'un électron, M la masse du noyau et Z sa charge.

L'équation (2) peut ensuite être simplifiée grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) qui découple le mouvement des électrons et des noyaux [2]:

$$\psi \approx \psi_{BO} = \psi_{elec} \times \psi_{noyaux} \quad (8)$$

En effet, la masse des électrons étant bien plus faibles que celle des protons, on peut considérer qu'ils se réorganisent instantanément pour une position des noyaux donnée. Ainsi, pour les deux termes de l'équation (2) ne dépendant que des noyaux, T_n peut être négligé et V_{nn} est constant. On peut alors résoudre l'équation de Schrödinger pour cette position des noyaux.

Les hamiltoniens électronique et nucléaire ainsi obtenus s'écrivent :

$$H_{elect} = T_e + V_{ee} + V_{ne} \quad (9)$$

$$H_{\text{noyaux}} = T_n + V_{nn} \approx V_{nn} \quad (10)$$

La première simplification qui permet de voir le solide comme un ensemble d'électrons en interaction baignant dans le potentiel d'un ensemble de noyaux considérés comme statiques est l'approximation de Born-Oppenheimer. Pour autant, la résolution de l'équation de Schrödinger demeure très complexe dans la plupart des cas et requiert généralement d'autres types d'approximations basées sur les théories de champ moyen dans lesquelles les électrons sont considérés comme indépendants et ont l'un des exemples les plus connus est l'approximation de Hartree-Fock [3].

II.1.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité :

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [4], et Fermi en 1927[5]. Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964[6] qui relient l'énergie de l'état fondamental à sa densité de façon unique.

II.1.3.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn [6]. Ces théorèmes sont les suivants:

–Théorème 1: Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

–Théorème 2: L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E = E[\rho]$, et le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$ (principe variationnel).

Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonction de cette densité électronique de l'état fondamental. Une extension de ces propriétés à un système polarisé est faisable, à la condition que devienne une fonctionnelle des deux états de spin : $E[\rho] = E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$.

II.1.3.2. Les équations de Kohn et Sham :

Les équations de Kohn-Sham publiées en 1965 [7], ont permis de faire de la DFT un outil pratique pour obtenir l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique. Leur formulation est basée sur l'idée suivante:

–Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentées par des fonctions d'onde mono-particules $\psi_i(\mathbf{r})$, telles que le gaz de particules fictives présente à l'état fondamental la même densité électronique, donc la même énergie $E[\rho]$ que le gaz électronique réel.

$$H_{KS}\Psi_i = [T_e(\mathbf{r}) + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})]\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i \quad (11)$$

Où $T_e(\mathbf{r})$ est l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction et ε_i l'énergie de l'état $\psi_i(\mathbf{r})$. Les particules fictives subissent un potentiel effectif $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$, somme de trois potentiels:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (12)$$

$V_H(\mathbf{r})$: le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombienne classique entre les particules de gaz électronique.

$V_{XC}(\mathbf{r})$: le potentiel d'échange-corrélation.

Avec :

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (13)$$

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (14)$$

II.1.3.3. Formulation de l'échange-corrélation $V_{XC}(\mathbf{r})$:

La réduction d'énergie du gaz électronique réel vis-à-vis d'un gaz électronique qui ne présenterait que des interactions coulombiennes est appelée *énergie d'échange*.

La partie d'échange rend compte du gain en énergie coulombienne dû au respect du principe de Pauli (exclusion entre deux électrons de même spin).

L'énergie du système peut encore être modifiée en augmentant la distance de séparation des électrons présentant des spins antiparallèles. Cependant, la diminution

des interactions coulombiennes s'accompagne d'une augmentation de l'énergie cinétique du gaz électronique. La différence d'énergie entre cet ensemble de particules réelles et le gaz de particules diminué seulement de l'énergie d'échange (gaz de Hartree-Fock) est appelée *énergie de corrélation*.

$$V_{XC}(r) = [T_e(r) - T_e(r)] + [V_{int}(r) - V_H(r)] \quad (15)$$

$V_{XC}(r)$ est donc la différence d'énergie cinétique et d'énergie interne entre le gaz électronique réel et le gaz fictif pour lequel les interactions entre électrons sont limitées au terme classique de Hartree. Les interactions coulombiennes étant de longue portée, $V_{XC}(r)$ une grandeur physique locale.

II.1.3.4. Fonctionnelles de la densité électronique :

L'expression de la fonctionnelle de la densité V_{XC} et donc l'énergie qui s'y rapporte E_{XC} est inconnue. Cependant, de nombreux travaux proposent une forme approchée de cette fonctionnelle, et la recherche d'une fonction toujours plus proche de la véritable fonction fait l'objet de nombreuses recherches [8].

L'approximation introduite par Kohn et Sham repose sur la formulation d'un gaz homogène électronique en interaction, c'est l'approximation de la densité électronique locale, LDA pour 'Local Density Approximation'. En supposant que l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz réel (à priori inhomogène), $\varepsilon_{XC}(\rho)$, soit égale à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz homogène de même densité $\rho(r)$, $\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho)$, alors l'énergie totale d'échange-corrélation du gaz réel peut s'écrire :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho) dr \quad (16)$$

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho) \quad (17)$$

La partie échange est calculée via la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac:

$$\varepsilon_X(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (18)$$

La partie corrélation, plus complexe, est évaluée de différentes façons. Par exemple à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques. De nombreuses formes sont proposées dans la littérature [8-11].

Afin de rendre compte des effets de polarisation de spin, le principe de la LDA a été par la suite généralisé pour donner la LSDA 'Local Spin Density Approximation', en modifiant la fonctionnelle de la densité pour prendre en compte les deux états de spin:

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) dr \quad (19)$$

Bien qu'elle soit très performante, le problème de l'approximation de la densité locale est qu'elle ne convient pas pour décrire des systèmes contenant de fortes délocalisations électroniques. De plus, certaines erreurs du fait que les densités électroniques ne sont généralement pas uniformes localement, sont systématiques. Par exemple, dans le cas des cristaux, la LDA a tendance à sous-estimer les longueurs de liaison et à conduire à des énergies de cohésion trop importantes. Cependant, on peut introduire une prise en compte de ces variations en utilisant l'approximation du gradient généralisé, GGA pour 'Generalized Gradient Approximation'. On considère alors un gaz d'électron uniformément variant. La GGA tient compte du gradient de la densité électronique pour étendre le terme purement local pris en considération par la LDA, en remplaçant la fonction $\varepsilon_{XC}(\rho)$ par une fonction locale doublement paramétrée par la densité et l'amplitude de son gradient $\varepsilon_{XC}(\rho, |\nabla\rho|) dr$:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho, |\nabla\rho|) dr \quad (20)$$

Ou encore

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}) dr \quad (21)$$

De même que précédemment, on peut séparer les termes d'échange et de corrélation. 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)[12] et la fonctionnelle d'échange de Becke (B88)[13] ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew et

Wang (PW91)[14] que nous utiliserons dans nos calculs. 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 introduit en tant que paramètre d'entrée[15]. Enfin, en hyper-GGA, l'échange exact est introduit dans le but de permettre un traitement de la corrélation plus fin.

II.1.4. Méthode utilisée :

II.1.4.1. Pseudo-potentiels et ondes planes :

Dans le cadre de la DFT, L'approche du pseudo potentiel (PP) utilise une description quantique des interactions électroniques. Elle est basée sur un couplage d'ondes planes et de PP, via une technique de transformée de Fourier. Cette méthode est extrêmement précise, et raisonnablement rapide (faisant abstraction des électrons de cœur) pour la modélisation des matériaux. Dans les méthodes PP, les forces agissant sur les atomes au sein de la maille peuvent être calculées une fois que la description des interactions électroniques est achevée. L'état fondamental du système est alors déterminé. Plusieurs codes ont été créés dans ce cadre, tels que CASTEP [16], SIESTA[17], ABINIT[18],...et le code VASP[19] utilisée dans ce travail.

Le code VASP [20,21](Vienna ab-initio Simulation Package), est un code permettant d'effectuer des calculs de DFT en utilisant l'approche périodique. Nous l'avons utilisé pour optimiser les géométries des différents modèles de surfaces et d'interfaces. Les calculs sont basés sur des PP dits ultra-doux et PAW (Projector augmented wave) construits dans le cadre des deux fonctionnelles principales de la DFT : LDA et GGA.

II.1.4.1.1. Théorème de Bloch et ondes planes :

Dans un cristal parfait, Le théorème de Bloch [22] stipule que à 0°K, les atomes sont arrangés de manière parfaitement périodique. Cette périodicité est aussi caractéristique du potentiel cristallin, de sorte qu'en un point quelconque r , on peut écrire:

$$v(r) = v(r + R)$$

Avec R un vecteur du réseau direct. La fonction d'onde (ψ_i), en fonction des vecteurs de l'espace réciproque, peut alors s'exprimer:

$$\Psi_i(r) = e^{ik \cdot r} f_i(r) \quad (22)$$

où k est un vecteur d'onde de l'espace réciproque. Le deuxième terme de cette équation est la fonction d'onde périodique au sein de la cellule unitaire. Elle peut être développée en série d'ondes planes, avec des vecteurs d'ondes du réseau réciproque comme suit:

$$f_i(r) = \sum_G C_G(k) e^{iG \cdot r} \quad (23)$$

En combinant les équations (II.20) et (II.21) on obtient la fonction d'onde mono-particule écrite comme une somme d'ondes planes:

$$\Psi_i(r) = \sum_G C_G(k) e^{i(k+G) \cdot r} \quad (24)$$

Pour décrire une fonction d'onde mono-particule, il faudrait logiquement un nombre infini d'ondes planes. Néanmoins, en pratique, ce nombre est limité par une énergie de coupure notée E_{cut} . Cette énergie de coupure permet de limiter la base aux ondes planes dont le vecteur $G+K$ vérifie:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |K + G|^2 \leq E_{cut} \quad (25)$$

Où m est la masse de l'électron. Plus E_{cut} est grande, plus la base est étendue mais plus le temps de calcul est important.

II.1.4.1.2. Intégration de la zone de Brillouin et points k :

Le théorème de Bloch a permis de simplifier un système infini d'équations en un système fini mais pour un nombre infini de points k . Pour calculer l'énergie du système, il faut intégrer la zone de Brillouin (ZB). Pour une intégration précise, il faut échantillonner la ZB le plus finement possible. Ceci nécessite l'utilisation d'un maillage très dense, ce qui allonge considérablement les temps de calcul. Pour diminuer le nombre de points d'intégration, on peut utiliser les symétries du système. La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [23] qui permet d'obtenir une grille uniforme de points k de dimension choisie.

En pratique, le choix du maillage en points k est un point crucial de chaque calcul. Ces points appartiennent au réseau réciproque dont la taille est inversement proportionnelle au réseau direct. Donc, plus ce dernier est grand moins le réseau réciproque l'est, le nombre de points k nécessaire pour un bon échantillonnage est donc plus faible. Par contre, dans le cas où le réseau direct est de petite dimension, le réseau réciproque sera grand et le nombre de points k devra donc être plus important pour intégrer la ZB correctement. De plus, le nombre de points k dans une direction de l'espace doit également être proportionnel à celui des autres directions. Par exemple, si dans une direction la maille est deux fois plus grande que dans une autre il faudra deux fois moins de points k . Tout ceci pour garder une répartition spatiale des points k la plus uniforme possible.

II.1.4.1.3. Approximations générales :

Les électrons de cœur sont souvent très liés aux noyaux. Par rapport à ceux de valence, les électrons de cœur ont une réponse lente à des sollicitations extérieures. A partir de ces observations, le cœur électronique peut être considéré comme immobile: c'est l'approximation dite du cœur gelé (frozen core approximation). Par ailleurs, la méthode à base de pseudo-potentiel respecte les approximations suivantes:

- a. Le potentiel fort du cœur est remplacé par un pseudo-potentiel dont la fonction d'onde de l'état de base ψ_{pseudo} reproduit la fonction d'onde tous-électron en dehors d'un rayon de cœur (rayon de coupure r_c) choisi. Ceci permet d'éliminer les états de cœur et l'orthogonalisation dans les fonctions d'ondes de valence.
- b. Les pseudo-fonctions d'ondes résultantes ψ_{pseudo} sont souvent assez lisses pour de nombreux éléments, et peuvent donc être décrites en utilisant des ondes planes à faibles G . Les ondes planes deviennent ainsi une base simple et efficace de ψ_{pseudo} .
- c. Les pseudo-potentiels doivent être générés. Cela constitue la partie la plus complexe, plus que le calcul lui-même, dans ces méthodes.

Trois grandes familles de pseudo-potentiels ont ainsi été créées: les pseudo-potentiels standards dits «à norme conservée», les pseudo-potentiels de Vanderbilt appelés ultra-doux (ultra-soft) [24] et les pseudo-potentiels projetés PAW (Projector Augmented Waves) [25] qui ne conservent pas la norme.

Il existe plusieurs formalismes de pseudo potentiels qui diffèrent de par la conservation ou non de la charge dans la région de cœur. Les pseudo-potentiels ne conservant pas cette norme sont appelés ultra-doux (ultra-soft) [24]. La première génération de pseudo potentiels ultra doux a été proposée par Vanderbilt [26], ce sont les pseudo-potentiels appelés USPP. Leurs avantages principaux, par rapport à ceux à normes conservées, sont une convergence bien plus rapide avec un nombre d'ondes planes inférieures et donc une énergie de coupure également très inférieure. Par contre, leur construction est plus complexe et leur utilisation dans un code de calcul nécessite des routines supplémentaires et donc un temps et une complexité de programmation accrus. Par la suite, Blöchl [24] introduit la méthode PAW (Projector Augmented Wave) qui permet également de générer des pseudo-potentiels ultra-doux mais pour lesquels la grille utilisée pour reconstruire la densité autour de chaque atome est radiale. Bien que les pseudo-potentiels USPP permettent d'obtenir une très bonne précision, les pseudo-potentiels PAW sont plus performants, notamment pour les systèmes magnétiques [27]. Cette efficacité accentuée provient du fait que la fonction d'onde de valence reconstruite par les pseudo-potentiels PAW est exacte, avec tous les nœuds dans la région de cœur, et ceci pour des rayons de coupure inférieurs.

II.2. La méthode datamining :

II.2.1. Introduction :

Les traductions possibles du datamining sont : Forage de données, explorations de données, aussi connue sous le nom fouilles de données ou encore Extraction de Connaissances (ECD en français, KDD en Anglais), a pour objet l'extraction d'un savoir 'utile' ou d'une connaissance à partir de grandes quantités de données, par des méthodes automatiques ou semi-automatiques.

Le Datamining étant un processus d'extraction de connaissances valides et exploitables à partir de volumes de données même de tailles considérables, il a vocation à être utilisé dans un environnement professionnel et se distingue de l'analyse de données et des techniques de la statistique par les points suivants:

◆ Contrairement aux méthodes statistiques, le Datamining ne nécessite jamais que l'on établisse une hypothèse de départ qu'il s'agira de vérifier. C'est à partir des données elles-mêmes que se dégageront les corrélations intéressantes, l'algorithme n'étant là que pour les découvrir et non pour les établir. Le Datamining se situe à la croisée des statistiques, de l'intelligence artificielle et des bases de données.

◆ Les connaissances extraites par le Datamining ont vocation à être intégrées dans le schéma organisationnel de l'entreprise ou de l'entité considérée. Le Datamining impose donc d'être capable d'utiliser de manière opérationnelle les résultats des analyses effectuées, souvent dans des délais très courts. Le processus d'analyse doit permettre à l'organisation une réactivité (très) importante.

◆ Les données traitées sont issues des systèmes de stockage en place dans l'organisation et sont ainsi hétérogènes, multiples, plus ou moins structurées... Pour résumer ce sont des données dont la raison d'être n'est à priori pas l'analyse. Cela impose de disposer de systèmes performants de préparation ou de manipulation de données.

Le Datamining se propose donc de transformer en information, en connaissance, de grands volumes de données qui peuvent être stockées de manières diverses dans des bases de données relationnelles ou dans un (ou plusieurs) entrepôt de données (datawarehouse), mais qui peuvent aussi être récupérées de sources riches plus ou moins structurées comme Internet, ou encore en temps réel. Lorsque la source n'est

pas directement un entrepôt de données, il s'agira très souvent de construire une base de données dédié à l'analyse et aux analystes. Cela suppose bien entendu d'avoir à sa disposition une palette d'outils de gestion de données (data management).

II.2.2. Principe :

Le Datamining est un processus d'analyse dont l'approche est différente de celle utilisée en statistique.

Le Datamining est une nouvelle discipline qui a vu le jour à la confluence de plusieurs autres disciplines, principalement stimulée par la croissance de grandes bases de données. Cette dernière présuppose en général que l'on se fixe une hypothèse que les données vont nous permettre ou non de confirmer. Au contraire, le Datamining adopte une démarche beaucoup plus empirique et essaye ainsi de faire émerger, à partir des données brutes, des hypothèses que l'expérimentateur peut ne pas soupçonner, et dont il aura à valider la pertinence. Le Datamining tente alors de réaliser un arbitrage entre validité scientifique, interopérabilité des résultats et facilité d'utilisation. Plus qu'une théorie normalisée, le Datamining est un processus d'extraction de connaissances en suivant les étapes principales suivantes:

- ◆ Formaliser un problème que l'organisation cherche à résoudre en termes de données.
- ◆ Accéder aux données idoines quelles qu'elles soient.
- ◆ Préparer les données en vue des traitements et utilisations futurs.
- ◆ Modéliser les données en leur appliquant des algorithmes d'analyse.
- ◆ Evaluer et valider les connaissances ainsi extraites des analyses.

II.2.3 Algorithmes :

Généralement pour Résoudre une problématique avec un processus de Datamining impose l'utilisation d'un grand nombre de méthodes et algorithmes différents. On peut distinguer 3 grandes familles d'algorithmes :

- ◆ Les méthodes non-supervisées.
- ◆ Les méthodes supervisées
- ◆ Les méthodes de réduction de données.

II.2.3.1. Les méthodes non-supervisées :

Elles permettent de travailler sur un ensemble de données dans lequel aucune des données ou des variables à disposition n'a d'importance particulière par rapport aux autres, c'est-à-dire un ensemble de données dans lequel aucune variable n'est considérée individuellement comme la cible, l'objectif de l'analyse. On les utilise par exemple pour dégager d'un ensemble d'individus des groupes homogènes (typologie), pour réaliser de la compression d'informations.

On peut citer quelques techniques disponibles pour ces méthodes:

- ◆ Techniques à base de Réseau de neurones: réseau de Kohonen, les réseaux Hebbieux.
- ◆ Techniques utilisées classiquement dans le monde des statistiques: classification ascendante hiérarchique, k-means et les nuées dynamiques (Recherche des plus proches voisins), les classifications mixtes (Birch...), les classifications relationnelles...

II.2.3.2. Les méthodes supervisées :

Leur raison d'être est d'expliquer et/ou de prévoir un ou plusieurs phénomènes observables et effectivement mesurés. Concrètement, elles vont s'intéresser à une ou plusieurs variables de la base de données définies comme étant les cibles de l'analyse. Voici une liste non exhaustive des techniques disponibles:

- ◆ Techniques à base d'arbres de décision (Arbre de décision).
- ◆ Techniques statistiques de régressions linéaires et non linéaires au sens large: Régression linéaire, Régression linéaire multiple, Régression logistique binaire ou multinomiale, Analyse discriminante linéaire ou quadratique, modèle linéaire généralisé, régression PLS, régressions non paramétriques, équations structurelles...
- ◆ Techniques à base de Réseaux de neurones: perceptron mono ou multicouches avec ou sans rétro propagation des erreurs, les réseaux à fonction radiale de base...
- ◆ Techniques à base d'algorithme génétique.
- ◆ Techniques à base d'Inférence bayésienne (Réseau bayésien).

II.2.3.3. Les méthodes de réduction de données :

Elles permettent de réduire un ensemble de données volumineux à un ensemble de taille plus réduite, épuré de ce que l'on considérera comme de l'information non pertinente ou non signifiante, comme du bruit. Elles sont ainsi très souvent, mais pas systématiquement, utilisées en amont des techniques supervisées ou non supervisées. Elles sont notamment très complémentaires des techniques non supervisées classiquement utilisées dans le domaine des statistiques.

◆ Techniques d'Analyse factorielle: Analyse en composantes principales, analyse factorielle des correspondances, analyse des correspondances multiples, analyses factorielles (maximum de vraisemblance, moindres carrés non pondérés, avec ou sans rotation orthogonale ou oblique)...

◆ Techniques de positionnement: positionnement multidimensionnel...

II.2.4. Analyse en composantes principales :

II.2.4.1. Introduction :

L'analyse en composantes principales ("Principal Component Analysis"), en abrégé ACP, est une technique descriptive permettant d'étudier les relations qui existent entre les variables, sans tenir compte, a priori, d'une quelconque structure, son utilisation pour l'exploitation des données remonte au début du siècle dernier. Elle est principalement issue des travaux de psychologues américains [Pearson 1901] [28], [Spearman 1904] [29].

L'ACP propose, à partir d'un tableau rectangulaire de données comportant les valeurs de p variables quantitatives pour n unités (appelées aussi individus), des représentations géométriques de ces unités et de ces variables. Ces données peuvent être issues d'une procédure d'échantillonnage ou bien de l'observation d'une population toute entière. Les représentations des individus permettent de voir s'il existe une structure, non connue a priori, sur cet ensemble d'individus. De façon analogue, les représentations des variables permettent d'étudier les structures de liaisons linéaires sur l'ensemble des variables considérées. Ainsi, on cherchera si l'on peut distinguer des groupes dans l'ensemble des unités en regardant quelles sont les unités qui se ressemblent, celles qui se distinguent des autres, etc. Pour les variables,

on cherchera quelles sont celles qui sont très corrélées entre elles, celles qui, au contraire ne sont pas corrélées aux autres, etc.

Le but de l'ACP est d'identifier la structure de dépendance entre des observations multivariées, afin d'obtenir une description ou une représentation compacte de ces dernières. L'idée de base de l'ACP est de réduire la dimension de la matrice des données, en retenant le plus possible les variations présentes dans le jeu des données de départ. Cette réduction ne sera possible que si les variables initiales ne sont pas indépendantes et ont des coefficients de corrélation entre elles non nuls. Ces variables initiales sont transformées en de nouvelles variables, appelées composantes principales. Elles sont obtenues par combinaisons linéaires des précédentes et sont ordonnées et non corrélées entre elles.

L'analyse en composantes principales cherche à identifier les vecteurs propres orthonormaux et les valeurs propres de la matrice de dispersion des variables originales. Les vecteurs propres orthonormaux sont utilisés pour construire les composantes principales et les valeurs propres sont les variances des composantes principales correspondantes.

II.2.4.2. Principes de l'ACP :

Dans le cadre de cette thèse, nous aborderons l'ACP comme une technique de réduction et de description des échantillons. La théorie sous-jacente à l'analyse en composantes principales est vaste, nous ne passerons donc en revue que les points les plus importants. Du point de vue géométrique l'ACP consiste à effectuer une certaine rotation du repère des variables autour de leurs valeurs moyennes. Cette rotation transforme les n variables corrélées en l variables non corrélées. Notons que ce sont justement ces variables transformées que l'on a nommées les composantes principales. Considérons un vecteur de données aléatoires $\mathbf{x} = [x_1, \dots, x_2]^T \in \mathcal{R}^m$ à moyenne nulle et à matrice de covariance ou d'auto-corrélation :

$$\Sigma = \frac{1}{m-1} \mathbf{x} \cdot \mathbf{x}^T \in \mathcal{R}^{m \times m} \quad (26)$$

Avec En analyse en composantes principales, un vecteur caractéristique $\mathbf{t} \in \mathcal{R}^l$ est associé à chaque vecteur de données \mathbf{x} dont il optimise la représentation au sens

de minimisation de l'erreur d'estimation de x ou la maximisation de la variance de t .

Les vecteurs t et x sont liés par une transformation linéaire $\mathbf{t} = \mathbf{P}^t \mathbf{x}$,

Où la matrice de transformation $P \in \mathcal{R}^{m \times 1}$ vérifie la condition d'orthogonalité $\mathbf{P}^t \mathbf{P} = \mathbf{I}_l$. Les colonnes de la matrice \mathbf{P} forment les vecteurs de base orthonormés d'un sous-espace \mathcal{H}^l de représentation réduite des données. La transformation linéaire s'apparente ainsi à une transformation de projection de l'espace des données à m dimensions vers un sous-espace orthogonal à l dimensions.

Les composantes t_j , avec ($j=1, \dots, l$) du vecteur caractéristique \mathbf{t} représentent les composantes projetées du vecteur de données x dans ce sous-espace.

Au sens de l'ACP, la projection P est optimale si l'erreur quadratique d'estimation des vecteurs de données x est minimale. Ainsi, la minimisation de l'erreur quadratique d'estimation de x est équivalente à la maximisation de la variance des projections t_j des données.

Le problème de l'ACP, considéré sous l'angle de la maximisation de la variance de projection des données, est celui de la détermination des vecteurs propres de la matrice de covariance Σ .

II.2.4.3. Identification du modèle ACP :

Soit $x_k = [x_1, \dots, x_n]^t$ un vecteur d'observations de n variables aléatoires. On notera le vecteur correspondant à la moyenne des observations de x et Σ la matrice de covariance de ces m observations. L'estimation des paramètres du modèle ACP se résume en une estimation des valeurs et vecteurs propres de la matrice de covariance Σ .

Puisque la matrice de covariance Σ est carrée de dimension $n \times n$ et symétrique, on peut, selon l'algèbre linéaire, vérifier une relation de type :

$$P^t \Sigma P = L \quad (27)$$

Où L est une matrice diagonale et P est une matrice orthonormale. Les éléments diagonaux de $L = \{l_1, \dots, l_n\}$ sont les valeurs propres de la matrice de covariance Σ alors que les vecteurs colonnes de P sont les vecteurs propres de Σ .

Les valeurs propres l_i peuvent être obtenues par la résolution de l'équation caractéristique

$$\det[\Sigma - l_i I] = 0 \quad (28)$$

Pour les n valeurs propres. Connaissant les valeurs propres l_i , on peut déduire les vecteurs propres de la matrice de covariance par la résolution de

$$(\Sigma - l_i I)A_i = 0 \quad (29)$$

Et puis,

$$u_i = \frac{A_i}{\sqrt{A_i^t A_i}} \quad (30)$$

Pour les n vecteurs propres. Notons que l'équation (II.28) est aussi appelée équation de normalisation. Il est intéressant de constater qu'ici les éléments des vecteurs propres u_i sont les cosinus directeurs des axes générés par une rotation dans l'espace des observations. Nous pouvons donc calculer tout un ensemble de valeurs à partir de ces nouveaux axes. En d'autres termes, on peut transformer les variables $x = [x_1, \dots, x_n]^t$ en un nouvel ensemble de variables $y = [y_1, \dots, y_n]^t$ par l'application de :

$$y_i = u_i^t (x - \bar{x}) \quad (31)$$

Où y_i est la $i^{\text{ème}}$ composante principale de l'ensemble des observations. Les nouvelles variables y_i ont évidemment une moyenne nulle et elles possèdent une variance donnée par l_i (valeur propre de Σ). Les vecteurs de colonnes u_i de \mathbf{P} sont orthonormaux car ils sont orthogonaux et de modules unitaires. Donc, si l'on utilise ces vecteurs pour obtenir les composantes principales, tel que montré par l'équation (31), on obtiendra des composantes principales qui ne seront pas corrélées et de variances égales aux valeurs propres de la matrice de covariance Σ .

En appliquant une transformation sur les vecteurs colonnes u_i , on peut obtenir de nouvelles propriétés intéressantes. L'une de ces transformations consiste à effectuer une mise à l'échelle de u_i par les valeurs propres de la matrice de covariance Σ :

$$v_i = u_i \sqrt{l_i} \quad (32)$$

Les composantes obtenues par l'utilisation de $V = [v_1, \dots, v_n]^t$ seront de même unité que les variables originales. Nous retrouvons également une transformation dans laquelle les vecteurs u_i sont divisés par les valeurs propres de la matrice de covariance Σ :

$$w_i = \frac{u_i}{\sqrt{l_i}} \quad (33)$$

Dans ce cas, les composantes obtenues seront de variance unitaire. Enfin, nous soulignons que l'on peut avoir une mesure de variabilité expliquée par chacune des composantes principales en utilisant les vecteurs transformés de l'équation (32) selon:

$$var = v_i v_i^t \quad \text{avec} \quad i=1, \dots, n. \quad (34)$$

Les valeurs obtenues par l'équation (34) peuvent être utilisées pour indiquer le pourcentage de la variabilité des caractéristiques représentées par chacune des composantes principales.

II.2.4.4. Détermination de la structure du modèle ACP :

L'analyse en composantes principales recherche une approximation de la matrice initiale des données X par une matrice de rang inférieur issue d'une décomposition en valeurs singulières. La question qui se pose alors, et qui a été largement débattue dans la littérature, concerne le choix du nombre de composantes principales qui doit être retenu. De nombreuses règles sont proposées pour déterminer le nombre de composantes à retenir [30-33]. La plupart de ces règles sont heuristiques et donnent un nombre de composants subjectif. Toutefois, dans le cadre de l'application de l'ACP à la réduction des données, le nombre de composantes a un impact significatif sur la phase finale de classification. Si peu de composantes sont utilisées, on risque de perdre des informations contenues dans les données de départ en projetant certains échantillons dans le sous-espace des résidus et donc avoir des erreurs de modélisation, ce qui provoque une mauvaise caractérisation.

Si par contre beaucoup de composantes sont utilisées, il y a risque d'avoir des composantes retenues (les composantes correspondant aux valeurs propres les plus faibles parmi celles retenues dans le modèle) qui sont porteuses de redondance, ce qui est indésirable.

Dans leurs travaux de recherche, Qin et al (Qin 1998) [34] ont proposé une technique basée sur la variance de l'erreur de reconstruction des mesures; ce critère permet de prendre en compte la notion de redondance entre les variables.

II.2.4.5. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté Les méthodes de type *ab-initio* sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation ou de solvation. La résolution de l'équation de Schrödinger poly-électronique étant très complexe, sa simplification en un système d'équations mono-électroniques est plus aisée à résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations.

Ensuite nous avons présenté le principe de l'analyse en composantes principales. L'idée de base de l'ACP est de réduire la dimension de la matrice des données, en retenant le plus possible les variations présentes dans le jeu de données de départ. Cette réduction ne sera possible que si les variables initiales ne sont pas indépendantes et ont des Analyse en composantes principales (ACP) coefficients de corrélation entre elles non nuls. Ces variables initiales sont transformées en de nouvelles variables, appelées composantes principales. Elles sont obtenues par combinaisons linéaires des précédentes et sont ordonnées et non corrélées entre elles. Les nouvelles variables, appelées composantes principales (PC), sont non corrélées, et sont ordonnées par fraction de l'information totale que chacune contient [35,36].

En termes précis, l'usage principal de l'ACP est la réduction de la dimensionnalité tout en conservant le plus d'information possible.

1^{ière}PC: contient la plus grande quantité de variation.

2^{nde}PC: contient en deuxième lieu la plus grande quantité de variation.

Référence

- [1] E. Schrödinger, An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules, *Phys. Rev.*, 28, 1049 (1926).
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, 84, 457 (1927).
- [3] J.-L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, 2ième éd., CNRS Edition (1999).
- [4] L. H. Thomas, The calculation of atomic field, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 23, 542 (1927).
- [5] E. Fermi, *Z. Physik*, 48, 73 (1928).
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogenous Electron Gas, *Phys. Rev.*, B864, 136 (1964).
- [7] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.*, 140, A1133 (1965).
- [8] P.H.T. Philipsen, E.J. Baerends, Cohesive energy of 3d transition metals: Density functional theory atomic and bulk calculations, *Phys. Rev. B*, 54, 5326 (1996).
- [9] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Phys. Rev. Lett.*, 566 (1980).
- [10] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Can. J. Phys.*, 58, 1200 (1980).
- [11] J.P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electrons systems, *Phys. Rev.*, B23, 5048 (1981).
- [12] C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the density, *Phys. Rev.*, B37, 785 (1988).
- [13] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev.*, A38, 3098 (1988).
- [14] J.P. Perdew et al., *Phys. Rev.*, B46, 6671 (1992).
- [15] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, Accurate density functional with correct formal properties: a step beyond the generalized gradient approximation, *Phys. Rev. Lett.*, 82, 2544 (1999).
- [16] <http://www.castep.org>
- [17] <http://www.icmab.es/siesta/>
- [18] <http://www.abinit.org>

- [19] <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>
- [20] T. Hiemstra, P. Venema, W. H. Van Riemsdijk, *J. Colloid Interf. Sci.* 184, 680 (1996).
- [21] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6, 15 (1996).
- [22] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, Florida, (1976).
- [23] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, On Special Points for Brillouin Zone Integrations, *Phys. Rev.*, B13, 5188 (1976).
- [24] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalues formalism, *Phys. Rev.*, B41, 7892 (1990).
- [25] P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev.*, B 50, 17953 (1994).
- [26] P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Anderson, *Phys. Rev.*, B49, 16223 (1994).
- [27] P. E. Blöchl, *Phys. Rev.*, B50, 17953 (1994).
- [28] K. Pearson, *The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 6, 559 (1901).
- [29] C. Spearman, *American Journal of Psychology*, 15, 201 (1904).
- [30] P. Besse, L. Ferre, *Revue de Statistique Appliquée*, 1, 71 (1993).
- [31] L. Ferre, *Computational Statistics and Data Analysis*, 669 (1995).
- [32] Himes D.M, and al., "Determination of the number of principal component for disturbance detection and isolation", *Proceedings of ACC, Baltimore, 1994*. Himes D. M., Storer R. H. and Georgakis C. (1994). Determination of the number of principal component for disturbance detection and isolation. *Proceedings of ACC, Baltimore*.
- [33] S.Valle, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38, 4389 (1999).
- [34] S. J. Qin, R. Dunia, *Proc. of the 5th IFAC Symposium on Dynamics and Control of Process Systems*, 359 (1988).
- [35] Lindsay I Smith, "A tutorial on Principal Components Analysis" February 26, (2002).
- [36] Harkat M-F., "Détection et localisation de défauts par analyse en composantes principales". Doctorat de l'Institut Polytechnique de Lorraine, (30 juin 2003).

Chapitre III :

***Résultats et
discussions***

III.1. Etude du ferrimagnétisme et semi-métallicité dans les alliages de type Mn_2YZ :

III.1.1. Introduction :

Dans cette partie, nous traiterons les alliages Full-Heusler de type Mn_2YZ où on va étudier les propriétés électroniques, magnétiques, structurales et mécaniques de ces alliages.

Les composés Full Heusler sont des alliages intermétalliques ternaires donnés par la formule chimique X_2YZ dans laquelle X et Y sont des métaux de transition et Z représente l'un des éléments non magnétiques du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique [1-12].

Les alliages Full Heusler cristallisent dans la structure L_{21} . En général, les alliages Heusler cristallisent dans des structures cubiques du réseau de Bravais cubique à faces centrées, dans lequel les atomes X sont situés en sites A(0,0,0) et C(1/2,1/2,1/2) alors que les atomes Y et Z occupent les sites B(1/4,1/4,1/4) et D(3/4,3/4,3/4), respectivement comme le montre la figure III.1.1.

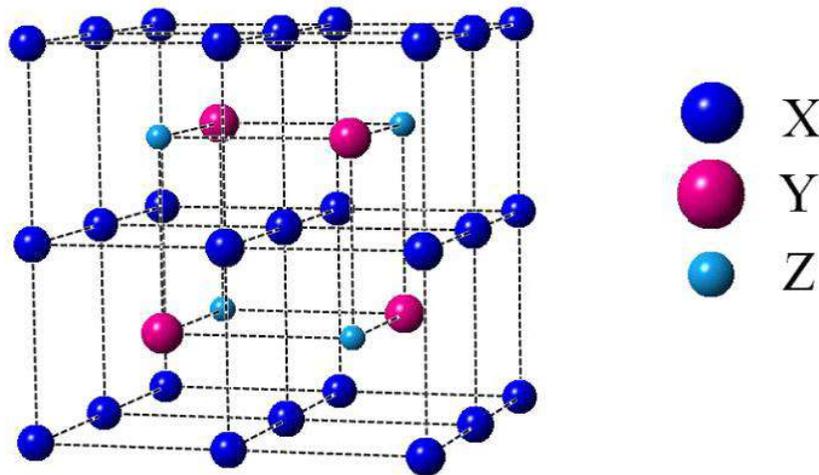


Figure III.1.1: représentation schématique de la structure L_{21} pour les alliages Full Heusler de type X_2YZ .

Une classe intéressante d'alliages Heusler est celle des alliages Heusler ferrimagnétiques à base de Mn qui a reçu une attention considérable dans les études théoriques, cette classe est de type Mn_2YZ , où Y= Zr, Ti, V, Cr, et Z représente les éléments du groupe III, IV ou V du tableau périodique. Ces matériaux sont beaucoup plus souhaitables que l'autre classe des alliages ferromagnétiques dans des applications magnéto-électroniques [13].

III.1.2. Energies totales et paramètres de maille

Les calculs ont été effectués à l'aide du code Vasp [14-16] basé sur la DFT [17,18] en utilisant des pseudo-potentiels PAW (Projector augmented wave) [19] qui sont plus performants par rapport aux pseudo-potentiels ultra-doux (US) [20] dans l'étude des systèmes magnétiques alors que nous avons fait appel à l'approximation du gradient généralisé pour l'énergie d'échange et corrélation (GGA).

Dans notre travail nous avons commencé par optimiser le nombre de points spéciaux « k » pour le maillage de la première zone de Brillouin (11x11x11) et l'énergie de coupure minimisant le nombre de bases d'ondes planes de (340) sont suffisantes pour assurer la convergence vers 1 meV pour les alliages étudiés.

L'optimisation structurale sur les alliages Mn_2YZ s'effectue en calculant la variation de l'énergie en fonction du paramètre de maille et du volume V et en minimisant cette énergie on trouve le paramètre optimisé pour deux états à la fois, l'état non magnétique (NM) et l'état ferrimagnétique (FM) [21,22]

Le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Le module de compression à l'équilibre est évalué en ajustant la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue en fin de cycle à l'aide de l'équation de Murnaghan [23] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} \frac{B'_0}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 \cdot V_0}{B'_0 - 1} \quad (1)$$

Où B_0 et B'_0 sont respectivement le module compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et V_0 le volume à l'équilibre de la maille élémentaire.

Dans le but de déterminer la nature de ces alliages, s'ils sont magnétique ou non, on a effectué deux calculs l'un est magnétique et l'autre est non magnétique, dont le calcul qui donne l'énergie minimale correspond à l'état stable.

Les valeurs des paramètres de maille, la différence d'énergie entre les états (NM) et les états (FM) de quelques alliages étudiés sont regroupées dans le tableau III.1.1.

Tableau III.1.1. Les valeurs des paramètres de maille a angström (Å) pour les états ferrimagnétique (FM) et les états non magnétique (NM), la différence d'énergie entre les deux états en électron volt (eV) et les modules de compression (B) en GPa dans l'état ferrimagnétique pour quelques alliages Heusler de type Mn_2YZ ($Y = V, Zr, Cr; Z=Al, As, Ga, Ge, P$ et Sn).

Composé	Paramètres de maille (Å)		ΔE (eV)
	(FM)	(NM)	
Mn_2VAs	5.721	5.6844	1.905
Mn_2VSn	6.006	5.996	0.220
Mn_2ZrAs	6.045	6.042	0.133
Mn_2ZrGe	6.086	6.069	0.225
Mn_2ZrP	5.908	5.904	1.111
Mn_2CrAl	5.7074	5.6901	0.250

La figure III.1.2 présente les énergies totales pour les deux configurations ferrimagnétiques et non magnétiques en fonction du volume pour quelque exemples d'alliage Heusler de type Mn_2YZ ($Y = V, Zr, Cr; Z=Al, As, Ga, Ge, P$ et Sn). Il est clair que pour tous les alliages étudiés, l'état FM montre des énergies plus basses que les énergies de l'état NM ce qui prouve que l'état NM est le plus stable, ou autrement dit ces alliages sont des matériaux magnétique.

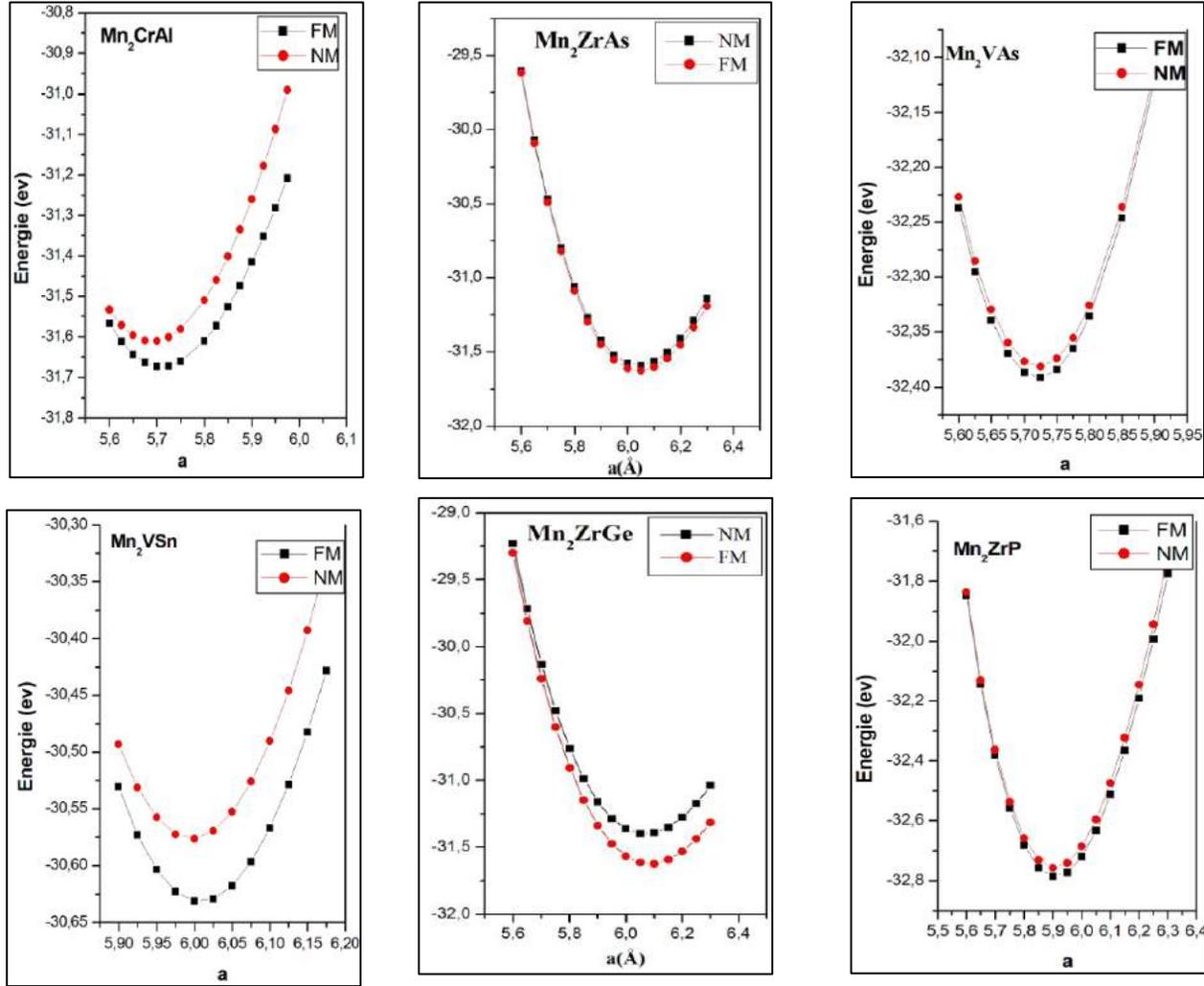


Figure III.1.2 : Energies totales calculées pour quelques alliages Heusler en fonction des paramètres de maille pour les états non magnétique (NM) et les états ferrimagnétiques (FM)

III.1.3. Moment magnétique et polarisation de spin

Les alliages Heusler possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes. Dans le cas des alliages Heusler semi-métalliques, le moment magnétique total suit une relation bien définie dite règle de Slater Pauling

$$M_t = N_v - 24 \quad (2)$$

Où N_v est le nombre total des électrons de valence, même pour les composés contenant moins de 24 électrons tels que les alliages étudiés dans notre travail.

Si nous appliquons cette relation sur quelques composés : les composés Mn_2CrAl , Mn_2CrGa , Mn_2VSn , Mn_2ZrAs et Mn_2ZrP qui ont 23 électrons de valence par cellule, leur moment magnétique total par unité de formule doit être $-1 \mu_B/f.u.$, tandis que un autre composé Mn_2VAs a 24 électrons de valence par cellule alors que le moment magnétique total par unité de formule doit être $0 \mu_B/f.u.$ et le dernier composé Mn_2CrAs , a un total d'électron de valence de 25 alors que le moment magnétique total par unité de formule doit être $1\mu_B/f.u.$.

Tableau III.1.2 : Les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_B et la polarisation de spin pour les alliages Mn_2YZ ($Y = V, Zr$ et Cr ; $Z=Al, As, Ga, Ge, P$ et Sn).

<i>Composé</i>	<i>m_{total}</i> ($\mu_B/f.u$)	<i>m_{Mn}</i> (μ_B)	<i>m_{Ti}</i> (μ_B)	<i>m_Z</i> (μ_B)	<i>P</i> (%)
Mn_2VSn	-1.002	-0.773	0.53	0.014	98
Mn_2ZrAs	-1.008	-0.58	0.13	0.022	95
Mn_2ZrGe	-1.980	-1.123	0.23	0.037	100
Mn_2ZrP	-4.02	-0.567	0.101	0.027	98
Mn_2CrAl	-4.24	-0.912	0.76	0.002	100
Mn_2CrGa	-4.06	-0.963	0.905	0.006	96

Le tableau III.1.2 résume les moments magnétiques totaux de quelques composés étudiés, ainsi que les moments magnétiques partiels pour chaque élément. Comme nous pouvons le voir dans le tableau III.1.2 et la figure III.1.3. Dans laquelle la ligne en pointillés représente la courbe de Slater-Pauling, nos calculs montrent de faibles écarts à cette règle, ce qui indique que quelques composés ne sont pas parfaitement des semi- métaux. Mais même si ces composés n'ont pas un caractère semi-métallique parfait dans leurs paramètres de maille d'équilibre, un petit changement du paramètre de maille peut restaurer la semi-métallicité et peut nous donner un moment magnétique entier.

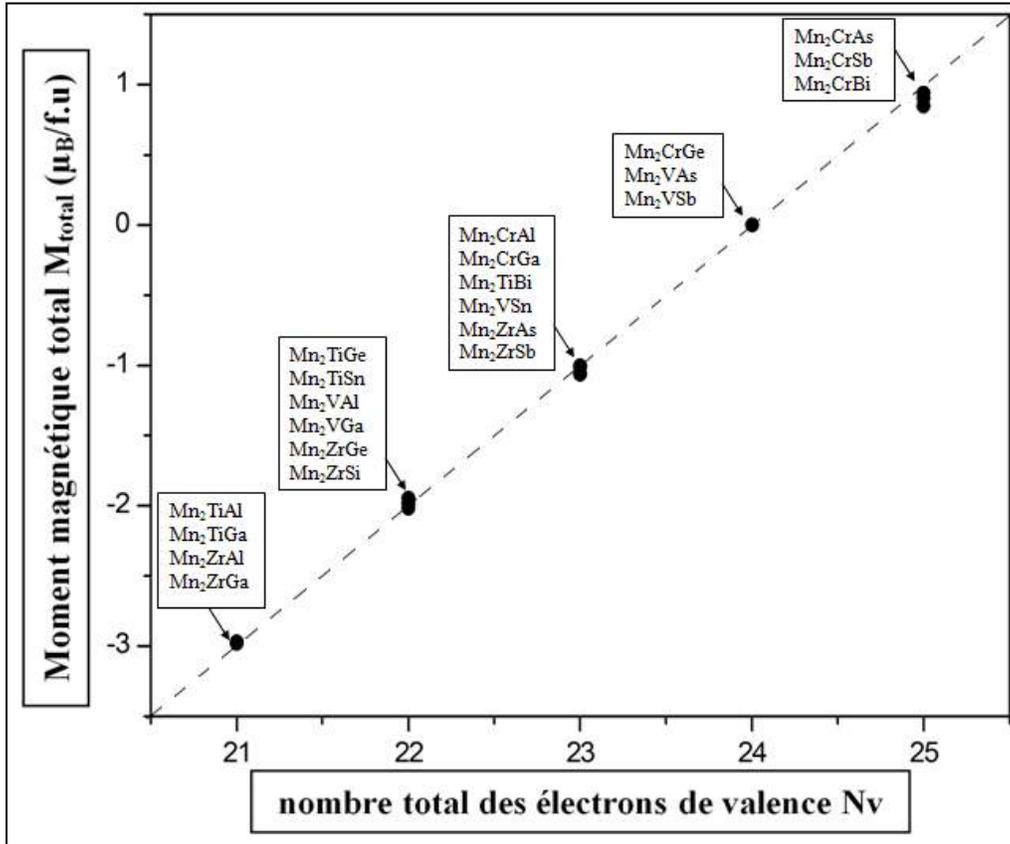


Figure III.1.3: Les moments magnétiques calculés pour les alliages Heusler à base de Mn
La ligne droite représente la courbe Slater-Pauling.

La polarisation de spin $P(E)$ des alliages étudiés à une énergie E (en particulier au niveau de Fermi E_F) est en relation avec les densités d'états électroniques DOS dépendant du spin par l'expression (3)

$$P(E_F) = \frac{n \uparrow (E_F) - n \downarrow (E_F)}{n \uparrow (E_F) + n \downarrow (E_F)} \quad (3)$$

Avec $n \uparrow (E_F)$ et $n \downarrow (E_F)$ sont les valeurs des densités d'états majoritaires et minoritaires au niveau de Fermi E_F .

Les valeurs de Polarisation sont représentées dans le tableau III.1.2. On peut constater que, pour les alliages étudiés, la polarisation de spin au niveau de Fermi est supérieure à 95% et peut atteindre jusqu'à 100% pour Mn_2CrAl et Mn_2ZrGe , respectivement. Pour le reste des alliages la polarisation est 98%, 96%, 98% et 95% pour Mn_2VSn , Mn_2CrGa , Mn_2ZrP et Mn_2ZrGe respectivement. La faible diminution de la polarisation de spin pour ces alliages peut être expliquée par l'absence de gap dans la bande des spins minoritaires (dans cette étude la bande des spins minoritaires est la partie des spin-up), comme on peut le voir clairement dans la densité d'états électroniques Figure III.1.4.

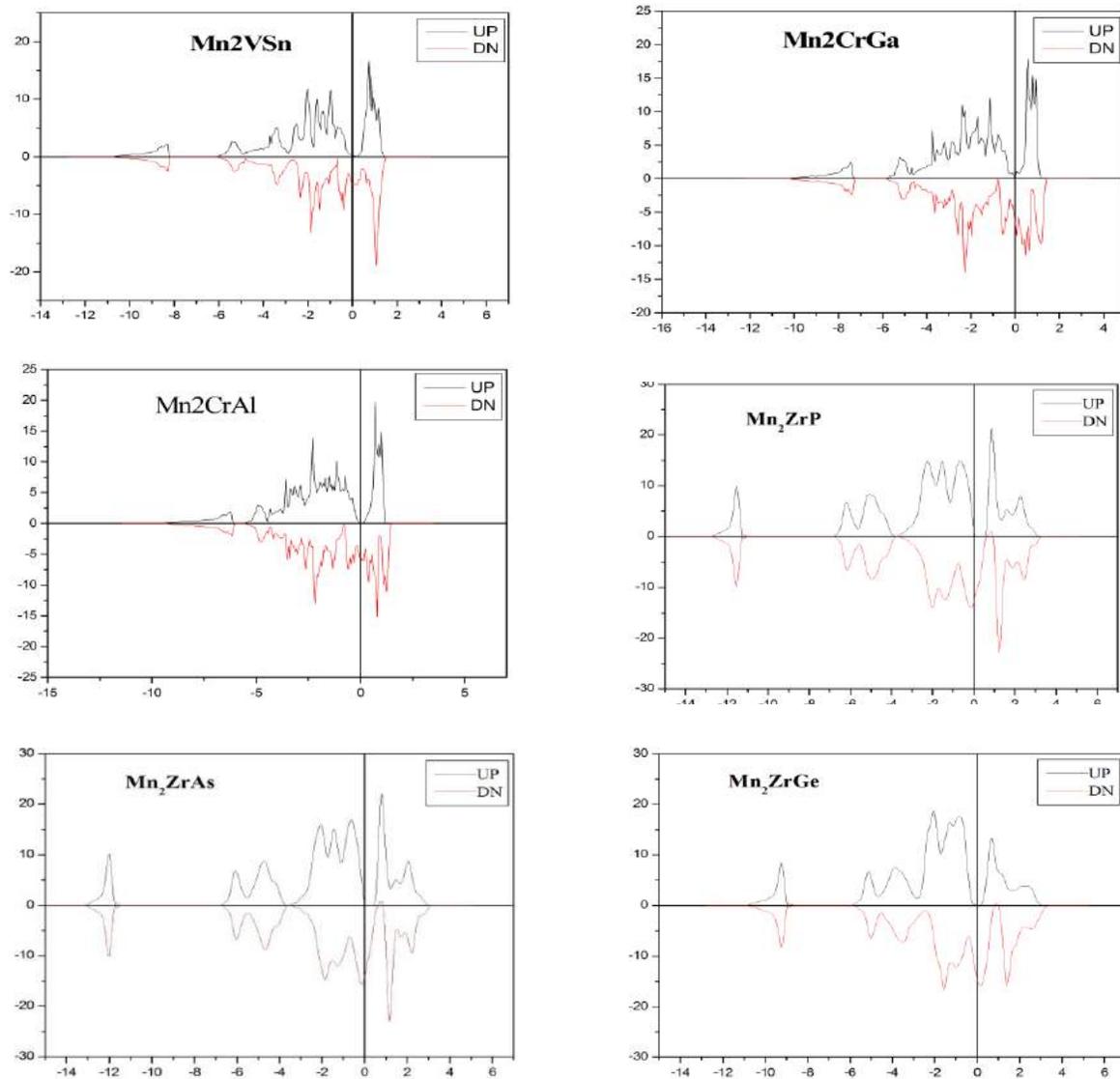


Figure III.1.4: Densités d'états totales et partielles calculées pour les alliages Heusler à base de Mn.

III.1.4. Propriétés élastiques :

Afin de s'assurer la stabilité des composés étudiés, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés élastiques des alliages présentant de bonnes propriétés mécaniques. Il existe des constants élastiques indépendants, C_{ij} , mais la symétrie du cristal cubique réduit ce nombre à seulement trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} .

En particulier, les constantes élastiques sont des grandeurs macroscopiques reliant dans les solides homogènes, qui fournissent des informations sur la stabilité, la rigidité et l'anisotropie des matériaux.

Dans cette étude, ces constantes élastiques des alliages Heusler ont été déterminées en utilisant la méthode efficace déformation-énergie. Une série de souches tétraogonales (D_t) et orthorhombiques (D_o) conservatrices de volume appliquées à la structure à l'équilibre ont été utilisées pour obtenir les relations entre l'énergie totale et la contrainte. Les tenseurs de déformation (D_o) et (D_t) sont les suivantes :

$$D_t = \begin{pmatrix} 1 + \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1 - \varepsilon^2} \end{pmatrix} \quad D_o = \begin{pmatrix} 1 & \frac{\varepsilon}{2} & 0 \\ \frac{\varepsilon}{2} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4}{4 - \varepsilon^2} \end{pmatrix} \quad (4)$$

L'application des deux souches modifie l'énergie totale de sa valeur non contrainte à :

$$E(\varepsilon) = E(-\varepsilon) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V_0\varepsilon^2 + O(\varepsilon^4), \quad (5)$$

$$E(\varepsilon) = E(-\varepsilon) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44}V_0\varepsilon^2 + O(\varepsilon^4),$$

Où $E(\varepsilon)$ et $E(0)$ représentent l'énergie totale des réseaux sous contrainte et des réseaux sans contrainte, respectivement, V_0 est le volume de la cellule élémentaire à l'état d'équilibre et ε le paramètre de tenseur.

Pour le cristal cubique, le module de compressibilité B est donné par :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (6)$$

Pour un système cubique, C_{11} , C_{12} , et C_{44} forment l'ensemble complet des constantes élastiques: à partir de ces quantités, autres grandeurs sont liées à ces constantes élastiques (Grandeurs Mécaniques) qui peuvent être déduites directement, tel que le module de cisaillement G, le module de Young E, le coefficient de poisson ν , et le paramètre d'anisotropie A qui peuvent être dérivés en moyen des relations suivantes :

$$G = \frac{1}{5}(3C_{44} + C_{11} - C_{12}) \quad (7)$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (8)$$

$$\nu = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3B} \right) \quad (9)$$

$$A = \frac{(2C_{44})}{(C_{11} - C_{12})} \quad (10)$$

Dans la littérature plusieurs études théoriques ont prédit les différentes propriétés physiques, telles que les propriétés électroniques, magnétiques et structurales prises dans des structures cristallographiques possibles de cristallisation de ces matériaux. L'étude des propriétés élastiques et mécaniques est un outil indispensable pour la vérification de la stabilité mécanique de tel matériau à telle structure.

Les constantes élastiques calculées C_{ij} (C_{11} , C_{12} et C_{44}), module de cisaillement G, rapport de B/G, module d'Young E, coefficient de Poisson (ν), Paramètre anisotrope (A) des alliages Heusler pour diverses compositions sont résumées dans le Tableau III.1.3.

Tableau III.1.3 : constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}), module de cisaillement G , le rapport B/G , module de Young E , coefficient de Poisson (ν), Paramètre anisotrope (A) des alliages Heusler pour diverses compositions.

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	A	B	G	B/G	E	ν
Mn2CrAl	323,83	149,11	100,86	1,15	207,35	95,22	2,17	247,75	0,30
Mn2CrGa	281,78	158,336	85,8	1,39	199,48	75,19	2,65	200,40	0,33
Mn2CrSn	284,72	171,03	53,31	0,93	208,93	54,69	3,81	150,92	0,37
Mn2CrGe	338,01	198,555	86,65	1,24	245,04	79,43	3,08	215,06	0,35
Mn2TiAl	259,16	122,65	77,84	1,14	168,15	73,85	2,27	193,27	0,30
Mn2TiAs	323,50	158,80	107,64	1,30	213,70	96,69	2,21	252,06	0,30
Mn2TiBi	251,53	123,22	71,49	1,11	165,99	68,46	2,42	180,56	0,31
Mn2TiGa	245,36	131,58	77,64	1,36	169,50	68,54	2,47	181,21	0,32
Mn2TiGe	272,42	160,41	108,75	1,94	197,74	83,32	2,37	219,18	0,31
Mn2TiSi	322,90	155,77	118,65	1,41	211,48	103,10	2,05	266,07	0,29
Mn2TiSn	221,24	149,47	78,98	2,20	173,40	57,54	3,01	155,44	0,35
Mn2VAl	290,69	157,30	77,48	1,16	201,76	72,97	2,76	195,35	0,33
Mn2VAs	388,59	166,36	77,10	0,69	240,44	89,28	2,69	238,34	0,33
Mn2VBi	291,90	131,38	48,91	0,60	184,88	59,71	3,09	161,73	0,35
Mn2VGa	269,03	165,61	70,75	1,36	200,08	62,40	3,20	169,57	0,35
Mn2VGe	344,86	179,85	119,91	1,45	234,85	103,22	2,27	270,11	0,30
Mn2VSi	385,65	169,60	137,4	1,27	241,62	124,78	1,93	319,37	0,27
Mn2VSn	269,03	165,61	109,75	2,12	200,08	81,14	2,46	214,49	0,32
Mn2VIn	181,30	136,52	45,23	2,01	151,44	34,10	4,44	95,18	0,39
Mn2ZrAl	247,63	103,70	79,41	1,10	151,68	76,34	1,98	196,13	0,28
Mn2ZrBi	239,90	110,04	70,35	1,08	153,33	68,13	2,25	178,02	0,30
Mn2ZrGa	233,47	111,99	76,13	1,25	152,48	69,55	2,19	181,12	0,30
Mn2ZrSi	296,70	130,07	76,04	0,91	185,61	78,87	2,35	207,27	0,31

Tout d'abord, il est clair que les conditions satisfont la stabilité élastique, où le module de compressibilité B et les trois constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) sont tous positifs.

Les conditions de stabilité mécanique traditionnelles dans les cristaux cubiques à l'équilibre sont exprimées en termes de constantes élastiques comme suit:

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \text{ et } C_{12} < B < C_{11} \quad (11)$$

Donc ces matériaux dans cette structure sont mécaniquement stables.

Du point de vue de la ductilité et de la fragilité d'un matériau, il est nécessaire de présenter l'indice de ductilité de Pugh B/G , où la valeur critique qui sépare le comportement ductile et fragile est égale à 1.75 (fragile $< 1.75 <$ ductile). Les données du tableau (III.1.3) indiquent que le rapport B/G est compris entre 1.93 et 3.81, ce qui nous permet de dire que ces alliages Heusler sont ductiles.

Comme suggéré par Frantsevich et al. , la ductilité / fragilité des matériaux peut être distinguée en termes de coefficient de Poisson ν . En règle générale, le matériau fragile a un coefficient de Poisson inférieur à 0,26 et ductile a un coefficient de Poisson supérieur à 0,26. Le coefficient de Poisson ν est égal à 0.33, 0.32, 0.30, 0.29, 0.30, 0.33 et 0.27, pour les composées Mn_2VAs , Mn_2VSn , Mn_2ZrBi , Mn_2TiSi , Mn_2CrAl , Mn_2CrGa et Mn_2VSi , respectivement. Le coefficient de Poisson ν est supérieur à 0.26 pour tous les composés, donc ce résultat confirme encore la ductilité de ces matériaux.

Pour le cubique isotrope, le paramètre d'anisotropie A est égal à 1, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure de l'unité signifie qu'il s'agit d'un cristal élastiquement anisotrope. D'après le Tableau III.1.3, on peut déduire que les valeurs calculées sont presque égale que 1, cela signifie que ces composés sont caractérisés par une anisotropie élastique profonde et qui possède une faible probabilité de développer des microfissures ou défauts structurelles au cours de son processus de croissance.

Le module de Young E est la constante qui relie la contrainte de traction (ou décompression) et la déformation pour un matériau quand la loi de Hooke est valide. Le module de Young d'un matériau est la propriété habituelle utilisée pour caractériser la rigidité. Plus la valeur de E est élevée, plus le matériau est rigide.

III.2. Etude des propriétés des alliages Heusler à base de Mn par l'approche du datamining

III.2.1. Introduction

Dans cette partie nous présentons les résultats liés à l'utilisation des approches de Datamining sur les alliages Heusler [24]. Nous nous intéressons aux les alliages Heusler à base de Manganèse.

Nous présentons les résultats liés à l'utilisation de l'analyse en composante principale (ACP) (une techniques qui a été utilisés afin d'identifier les tendances des propriétés de matériaux) [25], appliquées sur les propriétés des alliages Heusler, en portant l'accent sur les full-Heusler à base de Mn. Afin de garder une homogénéité dans la base de données utilisée, nous avons pris en considération uniquement les alliages Heusler cristallisant dans la structure $L2_1$.

III.2.2. Base de données

Dans ce travail, on a choisi de travailler sur les alliages ferrimagnétiques à base de Manganèse (Mn) :

	a	E0	V0	Nv	Ra de Z	Mx	My	Mz	Mtotal	C11	C12	C44	A	B	G	B/G	E	ν
Mn2CrAl	5,7074	-126,696	185,92084	23	125	-0,912	0,76	0,002	-4,24	323,83	149,11	100,8681	1,15461	207,3555	95,2291	2,17743	247,759	0,300859
Mn2CrGa	5,7274	-121,758	188,07181	23	115	-0,963	0,905	0,006	-4,06	281,78	158,33	85,8	1,3900	199,4866	75,1957	2,65289	200,406	0,33256
Mn2CrSn	5,946	-120,559	210,51518	24	145	0	0	0	0	284,72	171,03	53,31337	0,9379	208,9316	54,6983	3,81970	150,924	0,37960
Mn2CrGe	5,695	-128,280	184,79226	24	125	0	0	0	0	338,01	198,55	86,65598	1,2427	245,0448	79,4360	3,08480	215,068	0,35372
Mn2CrIn	6,05	-113,750	222,32656	23	155	-1,65	2,111	0,011	-4,71	200,75	100,94	49,90801	1,0000	134,2144	49,9063	2,68932	133,208	0,33458
Mn2TiAl	5,936	-122,402	210,36915	21	125	-1,799	0,547	0,051	-11,93	259,16	122,65	77,84686	1,1404	168,1563	73,8579	2,27675	193,276	0,30843
Mn2TiAs	5,813	-126,663	196,6951	23	115	-0,646	0,281	0,027	3,96	323,50	158,80	107,64013	1,3071	213,7046	96,6928	2,21013	252,062	0,30341
Mn2TiBi	6,194	-115,175	237,99401	23	160	-0,659	0,289	0,016	-4,05	251,53	123,22	71,49307	1,1143	165,9997	68,4615	2,42471	180,562	0,31871
Mn2TiGa	5,9324	-118,441	208,78958	21	130	-1,807	0,581	0,058	-11,89	245,36	131,58	77,64072	1,3647	169,5069	68,5478	2,47282	181,215	0,32182
Mn2TiGe	5,8687	-125,918	202,12781	22	125	-1,175	0,371	0,037	-7,79	272,42	160,41	108,75343	1,9418	197,7487	83,3243	2,37324	219,187	0,31526
Mn2TiSi	5,772	-132,420	192,36262	22	110	-1,141	0,303	0,035	-7,77	322,90	155,77	118,65431	1,4199	211,4886	103,104	2,05120	266,075	0,29031
Mn2TiSn	6,1228	-120,026	229,53702	22	145	-1,27	0,495	0,035	-8,07	221,24	149,47	78,98308	2,2009	173,4026	57,5483	3,01316	155,448	0,35059
Mn2VAl	5,791	-126,228	189,96259	22	125	-1,344	0,693	0,015	-7,92	290,6	157,30	77,4809	1,1617	201,7641	72,9702	2,76502	195,359	0,33862
Mn2VAs	5,7218	-129,525	187,32891	24	115	0	0	0	0	388,59	166,36	77,10035	0,6938	240,4421	89,2827	2,69304	238,346	0,33478
Mn2VBi	6,102	-116,342	227,43513	24	160	0	0	0	0	291,90	131,38	48,91811	0,6094	184,8877	59,7142	3,09620	161,730	0,35420
Mn2VGa	5,796	-122,424	194,94075	22	130	-1,342	0,713	0,024	-7,97	269,03	165,61	109,7529	2,1224	200,0856	81,1407	2,46590	214,435	0,32138
Mn2VGe	5,745	-129,625	190,59013	23	125	-0,655	0,364	0,015	-3,73	344,86	179,85	119,91651	1,4534	234,8589	103,2282	2,27514	270,110	0,30831
Mn2VSi	5,65	-136,978	180,43092	23	110	-0,603	0,301	0,015	-3,54	385,65	169,60	137,4	1,2719	241,6206	124,786	1,93627	319,377	0,27969
Mn2VSn	6,006	-122,525	216,84447	23	145	-0,773	0,53	0,014	-4,01	285,14	150,07	88,52064	1,3107	195,0947	79,4307	2,45616	209,817	0,32075
Mn2VIn	6,063	-114,921	223,09585	22	155	-1,585	1,073	0,025	-8,29	181,30	136,52	45,23007	2,0199	151,4482	34,1094	4,44006	95,1826	0,39525
Mn2ZrAl	6,15	-123,586	233,04875	21	125	-1,706	0,333	0,078	-11,93	247,63	103,70	79,41379	1,1035	151,6831	76,3455	1,98679	196,131	0,28449
Mn2ZrAs	6,042	-126,512	221,00638	23	115	-0,58	0,13	0,022	-4,03	281,88	134,59	56,8138	0,7714	183,6947	63,0379	2,91403	169,701	0,34602
Mn2ZrBi	6,392	-117,5178	260,81127	23	160	-0,61	0,19	0,027	-4,02	239,90	110,04	70,35158	1,0834	153,3309	68,1316	2,25050	178,026	0,30648
Mn2ZrGa	6,139	-119,648	231,7501	21	130	-1,711	0,365	0,078	-11,92	233,47	111,99	76,13496	1,2534	152,4854	69,5530	2,19236	181,120	0,30203
Mn2ZrP	5,905	-131,131	206,2222	23	100	-0,567	0,101	0,027	-4,02	319,62	143,27	18,64846	0,2114	202,0568	36,8504	5,48315	104,215	0,41403
Mn2ZrSb	6,269	-123,907	247,83299	23	145	-0,598	0,159	0,029	-4,03	276,49	122,05	83,54331	1,0818	173,5302	80,9537	2,14357	210,177	0,29813
Mn2ZrSi	5,996	-132,128	216,03034	22	110	-1,105	0,183	0,049	-7,92	296,70	130,07	76,04905	0,9127	185,6162	78,878	2,35320	207,274	0,31388

Tableau III.2.1 : Alliages Heusler à base de manganèse (paramètre de maille (a), énergie (E0), Volume (V₀), nombre d'électrons de valence (N_v), rayon atomique de Z, moment magnétique (X, Y, Z), moment magnétique totale, les constantes élastiques (C₁₁, C₁₂, C₄₄), module de compressibilité (B), module de cisaillement (G), facteur d'anisotropie (A), le rapport B/G, le module du Young (E), coefficient de Poisson (ν)).

III.2.3. Analyse des données

III.2.3.1. L'analyse en composantes principales

- **Choix des axes :**

Pour un plan factoriel donné, on regarde le pourcentage de l'information du nuage initial retranscrite par le plan factoriel. Ainsi, un axe portant moins de 10% de l'information sera rarement intéressant, les axes sont rangés dans l'ordre décroissant, de telle manière que le premier plan factoriel - constitué par les deux premiers axes - soit toujours celui qui est le plus riche en renseignements sur les propriétés du nuage étudié. Dans notre exemple, les axes F1 (PC1) et F2 (PC2) sont les plus riches en information. (Figure III.2.1).

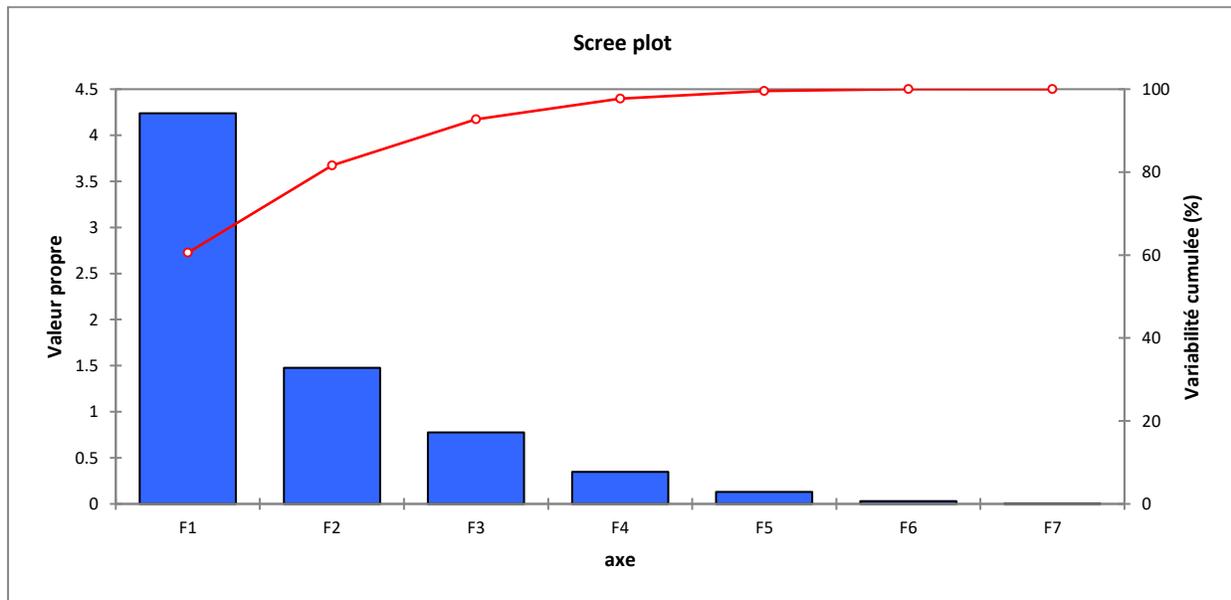


Figure III.2.1 : Représentation graphique des axes principaux.

III.2.3.1.a. Etude des propriétés structurales :

Afin de concevoir de nouveaux alliages Heusler avec des propriétés bien définies, la découverte d'un savoir dans les bases de données peut aider quand au choix des matériaux.

Dans cette partie nous présentons, les résultats liés à l'utilisation de l'Analyse en composantes principales (ACP) appliquées sur les alliages heusler avec seulement les propriétés structurales.

Le tableau III.2.1 contient les propriétés suivantes (paramètre de maille (a), énergie (E0), Volume (V0), nombre d'électrons de valence (Nv), rayon atomique de Z) et appliquée l'ACP.

D'après la figure (III.2.2) on voit que l'axe PC1 contient (60.557%) de l'information de l'ensemble des données et l'axe PC2 contient (21.080%) de l'information pour la même base.

- **Interprétation des données :**

Le premier résultat intéressant à identifier dans l'analyse en composantes principales est la matrice de corrélations.

Le tableau III.2.2 correspond à la matrice de corrélation des alliages Heusler à base de Mn.

Tableau III.2.2 : Matrice de corrélation des alliages Heusler à base de Mn (paramètre de maille, énergie, module de compressibilité, nombre d'électrons de valence, rayon atomique de Z).

Variables	a	E0	V0	B0	B'0	Nv	rayon atomique de Z
a	1	0,644	0,999	-0,823	-0,531	-0,207	0,674
E0	0,644	1	0,634	-0,736	-0,098	-0,130	0,843
V0	0,999	0,634	1	-0,805	-0,511	-0,189	0,673
B0	-0,823	-0,736	-0,805	1	0,428	0,568	-0,523
B'0	-0,531	-0,098	-0,511	0,428	1	0,430	-0,137
Nv	-0,207	-0,130	-0,189	0,568	0,430	1	0,113
rayon atomique de Z	0,674	0,843	0,673	-0,523	-0,137	0,113	1

Sur cette base, nous remarquons que le rayon atomique de l'élément Z des alliages est fortement corrélé avec le paramètre de maille et l'énergie de formation de l'alliage avec les valeurs (0.674) et (0.843) respectivement, ces derniers sont inversement corrélés le module de compressibilités B. Cela confirme que lorsque le paramètre de maille augmente nous avons le module de compressibilité qui diminue.

L'ACP pour les alliages Heusler à base de Mn est donné par les graphes des observations « score plot » et des variables « loading plot ».

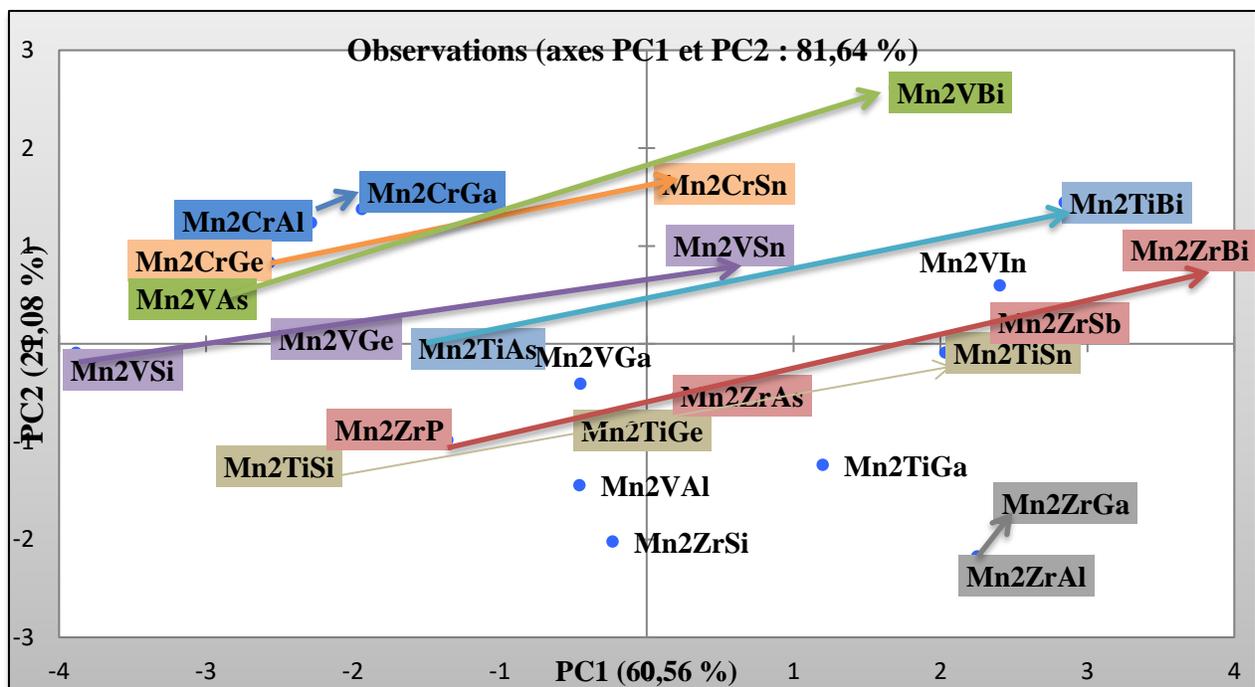


Figure III.2.2 : Graphe des observations pour la disposition des alliages à base de Mn suivant l'axe PC1 (paramètre de maille, énergie, module de compressibilité, nombre d'électrons de valence, rayon atomique de Z).

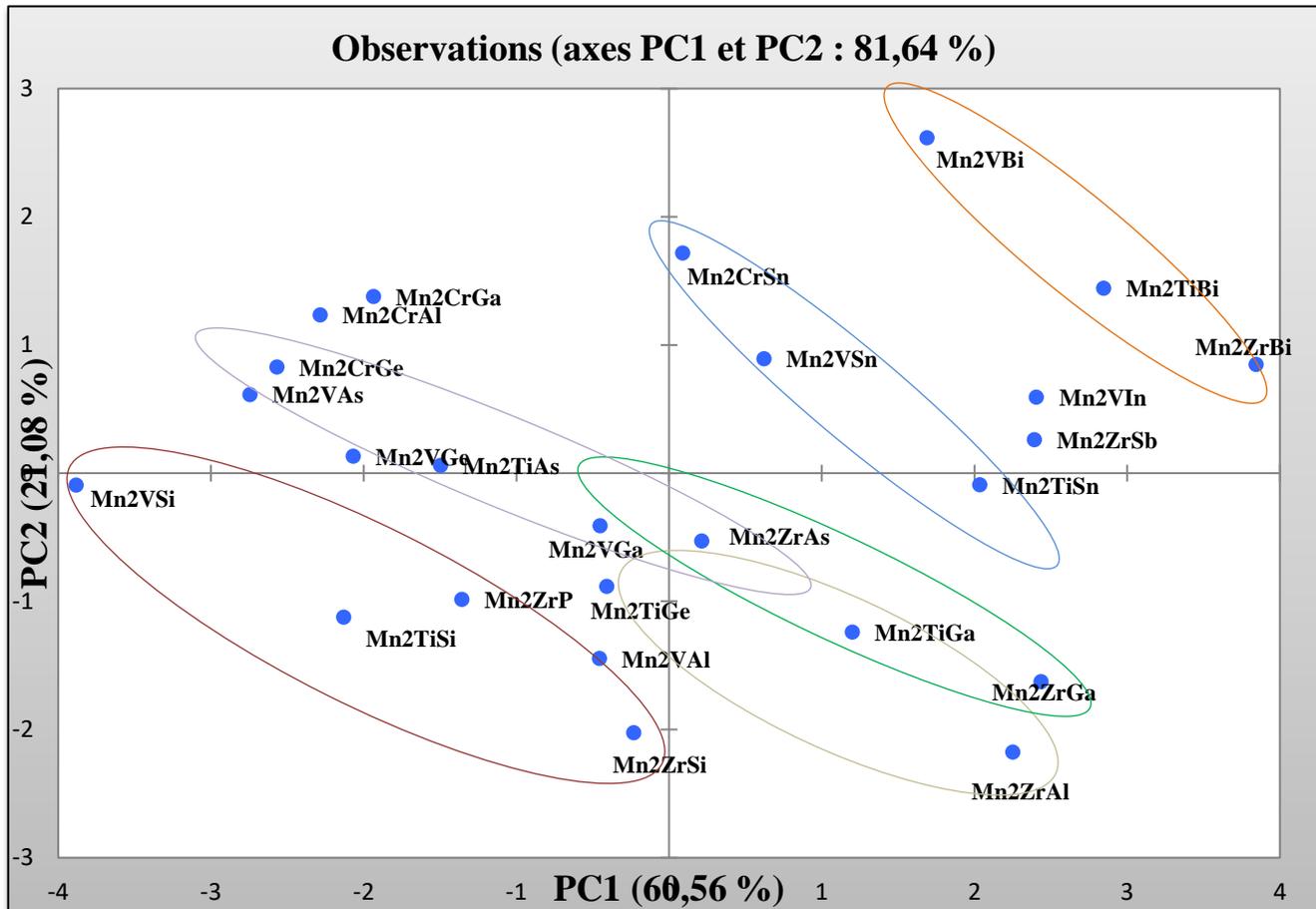


Figure III.2.3 : Graphe des observations pour la disposition des alliages à base de Mn suivant l'axe PC2 (paramètre de maille, énergie, module de compressibilité, nombre d'électrons de valence, rayon atomique de Z).

Pour cette analyse le signe de chaque composante principale n'a pas de signification importante. En observant les deux graphes ci-dessus on remarque pour la Figure III.2.2 que la variation selon l'axe PC1 est une variation du rayon atomique de l'élément Z, c'est-à-dire quand la valeur de l'axe PC1 augmente le rayon atomique de l'élément Z augmente et le paramètre de maille de l'alliage augmente, tandis que le module de compressibilité diminue. Une autre remarque intéressante, c'est qu'en suivant l'augmentation de PC1, nous constatons que l'élément Z change en suivant une séquence bien définie selon le classement des éléments dans le tableau périodique,

ce qui nous permet de prédire la position d'autres alliages qui ne figurent pas dans notre base de données tels que les séquences Mn_2CrAl , Mn_2CrGa et Mn_2CrIn .

Pour la **Figure III.2.3**, on observe que pour la variation selon l'axe PC2, nous avons le nombre d'électron de valence qui augmente quand la valeur de PC2 augmente. Maintenant nous constatons que c'est le deuxième élément qui change un changement du nombre d'électrons de valence sans le changement de l'élément Z. ce changement est aussi en suivant une séquence bien définie selon le classement des éléments dans le tableau périodique, ce qui nous permet de prédire la position d'autres alliages qui ne figurent pas dans notre base de données tels que les séquences Mn_2ZrSi , Mn_2TiSi , Mn_2VSi et Mn_2CrSi .

Le graphe qui représente les variables (ou propriétés) ou les descripteurs est le « loading plot », dans notre cas, des observations représentées sont les alliages à base de Mn. La figure (III.2.4) représente la disposition des variables correspondant aux observations représentées sur la figure précédente. On peut classer les résultats en deux clusters.

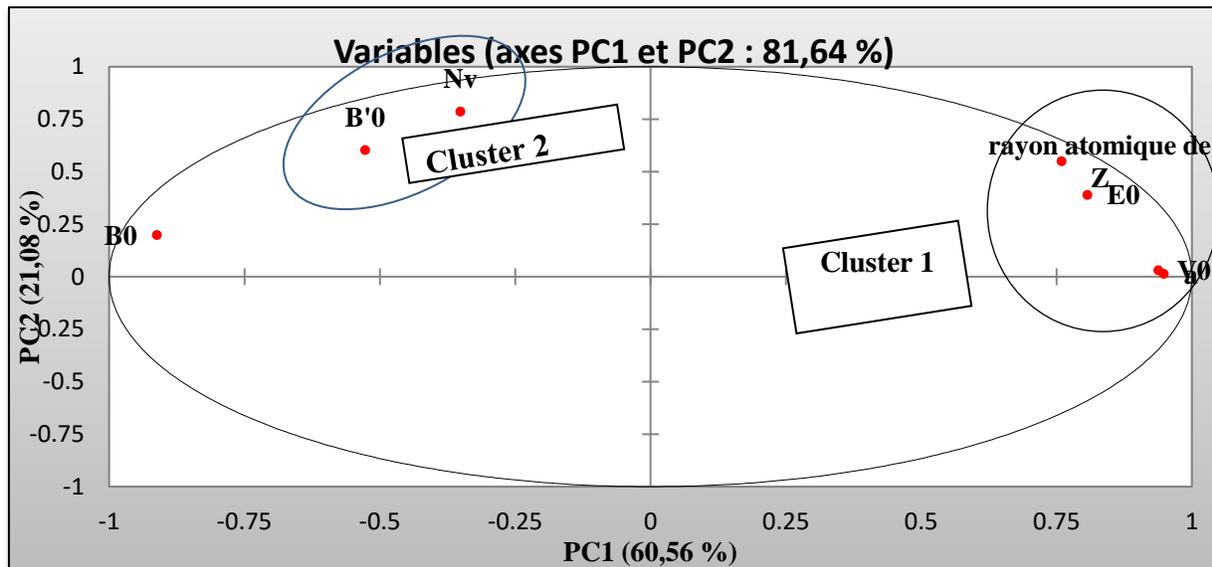


Figure III.2.4 : Graphe des variables (loading plot) des propriétés structurales des alliages Heusler à base de Mn

Le cercle de corrélation représenté dans la figure (III.2.4) est aussi utile pour interpréter la signification des axes. Dans notre cas l'axe PC1 est clairement lié au cluster 1 et l'axe PC2 cluster 2, par conséquent les propriétés dans le cluster 1 sont fortement corrélées. Nous pouvons voir que

rayon atomique sont fortement corrélés avec le paramètre de maille de l'alliage et l'énergie de formation qui sont inversement corrélées avec le module de compressibilité, cela veut dire que les alliages avec un paramètre de maille grand ont un module de compressibilité petit et le contraire est vrais.

III.2.3.1.b. Etude des propriétés magnétiques :

Maintenant nous allons ajouter les propriétés magnétiques et nous prenons les propriétés suivante : (paramètre de maille (a), énergie (E0), Volume (V0), nombre d'électrons de valence (Nv), rayon atomique de Z, le moment magnétique totale et le moment magnétique partiels pour les éléments X, Y et Z, après nous appliquons les mêmes étapes pour la base de données précédente.

D'après la figures (III.2.5) on voit que PC1 contient (48.47%) de l'information dans l'ensemble des données et l'axe PC2 contient (29.25%) de l'information.

- **Interprétation des données :**

Le tableau III.2.3 correspond à la matrice de corrélation des alliages Heusler à base de Mn.

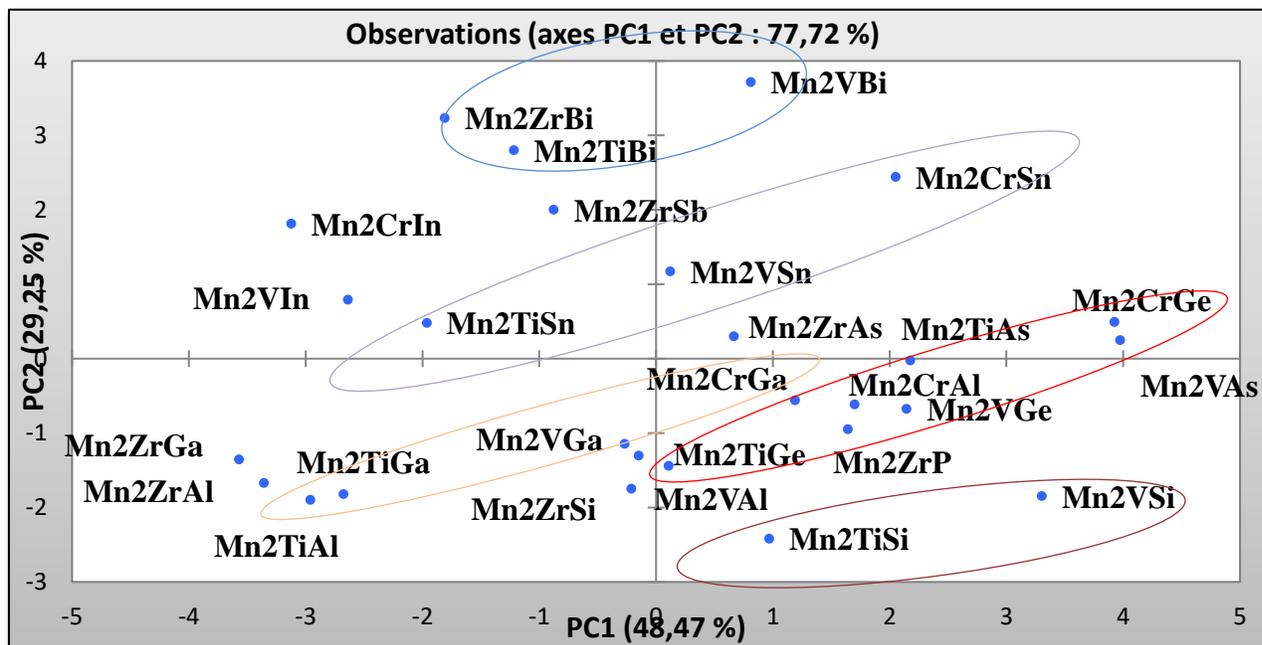
Tableau III.2.3 : Matrice de corrélation des alliages Heusler à base de Mn (paramètre de maille, énergie, module de compressibilité, nombre d'électrons de valence, rayon atomique de Z, le moment magnétique totale et le moment magnétique(X, Y, Z)).

Variables	a	E0	V0	B0	Nv	rayon atomique de Z	Mx	My	Mz	Mtotal
a	1	0,637	0,999	-0,648	-0,182	0,673	-0,160	-0,025	0,381	-0,230
E0	0,637	1	0,627	-0,710	-0,106	0,850	-0,280	0,435	0,050	-0,161
V0	0,999	0,627	1	-0,636	-0,166	0,671	-0,144	-0,033	0,375	-0,215
B0	-0,648	-0,710	-0,636	1	0,485	-0,490	0,648	-0,572	-0,438	0,509
Nv	-0,182	-0,106	-0,166	0,485	1	0,144	0,917	-0,253	-0,882	0,927
rayon atomique de Z	0,673	0,850	0,671	-0,490	0,144	1	0,001	0,256	-0,164	0,040
Mx	-0,160	-0,280	-0,144	0,648	0,917	0,001	1	-0,616	-0,714	0,874
My	-0,025	0,435	-0,033	-0,572	-0,253	0,256	-0,616	1	-0,030	-0,288
Mz	0,381	0,050	0,375	-0,438	-0,882	-0,164	-0,714	-0,030	1	-0,781
Mtotal	-0,230	-0,161	-0,215	0,509	0,927	0,040	0,874	-0,288	-0,781	1

Sur cette base, d'une part on observe que le moment magnétique (total) est fortement corrélé au moment magnétique de l'élément X et nombre des électrons de valence avec les valeurs (0.874) et (0.927) respectivement, ce qui est en parfait accord avec la règle de Slater-Pauling et d'autre part on constate que le paramètre de maille et le rayon atomique de Z sont inversement corrélés avec le moment magnétique par rapport à l'axe PC1, et finalement on peut remarquer aussi que le moment magnétique total et le moment magnétique partiel de l'élément X sont inversement corrélés avec les moments magnétiques partiels des éléments Y et Z respectivement. Ceci nous confirme l'état ferrimagnétique de ces alliages car pour ces types d'alliage nous avons une compensation des moments magnétiques des éléments avec une orientation inverse des spins.

L'ACP pour les alliages Heusler à base de Mn est donné par les graphes des observations « score plot » et des variables « loading plot ».

Le premier graphe obtenu par l'approche de l'ACP est le graphe des score plot qui donne des informations sur les échantillons et traite la façon dont ils se comportent, et pour le deuxième graphe est le loading plot qui donne des informations sur les relations qui existent entre les variables. Le résultat des « score plot » de cette analyse est montré sur la figure III.2.5, la figure III.2.6



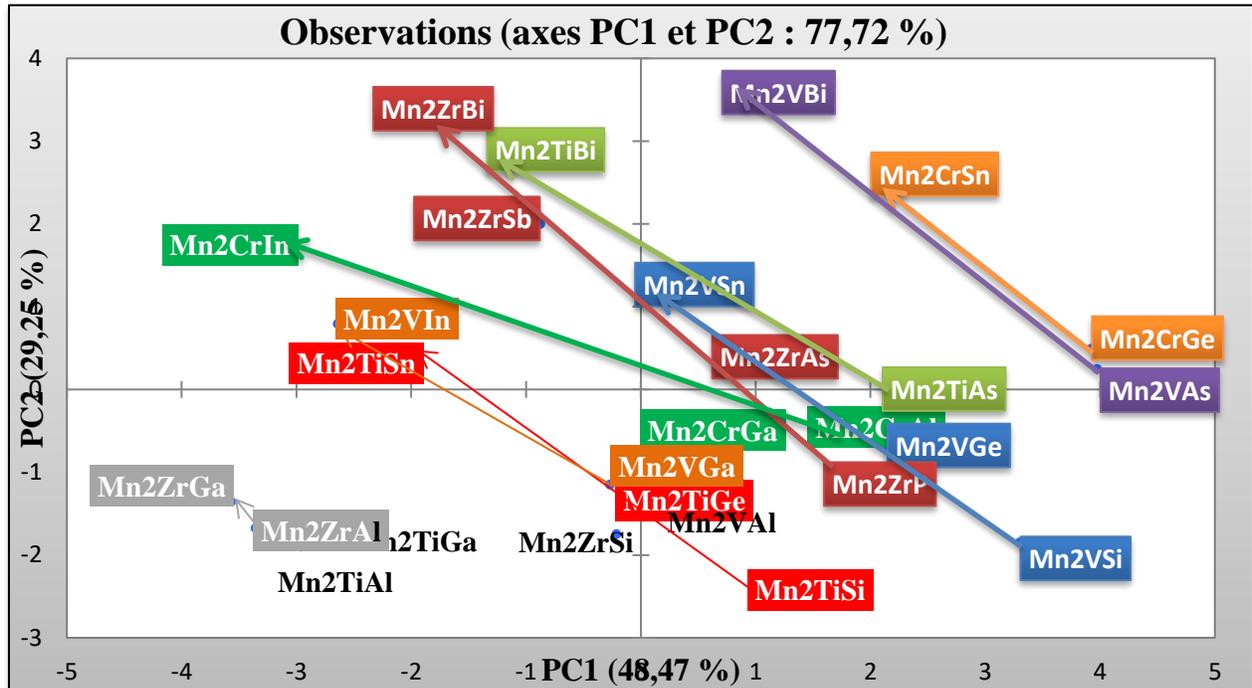


Figure III.2.6 : Graphe des observations pour les alliages à base de Mn (paramètre de maille, énergie, module de compressibilité, nombre d'électrons de valence, rayon atomique de Z, le moment magnétique).

Dans ce cas, et en observant les deux graphes ci-dessus on remarque pour la Figure III.2.5, que la variation selon l'axe PC1 capte l'information sur la variation du moment magnétique, le paramètre de maille et le module de compressibilité, en gardant aussi la même séquence bien définie selon le classement des éléments dans le tableau périodique avec un changement de l'élément Y.

Pour la figure III.2.6 montre que la variation selon l'axe PC2 est accordée au rayon atomique de l'élément Z et cela donne aussi une séquence semblable à celle de l'exemple précédent où nous constatons aussi que l'élément Z change en suivant une séquence bien définie selon le classement des éléments de la même colonne dans le tableau périodique.

En ce basant sur la figure III.2.7 qui représente le graphe des variables (ou propriétés), on peut dire que les alliages qui se trouvent dans la zone du troisième cluster sont des alliages avec des moments magnétiques et des modules de compressibilités importants, tandis que les alliages dans la zone du premier cluster sont des alliages avec un paramètre de maille et de rayons atomique importants, mais ils ont des faibles moments magnétiques et des faibles module de compressibilité.

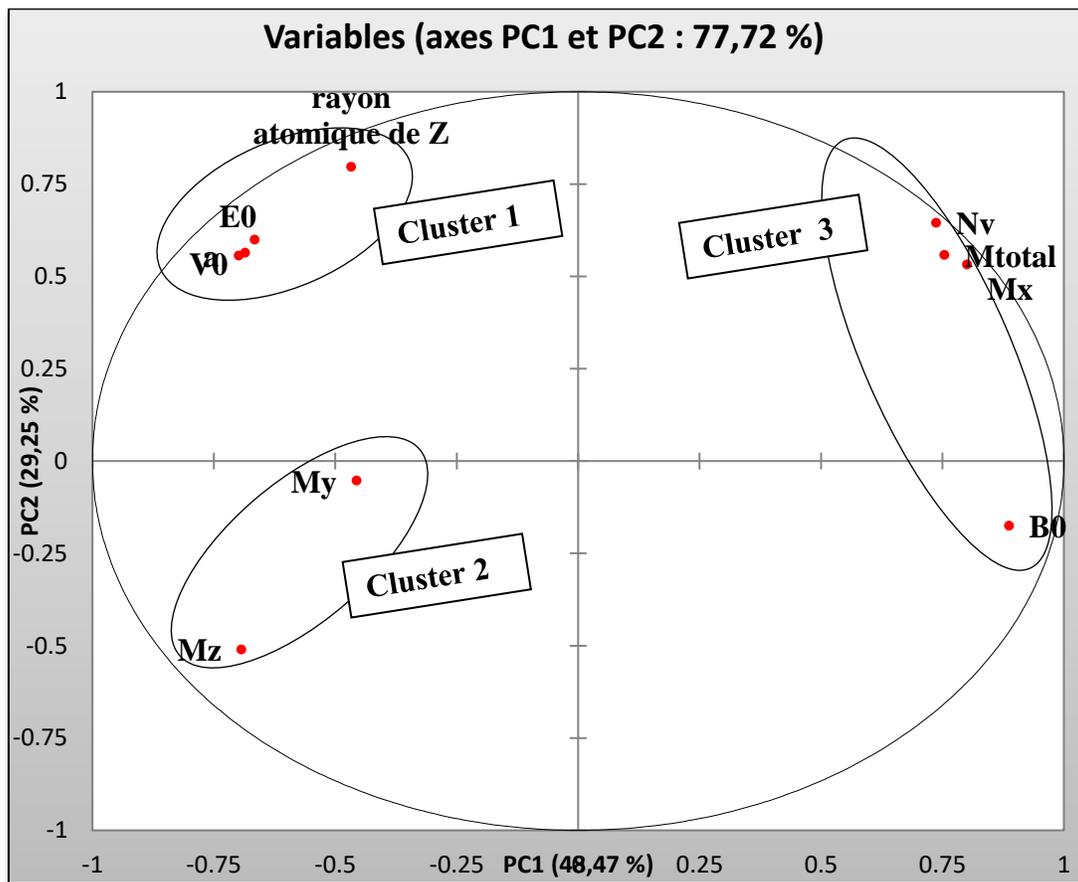


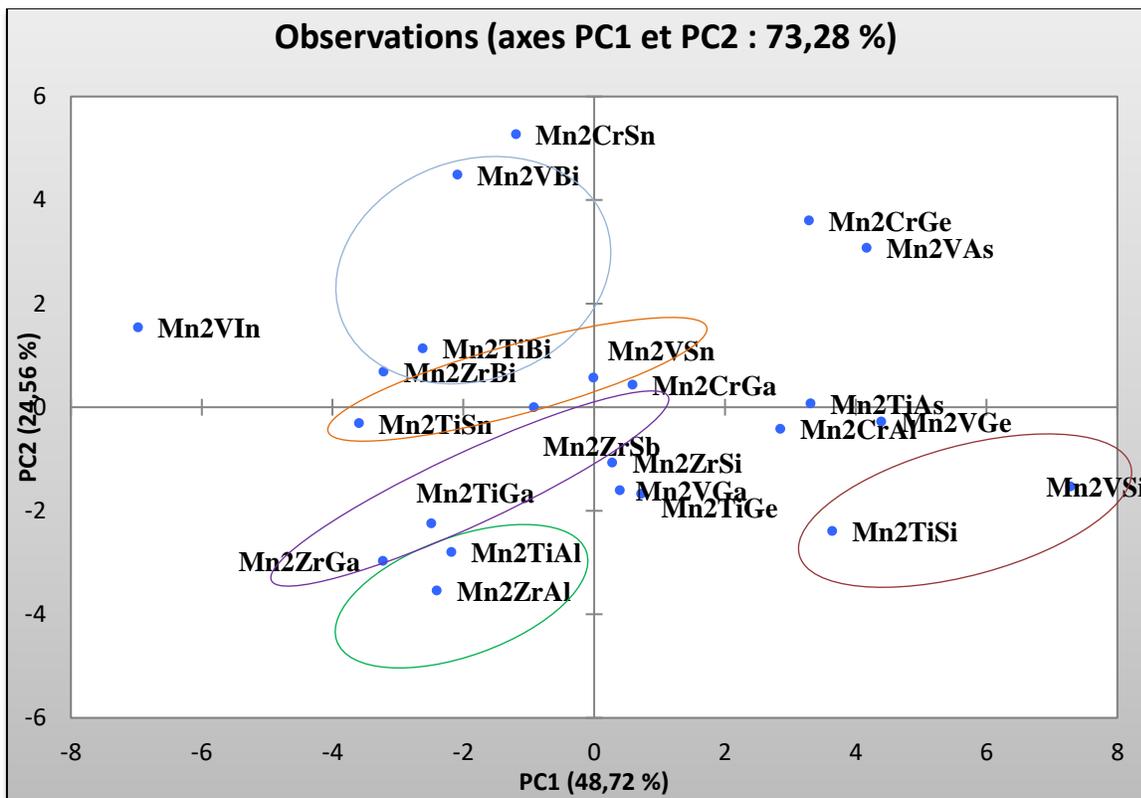
Figure III.2.7 : Graphe des variables (loading plot) quelques des alliages Heusler à base de Mn

III.2.3.1.b. Etude des propriétés mécaniques :

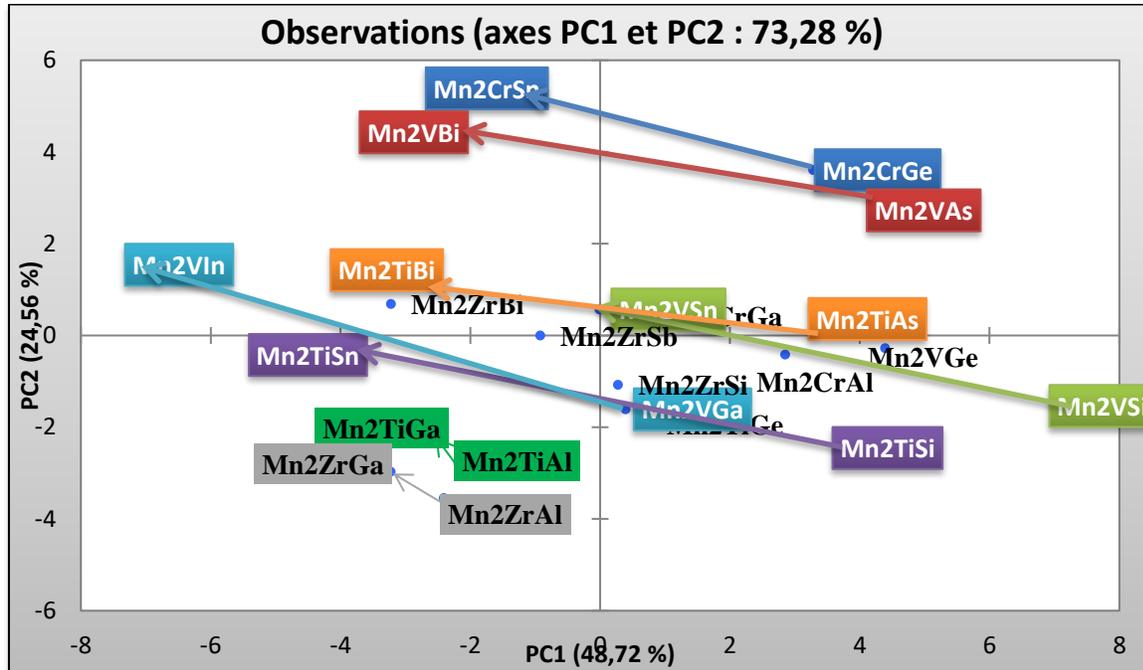
Enfin, pour voir les tendances entre toutes les propriétés nous appliquons la technique de l'analyse en composante principale sur toute la base de données du tableau III.2.1.

L'axe PC1 capture 48.72 % de la variance dans l'ensemble des données, et PC2 capture 24.56 % de la variance comme le montre la figure (III.2.8)

L'interprétation des deux graphes (graphe des observations, graphe des variables) :



III.2.8 : Graphe des observations pour quelques Alliages Heusler à base de manganèse (paramètre de maille (a), énergie (E_0), Volume (V_0), nombre d'électrons de valence (N_v), rayon atomique de Z, moment magnétique (X, Y, Z), moment magnétique totale, les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44}), module de compressibilité (B), module de cisaillement (G), facteur d'anisotropie (A), le rapport B/G, le module du Young (E), coefficient de Poisson (ν)) suivant l'axe PC1.



III.2.9 : Graphe des observations pour quelques Alliages Heusler à base de manganèse (paramètre de maille (a), énergie (E_0), Volume (V_0), nombre d'électrons de valence (N_v), rayon atomique de Z, moment magnétique (X, Y, Z), moment magnétique totale, les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44}), module de compressibilité (B), module de cisaillement (G), facteur d'anisotropie (A), le rapport B/G, le module du Young (E), coefficient de Poisson (ν)) suivant l'axe PC2.

En analysant la figure des observations III.2.8, nous remarquons l'augmentation de la valeur PC1 engendre une augmentation des constantes élastiques, du module de compressibilité, et du module du cisaillement), avec une diminution du rapport B/G, du coefficient de Poisson ν , du paramètre de maille et du rayon atomique. Alors que pour la figure III.2.9 nous avons l'augmentation du moment magnétique total, le moment magnétique partiel de l'élément X et le nombre des électrons de valences et une diminution du facteur d'anisotropie A et les moments magnétiques partiels pour les éléments Y et Z respectivement.

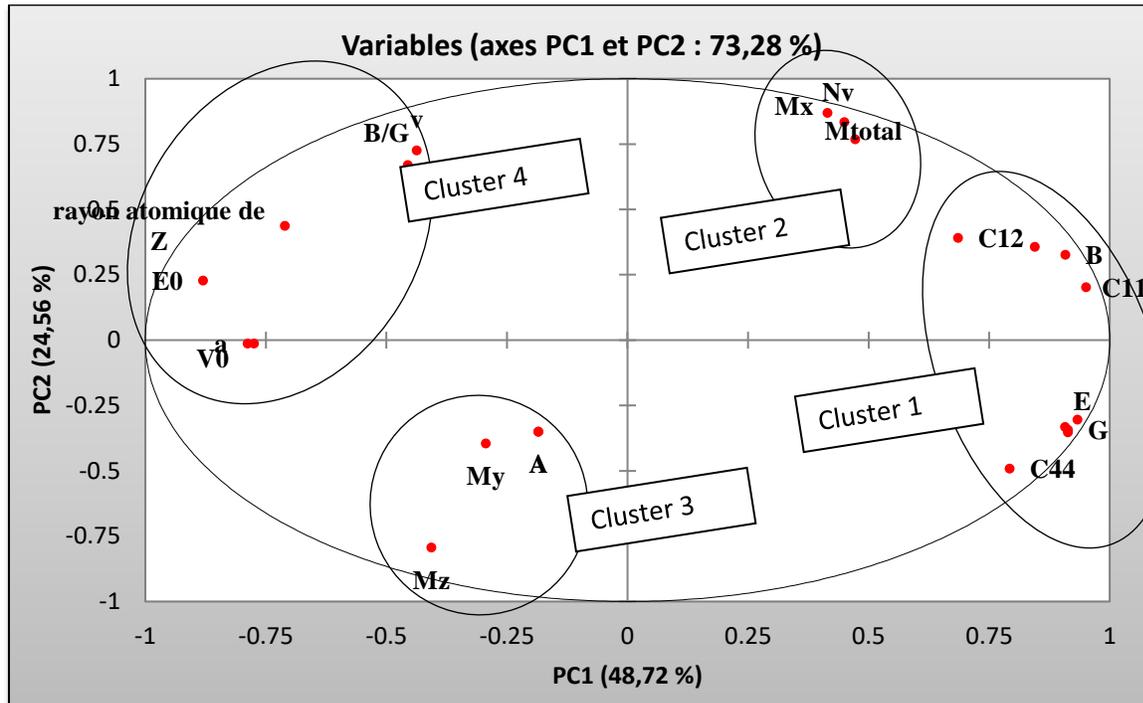


Figure III.2.10 : Graphe des variables (loading plot) quelques des alliages Heusler à base de Mn

Le cercle de corrélation représenté ci-dessus est aussi pour interpréter la signification des axes. D'un part l'axe PC1 est clairement lié au des clusters 1 et 4. Les propriétés dans le cluster 1 et inversement corrélée avec les propriétés au cluster 4. D'autre part l'axe PC2 est clairement lié aux clusters 2 et 3. Les propriétés dans le cluster 3 et inversement corrélée avec les propriétés au cluster 2.

On peut déduire que le module de compressibilité B, le module de cisaillement G et le module de Young sont fortement corrélé avec le moment magnétique totale et inversement corrélée avec le rapport B/G, le coefficient de Poisson ν et le paramètre de maille de l'alliage qui à leur tour sont fortement corrélée l'un avec l'autre. Plus qu'on passe vers la région du cluster 4 plus que nous avons des alliages plus ductile et moins dure et plus qu'on passe vers la région du cluster 1 plus que nous avons des alliages moins ductile et plus dure une information qui peut nous aider à prédire des compositions des alliages heusler avec des propriétés souhaités.

Les résultats précédents peuvent être confirmés par les graphes biplot superposant les échantillons et leurs propriétés :

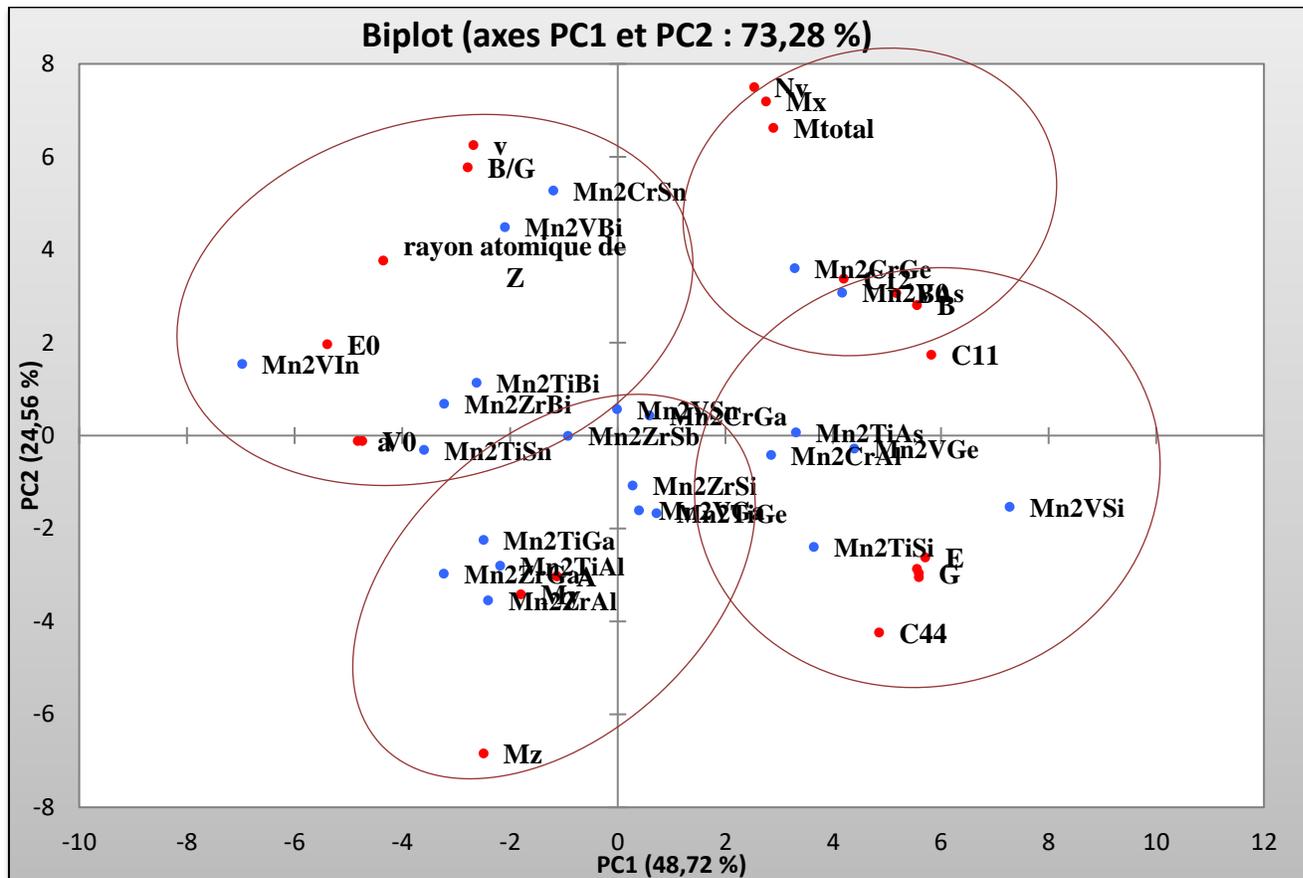


Figure III.2.11 : Graphe superposant les échantillons et leurs propriétés (biplot)

Références

- [1] S. Fujii, M. Okada, S. Ishida and S. Asano, *J. Phys. Soc. Jpn* 77 (2008) 74702.
- [2] H. Z. Luo, Z. Y. Zhu, G. D. Liu, S. F. Xu, G.H. Wu, H.Y. Liu, J.P. Qu and Y.X. Li, *J. Magn. Mater.* 320 (2008) 421.
- [3] S. Wurmehl, H. C. Kandpal, G. H. Fecher and C. Felser, *J. Phys. Condens. Matter.* 18 (2006) 6171.
- [4] H. Z. Luo, H. W. Zhang, Z. Y. Zhu, L. Ma, S. F. Xu, G. H. Wu, X. X. Zhu, C. B. Jiang and H. B. Xu, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 083908.
- [5] G. D. Liu, X. F. Dai, J. L. Chen, Y. X. Li, G. Xiao and G. H. Wu, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 014424.
- [6] N.S. Xing, H. Li, J.M. Dong, R. Long and C.W. Zhang, *Comput. Mater. Sci.* 42 (2008) 600.
- [7] H. Luo, G. Liu, Z. Feng, Y. Li, L. Ma, G. Wu, X. Zhu, C. Jiang and H. Xu, *J. Magn. Mater.* 321 (2009) 4063.
- [8] X. P. Wei, X. R. Hu, G. Y. Mao, S. B. Chu, T. Lei, L. B. Hu and J. B. Deng, *J. Magn. Mater.* 322 (2010) 3204.
- [9] H. Z. Luo, F. B. Meng, Z. Q. Feng, Y. X. Li, W. Zhu, G. H. Wu, X. X. Zhu, C. B. Jiang, H. B. Xu, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 103903.
- [10] X. P. Wei, J. B. Deng, S. B. Chu, G. Y. Mao, L. B. Hu, M. K. Yang, X. R. Hu, *Comput. Mater. Sci.* 50 (2011) 1175.
- [11] H. Z. Luo, G. D. Liu, F. B. Meng, L. L. Wang, E. K. Liu, G. H. Wu, X. X. Zhu, C. B. Jiang, *Comput. Mater. Sci.* 50 (2011) 3119.
- [12] X. P. Wei, X. R. Hu, B. Liu, Y. Lei, H. Deng, M. K. Yang, J. B. Deng, *J. Magn. Mater.* 323 (2011) 1606.
- [13] W. E. Pickett and J. S. Moodera, *Physics Today* 54 (2001) 39.
- [14] Kresse, G. Hafner, *J. Phys. Rev. B* 47 (1993) 558.
- [15] Kresse, G. Hafner, *J. Phys. Rev. B* 49 (1994) 14251.
- [16] G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
- [17] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [18] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [19] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.

- [20] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 8412.
- [21] T. Nakamichi, C. V. Stager. J.Magn. Magn. Mater. 31-4 (1983) 85.
- [22] M.Meinert, J. M. Schmalhorst, G.Reiss, E. Arenholz, J. Phys. D : Appl. Phys. 44 (2011) 215003.
- [23] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [24] T. Graf, J. Barth, B. Balke, S. Populoh, A. Weidenkaff, C. Felser, Scr Mater 63 (2010) 925.
- [25] I.T. Jolliffe "Principal component analysis", Springer-Verlag, New York, 1986.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'objectif de cette thèse était de présenter une étude théorique des propriétés magnétiques, électroniques, structurales et mécaniques d'une classe d'alliages appelés les alliages Heusler, cela en se basant sur deux voies d'exploration : les méthodes du premiers principe et le datamining.

Nous avons d'abord porté notre attention sur l'étude d'une classe bien précise de la famille des alliages d'Heusler ferrimagnétiques compensés à base de manganèse. Une étude par la méthode des pseudos potentiels abinitio sur les propriétés électroniques, magnétiques, structurales et mécaniques a été présentée. Ces matériaux sont beaucoup plus prisés que d'autres classes d'alliages ferromagnétiques dans des applications magnéto-électroniques. Ceci est principalement dû à la compensation interne des spins menant à une petite valeur du moment magnétique total, ce qui peut offrir des avantages supplémentaires.

Les résultats ont montré que la structure à l'état ferrimagnétique (FM) est plus stable par rapport à celle de l'état non magnétique (NM). Le moment magnétique total par formule unité pour ces alliages est en parfait accord avec la règle de Slater Pauling $M_t = N_v - 24$. La polarisation de spin au niveau de Fermi est élevée, pouvant atteindre jusqu'à 100% pour quelques matériaux. Ceci permet de les proposer comme candidats à l'utilisation dans les jonctions tunnels magnétiques. Les propriétés structurales telles que la densité d'état montrent clairement le caractère semi-métallique de ces alliages vu l'existence d'un gap au niveau de Fermi dans une direction de spin ainsi qu'un caractère fortement métallique dans l'autre direction de spin.

Les paramètres C_{11} , C_{12} et C_{44} ont été obtenus à partir de calculs des propriétés élastiques. Les constants élastiques obtenus confirment la stabilité mécanique de nos composés. Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport B/G pour ces alliages est en général en dessus de la valeur critique 1.75 qui sépare les comportements ductile/fragile ($\text{fragile} < 1.75 < \text{ductile}$) ce qui nous permet de classifier les composés comme des matériaux ductiles.

Dans le second volet de ce travail, nous avons présenté une analyse en composantes principales (PCA) sur une compilation de données sur les alliages d'Heusler à base de

Mn. Le but était de découvrir de nouvelles règles ou tendances qui permettent de faire des prédictions sur ces alliages.

L'utilité de cette approche ne se limite pas à l'interprétation des observations expérimentales existantes, mais pourrait s'étendre à la conception de nouveaux alliages qui n'ont pas encore été synthétisés expérimentalement.

Nous avons d'abord construit une base de données qui tient compte des différentes propriétés structurales et magnétiques et mécaniques des alliages d'Heusler ferrimagnétiques. Ces données tirées à partir de nos calculs considérées comme données d'entrée pour cette phase d'analyse.

Ce travail ouvre des perspectives en sciences des matériaux pour l'intégration des outils de la fouille de données, très efficaces et peu coûteuses en temps et effort de calcul.

Résumé

Un nombre important d'alliages intermétalliques Heusler sont théoriquement prévus pour être des semi-métaux à la température ambiante. Le domaine d'application principal de ces alliages est la spintronique. En fait, les températures de Curie relativement élevées sont souhaitables dans ce domaine, la polarisation de spin qui peut atteindre 100% au niveau de Fermi et des propriétés mécaniques très intéressantes. Ces alliages sont classés selon deux catégories : les semi-Heusler et les full-Heusler. Une classe prometteuse parmi ces matériaux, sont les alliages Heusler ferrimagnétique à base de Mn qui a reçu une attention considérable dans les études théoriques.

Dans ce travail, deux méthodes sont utilisées : la méthode de pseudopotentiel ab initio et la méthode du datamining pour examiner les propriétés magnétique, structurale, mécanique et électronique de ces alliages Heuler à base de Mn.

Mots clés : alliage Heusler, DFT, polarisation de spin, moment magnétique, datamining, PCA.

Abstract

A significant number of intermetallic Heusler alloys are theoretically predicted to be half-metals at room temperature. The prime feature of these alloys is their possible applications in spintronic. In fact, the relatively high Curie temperatures are desirable in this field so that the spin polarization can reach 100% at the Fermi level. These alloys are classified into two categories: the half-Heusler and full-Heusler alloys. A promising class among these materials is the ferrimagnetic Heusler Mn-Based alloys which received a considerable attention in the theoretical studies.

In this work, two methods are used: the first one is the ab initio pseudo-potential approach and the second one is the datamining method to examine the magnetic, structural, mechanical and electronic properties of Mn Based Heusler alloys.

Key words: Heusler alloys, DFT, Spin polarization, Magnetic moment, datamining, PCA.

ملخص

إن مجموعة من المعادن المسماة خلائط هسلر قد تم التنبؤ بأنها تحمل خصائص أنصاف المعادن عند درجات حرارة معتدلة, أهم الميادين التي يمكن أن تستعمل فيها هذه المواد هي مجال السبين الإلكتروني, وذلك لأن هذه المواد تمتلك درجة حرارة كوري عالية و استقطاب إلكتروني قد يصل إلى مئة بالمائة, هذه المعادن تنقسم إلى عائلتين. العائلة الأولى و هي أنصاف هسلر أما العائلة الثانية فهي معادل هسلر الكلي. قسم من هذه المعدن و المتمثل في معادن هسلر الفيريمغناطيسية حضي بدراسات نظرية مكثفة.

في هذا العمل نقدم دراسة نظرية لهذه المواد باستعمال طريقة المبدأ الأول أبي نيسيو و طريقة إستغلال المعلومات و ذلك لمعينة الخصائص البنيوية, الإلكترونية, الميكانيكية و المغناطيسية لمعادن هسلر المكونة من المغنيزيوم الذي يمثل العنصر الأساسي في هذه الخلائط.

كلمات مفتاحية : خلائط هسلر, الإقطاب, النمذجة, المبدأ الأول