



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN PHYSIQUE**

Spécialité : Physique de la matière condensée

Par :

**Mr khemis anes**

Sur le thème

---

**Etude ab-initio du ferromagnétisme dans les alliages Heusler à base de Chrome et Manganèse.**

---

Soutenu publiquement le **17 juin 2021** à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr RERBAL Benali  
Mr ZENASNI Hocine  
Mme SAIDI Fatiha

MCB à l'Université de Tlemcen  
MCB Centre Universitaire Maghnia  
MCA ESGEE-Oran

Président  
Encadreur  
Examinatrice

*Année Universitaire : 2020 ~ 2021*

## ***Remerciements***

*Ce travail a été élaboré au sein du laboratoire «URMER», UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEM. Tout d'abord je tiens à remercier le bon Dieu tout puissant de m'avoir donné assez de courage, de patience et de persévérance pour accomplir ce modeste travail. C'est par sa bénédiction que j'ai pu aboutir à mon but.*

*Je présente tout d'abord mes remerciements les plus sincères, mon respect le plus profond et ma reconnaissance à Mr ZENASNI HOCINE Docteur du Centre Universitaire Maghnia qui ont suivi avec intérêt mon sujet de recherche. Son aide permanente, ses conseils judicieux, sa rigueur scientifique et ses qualités humaines ont permis l'achèvement de ce travail et l'accomplissement de l'un de mes plus chers souhaits celui de présenter une thèse de master.*

*Je présente mes remerciements, mon respect Mr RERBAL BEN ALI docteur de université Abou-Bekr Belkaid\_ Tlemcen d'avoir présidé le jury.*

*Je remercie aussi Mme SAIDI Fatiha docteur du ESGEE-Oran pour m'avoir honoré en acceptant d'examiner ce travail.*

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail mon père à ma famille qui m'a tout donné sans rien attendre en retour et pour m'avoir soutenu et encouragé dans ce tournant de ma vie, ainsi sans oublier mes très chère frères et amis : Brikci Amine , Beghdad Hamza , Merad Hikmat .*

*Merci à eux de me rappeler sans cesse ce qu'est la vraie richesse, à ma Mère, à mes sœurs et frères, à ma petite famille.*

# Table des matières

<b>Introduction général</b> .....	8
<b>Chapitre I : Etude biographique</b>	
I.1) Introduction.....	11
I.2) Les alliages Heusler.....	11
I.2.a) Les alliages full-Heusler.....	12
I. 2.b) Les alliages semi-Heusler.....	13
I.2.c) Les alliages Heusler inverses.....	13
I.2.d) Les alliages Heusler quaternaires.....	14
I.3) Les propriétés physiques.....	14
I.3.a) Les propriétés structurale.....	14
I.3.b) Température de curie.....	14
I.3.c) paramètre de maille.....	15
I.3.d) Structure cristalline des alliages de Heusler.....	16
I.4) Semi-métallicité.....	16
I.5) Classification des matériaux.....	17
I.5.a) Le diamagnétisme.....	17
I.5.b) Paramagnétisme.....	17
I. 5.c) Ferromagnétisme .....	18
I.5.d) ferrimagnétisme.....	18
I.5.e) Anti-ferrimagnétisme .....	18

I.6) Super paramagnétisme (SPM) .....	20
I.7) La spintronique.....	20
I.8) Les applications des alliages Heusler.....	21
I.9) Références.....	22

## **Chapitre II : Théorie de la Fonctionnelle de la densité**

II.1) Introduction.....	24
II.2)Qu'est-ce que l'équation des ondes de Schrodinger ?.....	24
II.3)Approximation de Born-Oppenheimer.....	25
II.4).Approximations Hartree et Hartree-Fock.....	26
II.5) Théorème de Hohenberg-Kohn-Sham.....	26
II.5.a) Théorème 1 (Théorème I de Hohenberg-Kohn).....	27
II.5.b)Théorème de Hohenberg-Kohn II : Principe variationnel de la densité.....	27
II.6) L'équation de Kohn-Sham.....	28
II.7) Code VASP .....	28
II.8) Approximations pour l'interaction échange-corrélation .....	29
II.9) La méthode d'onde plane augmentée linéaire (LAPW).....	30
II.10) Références.....	31

## **Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

III.1) Structure cristalline.....	33
III.2) Détails de calcul .....	35

III.3) les positions des matériaux .....	36
III.4) La variation de l'énergie en fonction du volume .....	37
III.5) La densité d'états (DOS) .....	38
III.6) Les Structure de bande .....	41
III.7) Etude des Propriétés magnétiques des composés $Mn_2CrAl_{1-x}Bi_x$ .....	44
III.8) Enthalpies de formation .....	45
III.9) Propriétés Mécaniques .....	46
III.10) Référence.....	48
Conclusion Générale .....	50

# *Introduction*

## *Générale*

Au cours des deux dernières décennies, les matériaux ferromagnétiques semi-métalliques (HMFs) ont été intensivement étudiés en raison de leur nombreuses applications en tant que matériaux en spintronique / magnéto-électroniques. Les HMFs ont un gap énergétique dans une direction de spin au niveau de Fermi ( $E_F$ ), alors que l'autre direction est fortement métallique et ceci résulte une spin-polarisation des électrons de conduction. Les composés intermétalliques principalement connus sous le nom des alliages Heusler ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs vastes applications dans le domaine de la spintronique. Cette classe de matériaux a d'abord été découverte par Heusler. Fritz Heusler s'est concentré sur la particularité de ces alliages où ils sont fortement ferromagnétiques mais fabriqués en combinant avec des éléments qui à l'époque étaient considérés comme non magnétiques.

Dans ce travail, nous nous intéressons aux deux familles d'alliages Heusler quaternaires à base de Manganèse et à base de Chrome. Ces derniers ont un intérêt particulier à cause de leur température de Curie relativement élevée.

Dans ce travail nous avons choisi d'effectuer des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité sur une classe de ces alliages qui est la classe des alliages heusler quaternaires à base de Manganèse et de Chrome et nous allons étudier les différentes propriétés électroniques, structurales, magnétiques, etc...nous allons aussi voir l'effet de désordre ainsi la concentrations des éléments sur les propriétés étudiée . Cela va nous permettre de répondre aux diverses questions se posant autour des alliages Heusler. L'ambition de ce travail est d'apporter une contribution en élargissant le savoir théorique sur les alliages ; ces derniers peuvent alors être choisis pour faire partie intégrante de dispositifs de l'électronique de spin plus performants.

Mis à part l'introduction et la conclusion générales, ce mémoire s'articule autour de trois chapitres.



# **Introduction**

Le premier décrit les caractéristiques générales des alliages heusler et rappelle et donne une vue globale de quelques notions utiles à la compréhension de la suite de ce manuscrit.

Le deuxième chapitre est consacrée aux fondements de la DFT sont rassemblés, permettant de situer le cadre théorique utilisé au cours de ce mémoire. L'implémentation numérique de la DFT dans le code VASP est succinctement décrite.

Le troisième chapitre rapporte les résultats de notre investigation. Il comporte deux parties, la première détaille les propriétés structurales, magnétiques et électroniques des composés purs  $Mn_2CrAl$  et  $Mn_2CrBi$ . La seconde partie quant à elle examine l'effet du couplage des deux matériaux avec le changement de concentration des éléments Al et Bi. Dans ce sens, les propriétés magnétiques, électroniques et mécaniques de  $Mn_2CrAl_xBi_{1-x}$  sont soigneusement étudiées.

*Chapitre I*

*Etude*

*biographique*

## **I.1 Introduction :**

La spintronique est un domaine de recherche très important actuellement. On pense que dans un futur proche, elle pourrait être plus révolutionnaire que toute autre technologie. Il s'agit d'un nouveau paradigme de l'électronique, basé sur le degré de spin de l'électron. Les dispositifs spintroniques présentent les avantages potentiels de la non-volatilité, de l'augmentation du traitement des données, d'une réduction de la consommation d'énergie électrique et moins de dissipation de chaleur. En utilisant des ferromagnétiques 100% polarisés en spin ferromagnétiques, appelés ferromagnétiques semi-métalliques, on peut optimiser les performances de ces dispositifs. Jusqu'à récemment, le spin de l'électron était ignoré dans l'électronique classique basée sur la charge. Une nouvelle technologie appelée Spintronique (électronique à transport électronique ou électronique basée sur le spin), a émergé où ce n'est pas la charge mais le spin de l'électron qui transporte l'information. ce qui offre possibilités pour une nouvelle génération de dispositifs qui seront plus petits, plus polyvalents et plus robustes que les dispositifs électroniques actuels. L'ajout du degré de liberté du spin de liberté du spin à l'électronique conventionnelle basée sur la charge des semi-conducteurs ou de liberté de spin seul augmentera considérablement les capacités et les performances des produits électroniques. Les avantages de ces nouveaux dispositifs seraient la non-volatilité, l'augmentation de la vitesse de traitement des données, la diminution de la consommation d'énergie électrique et une intégration accrue.

## **I.2 Les alliages Heusler :**

Dans le passé, les composés de Heusler étaient souvent interprétés comme des alliages intermétalliques, bien que cette description soit plus appropriée en raison de leur ordre atomique caractéristique. Les alliages Heusler ont pour formule générale  $X_2YZ$ , où X et Y sont des métaux de transition, et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé par des éléments des terres rares ou des métaux alcalino-terreux. Traditionnellement, les métaux répétitifs sont placés au début de la formule et les principaux éléments du groupe sont placés à la fin, tels que  $Co_2MnSi$ ,  $Fe_2VAl$ ,  $Ti_2FeAl$ .

**X<sub>2</sub>YZ Heusler compounds**

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.a Tableau périodique des éléments .

### I.2.a Les alliages full-Heusler :

La formule générale de l'alliage Heusler ou Full-Heusler est du type X<sub>2</sub>YZ, où X et Y sont les métaux de transition et Z constitue un des éléments du groupe III, IV ou V du tableau périodique. Ce dernier est souvent remplacé par des éléments de terres rares ou des métaux alcalino-terreux.

Cette alliage se cristallise avec le Cu<sub>2</sub>MnAl dont sa structure cristallographique est du type cubique (L21), et de groupe d'espace Fm-3m .

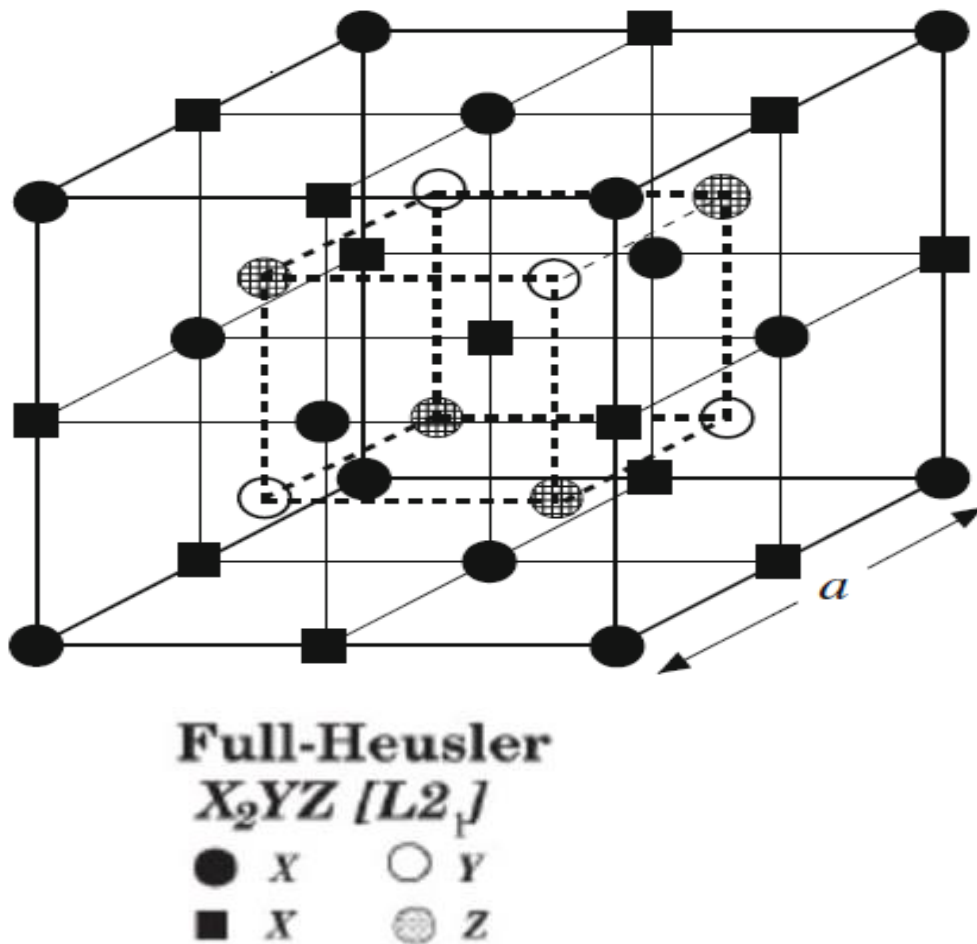


Figure I.2.a : Représentation schématique des structures Full-Heusler.

### I.2.b Les alliages semi-Heusler

L'alliage semi Heusler a la formule chimique  $XYZ$ , y compris Deux parties : la partie covalente et l'autre partie ionique. Les atomes X et Y en ont un Il a des caractéristiques cationiques évidentes, et Z peut être considéré comme un équivalent anionique.

Leur structure cristalline est  $C1b$ , groupe spatial cubique  $F-43m$  (groupe Espace N° 216).

### I.2.c Les alliages Heusler inverses

Les Full-Heusler inverses ont la formule  $X_2YZ$  où la valence de l'atome du métal de transition X est plus petite que celle de Y.

Dans les composés  $X_2YZ$ , si le numéro atomique de Y, Z (Y) est supérieur à celui de X, Z (X), de la même période ( $Z(Y) > Z(X)$ ).

## I.2.d Les alliages Heusler quaternaires

Les alliages de Heusler complets avec la composition stœchiométrique  $X_2YZ$  (où X et Y sont les métaux de transition et Z est un élément sp) ont la structure cubique L21 avec quatre sous-réseaux fcc interpénétrés. Lorsque chacun de ces quatre sous-réseaux fcc est occupé par des atomes différents ( $XX'YZ$ ), on obtient une structure de Heusler quaternaire avec différentes symétries structurales (groupe spatial F-43m, #216). Récemment, ces alliages de Heusler quaternaires équiatomiques (EQHA) avec une stœchiométrie de 1:1:1:1 ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés magnétiques et de transport supérieures.[3]

## I.3 Les propriétés physiques

### I.3.a Les propriétés structurale

Les propriétés des matériaux Heusler sont dépendantes de l'arrangement atomique des atomes. Une inter mixture partielle peut modifier la structure électronique distinctement. Le désordre structural conduisant à une occupation du site vacant de réseau ne se produit que rarement dans les composés demi-Heusler, alors que les phases  $X_2YZ$  montrent souvent des états considérables de désordre atomique.

### I.3.b Température de curie

Il s'agit d'un point crucial dans le développement de matériaux semi-métalliques c'est la température de Curie  $T_C$ . Comparés aux semi conducteurs magnétiques dilués (DMS), il est plus courant de trouver des alliages Heusler avec des températures de Curie supérieures à l'ambiante. Néanmoins, il reste nécessaire de prendre en compte ce facteur lors du développement de nouvelles compositions ; en effet,  $T_C$  dépend fortement de la composition. La figure 3.b présente les valeurs de la température de Curie pour une sélection de matériaux Full-Heusler.

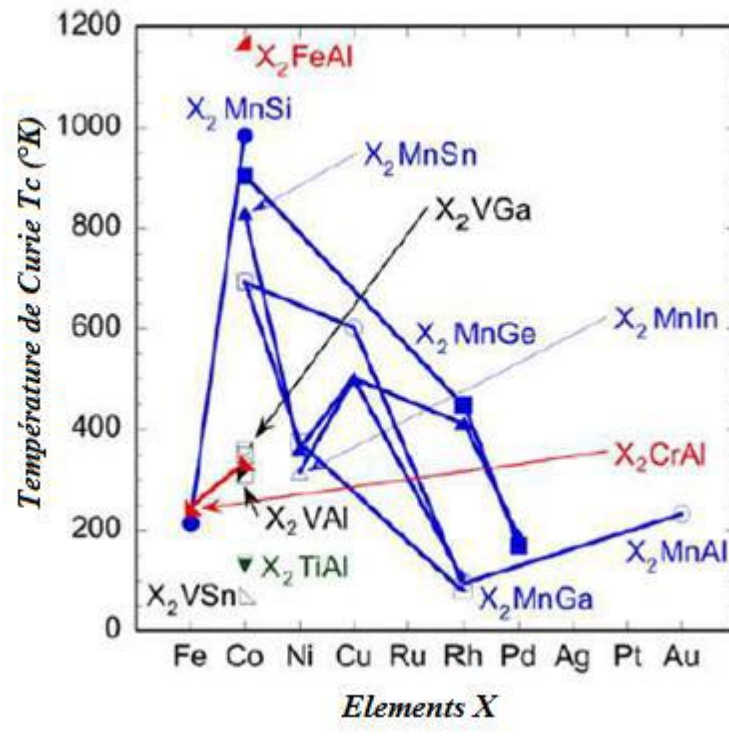
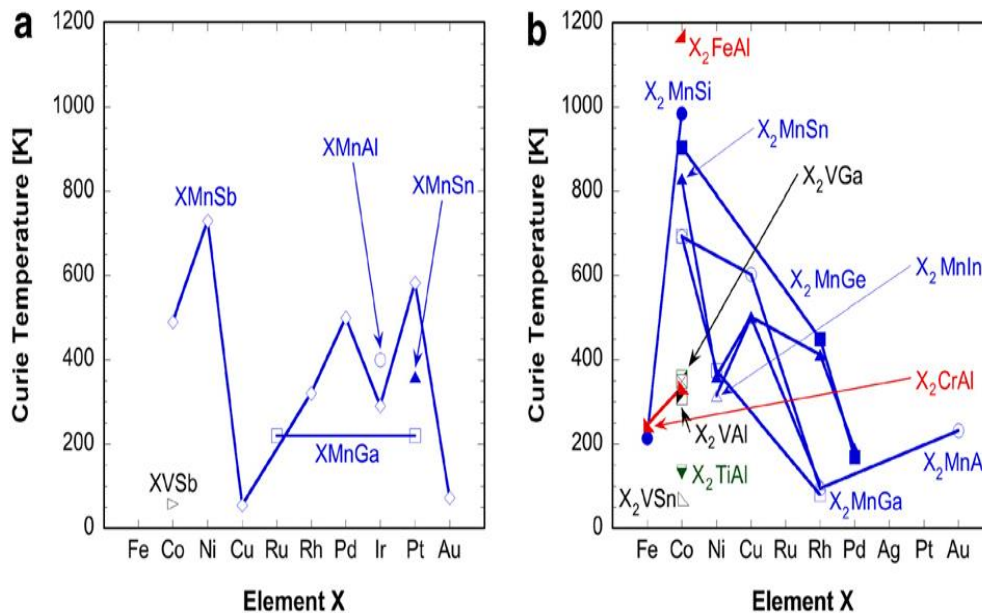


Figure I.3.b Température de Curie  $T_c$  pour un ensemble d'alliages Full-Heusler

### I.3.c paramètre de maille

Paramètre de maille, sont des grandeurs utilisées pour décrire la maille d'un cristal. On distingue trois longueurs ( $a, b, c$ ) et trois angles ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) qui déterminent entièrement le parallélépipède qu'est la maille, élémentaire ou multiple. Les paramètres  $a, b$  et  $c$  sont mesurés en ångströms ( $\text{Å}$ ), en nanomètres (nm), parfois en picomètres, et  $\alpha, \beta$  et  $\gamma$  en degrés ( $^\circ$ ).



**Figure I.3.c** Paramètres de maille pour un ensemble d'alliages Full-Heusler et semi Heusler [5]

### I.3.d Structure cristalline des alliages de Heusler

Les alliages de Heusler sont généralement séparés en deux catégories différentes : semi-Heusler et full Heusler. Le premier est décrit par la formule  $XYZ$  et le second par  $X_2YZ$ , où  $X$  et  $Y$  sont des atomes de métaux de transition et  $Z$  est un élément sp du groupe principal. En général, les composés  $X_2YZ$  se cristallisent dans la structure cubique L21, appartenant au groupe spatial 225 ( $Fm\bar{3}m$ ).

Les atomes  $X$  sont placés sur la position de Wyckoff 8c ( $1/4 \ 1/4 \ 1/4 \ 1/4$ ), les  $Y$  sont situés sur 4a ( $0 \ 0 \ 0$ ) et  $Z$  sur 4b ( $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ ). La cellule unitaire L21 est composée de quatre éléments suivants sous-réseaux fcc interpénétrés dont les origines sont ( $0 \ 0 \ 0$ ), ( $1/4 \ 1/4 \ 1/4$ ), ( $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ ) et ( $3/4 \ 3/4 \ 3/4$ ).

### I.4Semi-métallicité

La notion de demi-métal désigne les matériaux qui présentent une forte asymétrie de la structure de bande résolue en spin. Dans la bande de spin majoritaire (spin-up), les électrons de conduction présentent un caractère métallique, tandis que dans la bande de spin minoritaire (spin down), ils présentent un comportement semi-conducteur, voire isolant. ou même un comportement isolant. Cela signifie que le niveau de Fermi est situé dans le gap pour la bande de spin minoritaire et que les électrons de conduction sont donc polarisés à 100% au niveau de Fermi.



## I.5 Classification des matériaux

Les performances de différents types de magnétisme peuvent être comparées à cinq types  
Famille principale : diamagnétique, paramagnétique, ferromagnétique,  
Ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. Les deux premiers matériaux Les groupes sont ceux  
qui ne présentent pas d'interaction magnétique collective et ont Pas la séquence magnétique.  
Les trois derniers groupes de matériaux montrent un ordre à longue distance Les propriétés  
magnétiques sont inférieures à une certaine température critique.

### I.5.a Le diamagnétisme

Le diamagnétisme est lié à la tendance des charges électriques à former un bouclier entre  
l'intérieur du corps et un champ magnétique externe. En électromagnétisme, nous connaissons  
la loi de Lenz, qui stipule que lorsque le flux à travers un circuit change, un courant induit est  
généralisé pour contrer ce changement de flux.

Dans les supraconducteurs ou les orbites électriques entourant les atomes, tant qu'un champ  
magnétique est appliqué, le courant induit continuera d'exister. Le champ magnétique généralisé  
par le courant induit est opposé au champ magnétique appliqué. Le moment magnétique  
associé à ce courant est le moment coercitif. Même dans les métaux normaux, les électrons  
conducteurs produiront un diamagnétisme, et ce diamagnétisme ne sera pas détruit par les  
collisions d'électrons.

### I.5.b Paramagnétisme

Le paramagnétisme électronique (contribution positive) s'observe dans :

1. Atomes, molécules et défauts cristallins avec un nombre impair d'électrons, car le spin total  
du système ne peut pas être nul dans ce cas. Ceux-ci incluent, par exemple, les atomes de  
sodium libres ; l'oxyde nitrique gazeux (NO) : les groupes organiques libres, tels que le trityle  
C (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.
2. Atomes incomplets et ions libres dans la couche interne, éléments de transition, éléments  
des terres rares et actinides. Citons par exemple Mn<sup>2+</sup>, Gd<sup>3+</sup> Beaucoup de ces ions sont  
paramagnétiques lors de la formation de solides.
3. Quelques composés avec un nombre pair d'électrons, y compris l'oxygène moléculaire et  
les groupes organiques doubles.
4. Métal.

## **Théorie quantique du paramagnétique**

Le moment magnétique d'un atome ou d'un ion dans l'espace libre est donné par :

$$\mu = \gamma \hbar \mathbf{J} = -g \mu_B \mathbf{J} \dots \dots \dots (\text{I.5.b})$$

## **I.5.c Ferromagnétisme ;**

Un corps ferromagnétique a un moment magnétique spontané, c'est -à-dire un moment magnétique même en l'absence de champ magnétique appliqué. Un moment spontané suggère que les spins électroniques et les moment magnétique sont arrangés de façon régulière.

Il y a trois types dans un matériau ferromagnétique : l'interaction d'échange, les interactions avec le réseau et les interactions dipolaires magnétiques. L'aimantation d'un matériau ferromagnétique correspond à l'orientation des dipôles élémentaires dans une même direction. et le moment magnétique total est nul.

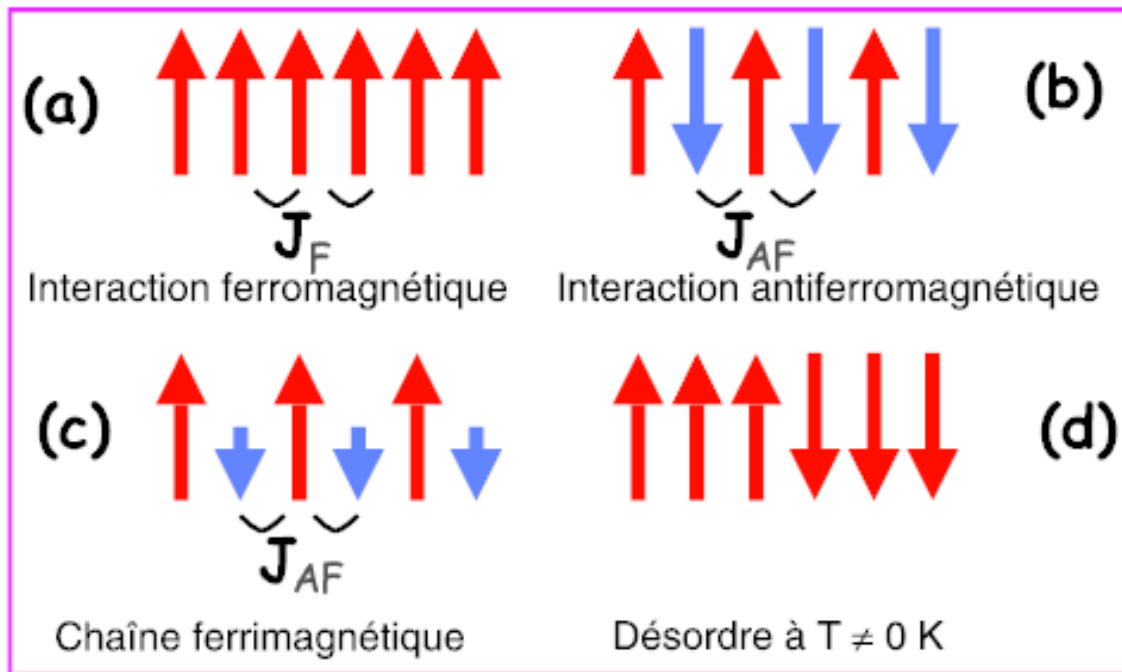
## **I.5.d ferrimagnétisme :**

Dans de nombreux cristaux ferromagnétique l'aimantation spontanée à  $T=0$  K ne correspond pas à l'alignement parallèle des moments magnétique des ions paramagnétique constituants, même dans les cristaux pour les quels on est sur que les ions paramagnétique ont individuellement des moments magnétique normaux. Exemple ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

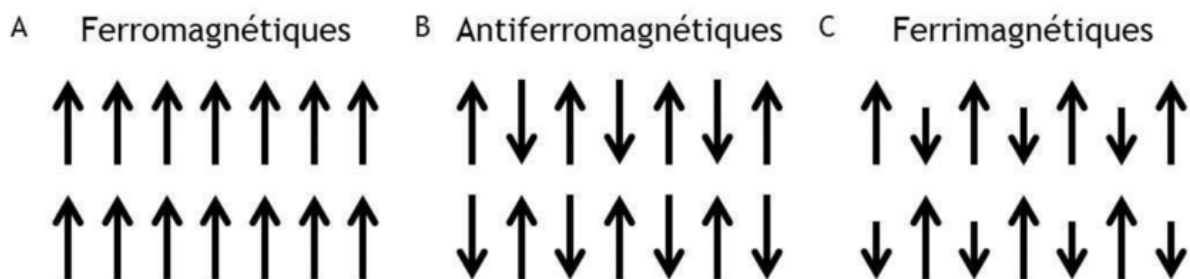
les moments magnétiques sont antiparallèles mais d'amplitude différente. et le moment magnétique total est différent de zéro. La substance est alors appelée ferrimagnétique.

## **I.5.e Anti-ferrimagnétisme :**

Antiferromagnétisme, type de magnétisme dans les solides tels que l'oxyde de manganèse ( $\text{MnO}$ ) dans lequel les ions adjacents qui se comportent comme de minuscules aimants (dans ce cas, les ions manganèse,  $\text{Mn}^{2+}$ ) s'alignent spontanément à des températures relativement basses dans des dispositions opposées, ou antiparallèles, dans tout le matériau, de sorte qu'il ne présente pratiquement aucun magnétisme externe brut. Dans les matériaux antiferromagnétiques, qui comprennent certains métaux et alliages ainsi que certains solides ioniques, le magnétisme des atomes ou des ions magnétiques orientés dans une direction est annulé par l'ensemble des atomes ou des ions magnétiques qui sont alignés dans la direction inverse.



**Figure I.5.a :** Structure schématique de spin de chaînes magnétiques. Un spin est schématisé par une flèche. a) Une interaction ferromagnétique ( $J_F > 0$ ) aligne les spins de manière parallèle ; b et c) Une interaction antiferromagnétique ( $J_{AF} < 0$ ) aligne les spins de manière antiparallèle : b) avec des spins identiques, le spin résultant est nul (chaîne AF), c) avec des spins alternés de grandeur différente, le spin résultant est non nul (chaîne ferrimagnétique) d) A une température  $T \neq 0$  K, il n'existe pas d'ordre à longue distance en dimension  $D = 1$ .



**Figure I.5.b :** Structure schématique de spin de chaînes magnétiques

**I.6 Super paramagnétisme (SPM) :**

Lorsque la taille des particules continue de diminuer dans la gamme SD, un autre seuil critique est atteint, à partir duquel la rémanence et la coercivité deviennent nulles. Lorsque cela se produit, le grain devient super paramagnétique.

Une particule SD de volume  $v$  a une magnétisation uniforme dirigée le long de l'axe facile de magnétisation. Si  $v$  est suffisamment petit, ou si la température est suffisamment élevée, l'énergie thermique ( $kT$ ) sera suffisante pour surmonter l'énergie d'anisotropie séparant les états de magnétisation (+) et (-) et provoquer un renversement spontané de la magnétisation.

Pour les particules super paramagnétiques, le moment magnétique net dans un champ nul et à  $T > 0K$ , aura une moyenne de zéro. Dans un champ appliqué, il y aura un alignement statistique net des moments magnétiques. Ce phénomène est analogue au paramagnétisme, sauf que maintenant le moment magnétique n'est pas celui d'un seul atome, mais d'une particule SD contenant 10<sup>5</sup> atomes. D'où le terme de super paramagnétisme, qui désigne une valeur de susceptibilité beaucoup plus élevée que celle du paramagnétisme simple.

En réponse à un changement du champ appliqué ou de la température, un ensemble de particules SPM se rapprochera d'une valeur d'équilibre de l'aimantation avec un temps de relaxation caractéristique.

## **I.7 La spintronique**

La spintronique, ou électronique de spin, est devenue incontournable dans le domaine du stockage de l'information, est une nouvelle technologie qui met à profit le spin de l'électron et plus précisément, le phénomène de courant polarisé en spin.

également connue sous le nom d'électronique de spin, est l'étude du spin intrinsèque de l'électron et de son moment magnétique associé, en plus de sa charge électronique fondamentale, dans des dispositifs à l'état solide [6]. Le domaine de la spintronique concerne le couplage spin-charge dans les systèmes métalliques ; les effets analogues dans les isolants relèvent du domaine de la multiferroïque.

La spintronique diffère fondamentalement de l'électronique traditionnelle en ce que, en plus de l'état de charge, les spins des électrons sont exploités comme un degré de liberté supplémentaire, avec des implications dans l'efficacité du stockage et du transfert des données. Les systèmes spintroniques sont le plus souvent réalisés dans des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) et des alliages Heusler et présentent un intérêt particulier dans le domaine de l'informatique quantique et de l'informatique neuromorphique

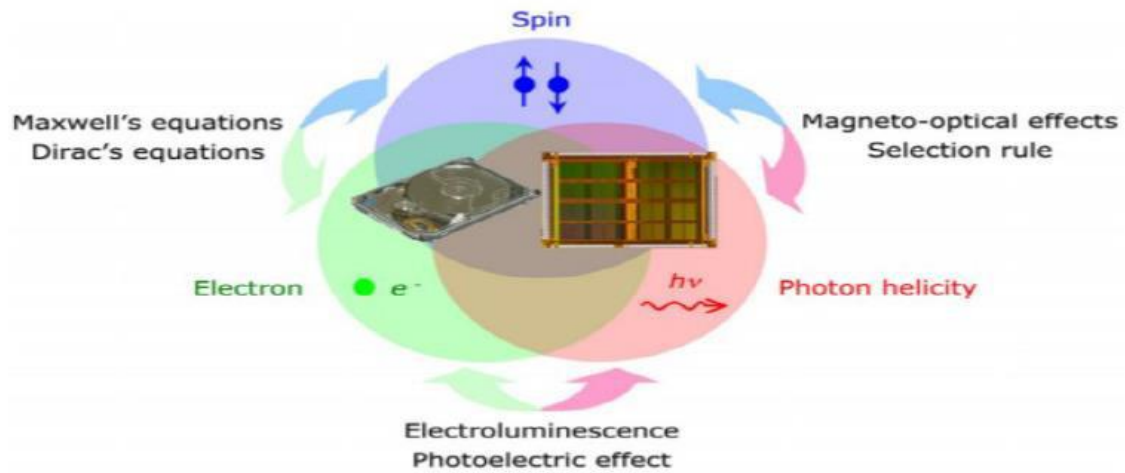


Figure I.7 Concept d'applications des dispositifs spintronique .

## I.8 Les applications des alliages Heusler

Les matériaux semi-métalliques sont caractérisés par la coexistence d'un comportement métallique pour un spin électronique et d'un comportement isolant pour l'autre. Ainsi, la densité d'états électroniques est complètement polarisée en spin au niveau de Fermi, et la conductivité est dominée par ces porteurs de charge métalliques à spin unique. Cette propriété physique exotique pourrait avoir un effet important sur les applications technologiques liées au magnétisme et à l'électronique de spin. Certains systèmes ferromagnétiques, tels que les composés de Heusler et le dioxyde de chrome, ont été prédits théoriquement comme étant semi-métalliques. Cependant, un système semi-métallique n'a pas été démontré directement et les prédictions sont toujours en doute. Nous rapportons ici des mesures de photoémission résolues en spin d'une perovskite de manganèse ferromagnétique,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , qui manifestent directement la nature semi-métallique bien en dessous de la température de Curie. Pour le spin majoritaire, le spectre de photoémission montre clairement une coupure de Fermi métallique, alors que pour le spin minoritaire, il montre un gap isolant avec disparition du poids spectral à 0,6 eV d'énergie de liaison [8].

Une autre caractéristique importante de ces alliages est leur température de Curie.

Élevé, en particulier en alliage Full-Heusler. Ceci s'explique par le couplage Il existe de forts inter-atomes entre les différentes espèces qui forment l'alliage, le fait est donc Full-Heusles, où la grille n'a pas d'espaces vides, montre la température Curie est plus élevé que Half-Heusler. Par exemple, dans l'alliage  $\text{Co}_2\text{FeGa}$ , Supérieur à 1100K [9]. Différent des autres semi-métaux tels que la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), dont la température de Curie est proche de la température ambiante, La température de Curie élevée des alliages Heusler les rend stabilité thermique, adaptée aux applications d'équipement.

## I.9 References:

- [1] C. Felser, H. Atsufumi. Heusler Alloys Properties, Growth, Applications. Springer Series in Materials Science 222 (2016).
- [2] 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, pp. 93–107, Apr. 2006.
- [3] D. Xu, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, *J. Appl. Phys.* **105**, 07E901 (2009)
- [4] Heusler Alloys/ Semiconductor hybrid structures: A. Hirohata, M.Kikuchi, N. Tezuka, K. Inomata. *Current Opinion in Solid State and Material Science* 10 (2006) 93-107.
- [5] Heusler Alloys/ Semiconductor hybrid structures: A. Hirohata, M.Kikuchi, N. Tezuka, K. Inomata. *Current Opinion in Solid State and Material Science* 10 (2006) 93-107.
- [6] *Bhatti, S.; et al. (2017). "Spintronics based random access memory: a review". Materials Today. 20 (9): 530–548.*
- [7] Atsufumi Hirohata et Koki Takanashi<sup>3</sup>, Future perspectives for spintronic devices, *Journal of Physics D Applied Physics*, 47(19):193001 (2014).
- [8] Kämper, K. P., Schmitt, W., Güntherodt, G., Gambin, R. J. & Ruf, R. CrO<sub>2</sub> a new half-metallic ferromagnet *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2788–2791 (1988).
- [9] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44, 7451 (1991).

**Chapitre II**  
*Théorie de la*  
*Fonctionnelle de la*  
*densité*

# **Chapitre II Théorie de la Fonctionnelle de la densité**

## **II.1 Introduction :**

La théorie de la fonction de densité (DFT) est une théorie performante pour calculer la structure électronique des atomes, des molécules et des solides. Son objectif est la compréhension quantitative des propriétés des matériaux à partir des lois fondamentales de la mécanique quantique.

Les méthodes traditionnelles de structure électronique tentent de trouver des solutions approximatives à l'équation de Schrödinger de  $N$  électrons en interaction se déplaçant dans un potentiel électrostatique externe (généralement le potentiel de Coulomb généré par les noyaux atomiques). Cependant, cette approche présente de sérieuses limitations : le problème est hautement non trivial, même pour de très petits nombres  $N$  et les fonctions d'onde résultantes sont des objets compliqués et l'effort de calcul croît très rapidement avec l'augmentation de  $N$ , de sorte que la description de plus grands systèmes devient prohibitive.

Une approche différente est adoptée dans la théorie de la fonction de densité où, au lieu de la fonction d'onde à plusieurs corps, la densité à un corps est utilisée comme variable fondamentale. Étant donné que la densité  $n(\mathbf{r})$  est une fonction de seulement trois coordonnées spatiales (au lieu des  $3N$  coordonnées de la fonction d'onde), la théorie densité-fonctionnalité est faisable sur le plan informatique, même pour les grands systèmes.

Les fondements de la théorie de la fonction de densité sont les théorèmes de Hohenberg-Kohn et de Kohn-Sham, qui seront examinés dans la section suivante. Dans la section "Approximations de l'énergie de corrélation d'échange", les différents niveaux d'approximation de la quantité centrale de la DFT sont discutés. La section "Résultats pour certains systèmes sélectionnés" présentera quelques résultats typiques des calculs DFT pour diverses propriétés physiques qui sont normalement calculées avec les méthodes DFT. Les théorèmes originaux de Hohenberg-Kohn et Kohn-Sham peuvent facilement être étendus à partir de leur formulation originale pour couvrir une grande variété de situations physiques. Un certain nombre de ces extensions sont présentées dans la section "Extensions de la DFT", avec un accent particulier sur la DFT en fonction du temps.

## **II.2 Qu'est-ce que l'équation des ondes de Schrodinger ?**

L'équation d'onde de Schrodinger est une expression mathématique décrivant l'énergie et la position de l'électron dans l'espace et le temps, en tenant compte de la nature d'onde de matière de l'électron à l'intérieur d'un atome. Elle est basée sur trois considérations. L'équation classique des ondes planes, l'hypothèse de l'onde de matière de Broglie, et la conservation de l'énergie. L'équation de Schrodinger nous donne un compte rendu détaillé de la forme des



## Chapitre II Théorie de la Fonctionnelle de la densité

fonctions d'onde ou des ondes de probabilité qui contrôlent le mouvement de certaines particules plus petites. L'équation décrit également comment ces ondes sont influencées par des facteurs externes. En outre, l'équation fait appel au concept de conservation de l'énergie qui offre des détails sur le comportement d'un électron attaché au noyau.

En outre, en calculant l'équation de Schrödinger, nous obtenons  $\Psi$  et  $\Psi^2$ , ce qui nous aide à déterminer les nombres quantiques ainsi que les orientations et la forme des orbitales où se trouvent les électrons dans une molécule ou un atome.

Il existe deux équations, à savoir l'équation de Schrödinger dépendante du temps et l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

L'équation de Schrödinger dépendante du temps est représentée par ;

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle \dots \quad (\text{II.2})$$

L'équation de Schrödinger indépendante du temps sous forme comprimée peut être exprimée comme suit :

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \dots \dots \quad (\text{II.2})$$

$\hat{H}$  = Opérateur hamiltonien

E = valeur propre de l'énergie

### II.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Appelée Approximation de Born-Oppenheimer, est basée sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons. Le mouvement des noyaux est par conséquent beaucoup plus lent que celui des électrons. Ceci signifie que les électrons répondent pratiquement instantanément à un mouvement des ions. Pour les électrons, les ions peuvent donc être considérés comme fixes. Les ions, qui ne peuvent pas suivre le mouvement des électrons, voient ces derniers comme un potentiel électronique moyen. L'approximation de Born-Oppenheimer consiste à supposer que le hamiltonien de cristal est la somme de trois termes :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{\text{ion}} + \mathbf{H}_{\text{e}} + \mathbf{H}_{\text{e-ion}} \dots \dots (\text{II.3})$$

$H_{\text{ion}}$  = est la partie du Hamiltonien qui décrit le mouvement des ions

$H_{\text{e}}$  = est la partie du Hamiltonien associée aux électrons

$H_{\text{e-ion}}$  = décrit le changement d'énergie des électrons lorsque les ions se déplacent d'une distance.

# Chapitre II Théorie de la Fonctionnelle de la densité

## II.4 Approximations Hartree et Hartree-Fock

Fock a amélioré la méthode de Hartree en utilisant des "fonctions d'onde antisymétrisées" appropriées (appelées méthode Hartree-Fock) au lieu des simples fonctions d'onde à un électron. Le déterminant de Slater généralisé pour un atome multi-électronique avec N électrons est alors le suivant[1]

$$(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(r_1) & \dots & \varphi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(r_N) & \dots & \varphi_N(r_N) \end{bmatrix} \dots \text{(II.4)}$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$  la constante de normalisation.

Il est à noter que les méthodes précédentes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules mais, elles sont moins précises pour les solides.

## II.5 Théorème de Hohenberg-Kohn-Sham

Récemment, une extension de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour traiter de la supraconductivité a fait l'objet d'une grande attention, principalement parce qu'elle fournit un autre schéma pour les calculs de  $T_c$  selon les premiers principes sans recourir au  $\mu^*$ . Nous en ferons un très bref rappel dans cette section.

Le théorème de base de la DFT stipule que toute la physique d'un système électronique en interaction est déterminée de manière unique, une fois que sa densité électronique dans l'état fondamental  $n(r)$  est spécifiée. Ce théorème de Hohenberg-Kohn (Hohenberg et Kohn, 1964) implique que chaque quantité physique, y compris l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$ , peut être considérée comme une fonction unique de  $n(r)$ . La densité  $n(r)$  elle-même peut être déterminée en résolvant la densité électronique de l'état fondamental du système de référence sans interaction correspondant qui est stipulée en termes d'équation de Kohn-Sham (KS) (Kohn et Sham, 1965). La quantité centrale de l'équation KS est le potentiel de corrélation d'échange  $V_{xc}(r)$ , qui est défini comme la dérivée fonctionnelle de  $E_{xc}[n(r)]$  par rapport à  $n(r)$ , à savoir,  $V_{xc}(r) = \delta E_{xc}[n]/\delta n(r)$ . Il faut noter que  $V_{xc}(r)$  ainsi que chaque fonction d'onde monoélectronique au ième niveau avec sa valeur propre d'énergie  $\epsilon_i$  dans l'équation KS n'ont aucune pertinence physique ; ils sont simplement introduits pour des raisons de commodité mathématique afin d'obtenir le  $n(r)$  exact en connectant le système de référence sans interaction avec le système réel à plusieurs électrons.

## **Chapitre II Théorie de la Fonctionnelle de la densité**

Le théorème de Hohenberg-Kohn peut également être appliqué à l'état fondamental ordonné, étant entendu que le paramètre d'ordre lui-même est considéré comme une fonction de  $n(\mathbf{r})$ . Cependant, en fournissant une forme fonctionnelle approximative pour  $F_{xc}[n]$ , il serait plus pratique de traiter le paramètre d'ordre comme une variable indépendante supplémentaire. Par exemple, en considérant le système avec un certain ordre magnétique, nous employons généralement le schéma dépendant du spin dans lequel la variable fondamentale n'est pas  $n(\mathbf{r})$  mais la densité décomposée en spin  $n\sigma(\mathbf{r})$ , ce qui conduit à la fonction d'énergie d'échange-corrélation polarisée en spin  $F_{xc}[n\sigma]$ , sur laquelle l'équation KS dépendant du spin est formulée.

### **II.5.a Théorème 1 (Théorème I de Hohenberg-Kohn)**

Soit  $n_g(\mathbf{r})$  la densité de l'état fondamental, éventuellement dégénéré, pour un système à  $N$  électrons. Alors  $n_g(\mathbf{r})$  détermine non seulement le nombre d'électrons

$$N = \int d^3 r n_g \dots\dots (II.5.a)$$

mais aussi le potentiel externe  $v(\mathbf{r})$  et donc le hamiltonien  $\hat{H}$  et donc tout ce qui concerne ce système (par exemple, les fonctions d'onde de l'état fondamental et de l'état excité).

### **II.5.b Théorème de Hohenberg-Kohn II : Principe variationnel de la densité :**

Il existe une fonctionnelle universelle de la densité,  $F[n]$ , telle que pour toute densité  $N$ -représentable (c'est-à-dire toute densité qui provient d'une certaine fonction d'onde pour un système à  $N$ -électrons)  $n(\mathbf{r})$ , qui donne un nombre donné d'électrons  $N$ , la fonctionnelle d'énergie est :

$$E_v[n] = F[n] + \int d^3 r n v r dr \dots\dots (II.5.b)$$

L'égalité est respectée lorsque la densité  $n(\mathbf{r})$  est la densité, éventuellement dégénérée, de l'état fondamental pour le potentiel externe  $v(\mathbf{r})$ .

### **II.6 L'équation de Kohn-Sham**

Il existe plusieurs méthodes pour résoudre l'équation de Kohn-Sham[2], (Kresse et Hafner 1993), dont celle qui a été utilisée pour calculer la plupart des données citées ici, la méthode dite de l'orbitale linéaire plein potentiel muffin-tin (FP-LMTO) (Wills et al. 2000) (bien que des données théoriques obtenues par d'autres méthodes soient également données). En principe, toutes les méthodes théoriques qui ne diffèrent que par le choix des fonctions de base devraient donner le même résultat, et il a été démontré que c'est effectivement le cas

## Chapitre II Théorie de la Fonctionnelle de la densité

(voir par exemple Nordström et al. 2001). Donnons, à titre d'exemple de la mise en œuvre pratique des calculs DFT, quelques détails de la méthode FP-LMTO. Tout d'abord, on suppose, dans un matériau en vrac, que le potentiel qui entre dans l'équation de Kohn-Sham est périodique, c'est-à-dire que  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})=V_{\text{eff}}(\mathbf{r}+\mathbf{R})$ , où  $\mathbf{R}$  est un vecteur de translation (un vecteur de réseau de Bravais) du solide. Cette condition limite périodique conduit au théorème de Bloch (Ashcroft et Mermin 1981), qui stipule qu'en tant qu'effet de la périodicité du matériau massif, la fonction d'onde à un électron doit obéir à la condition suivante.

$$\Psi_{i,k}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{K}\mathbf{R}}\Psi_{i,k}(\mathbf{R})\dots\dots(\text{II.6.a})$$

Pour obtenir les équations KS, nous utilisons le principe de variation et le second théorème de Hohenberg-Kohn. Nous supposons que la densité électronique du système de référence est la même que celle du système réel. Ainsi, la densité électronique est donnée par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i^{ks}(\mathbf{r})|^2 \dots\dots(\text{II.6.b})$$

où les valeurs  $\psi_i^{ks}$  sont les orbitales spatiales KS.

En substituant l'équation ( II.6.a ) pour les orbitales dans l'équation ( II.6.b ) et en faisant varier  $E_0$  par rapport à  $\psi_i^{ks}$ , nous pouvons obtenir les équations KS :

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\text{nuclei } A} \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{r_{12}} + v_{xe}(\mathbf{r}) \right] \psi_i^{ks} = \epsilon_i^{ks} \psi_i^{ks} \dots\dots(\text{II.6.c})$$

Où  $v_{xe}(\mathbf{r})$  est le potentiel d'échange-corrélation, qui est désigné ici au hasard pour l'électron n° 1, puisque les équations KS sont un ensemble d'équations à un électron avec l'indice  $i$  allant de 1 à  $n$ .

### II.7 Code VASP :

Le Vienna Ab initio Simulation Package, plus connu sous le nom de VASP, est un progiciel permettant d'effectuer des calculs de mécanique quantique ab initio en utilisant soit les pseudo potentiels de Vanderbilt, soit la méthode des ondes augmentées du projecteur, et un ensemble de bases d'ondes planes[3]. La méthodologie de base est la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), mais le code permet également l'utilisation de corrections post-DFT telles que les fonctions hybrides mélangeant DFT et échange Hartree-Fock (par exemple HSE,[4] PBE0[5] ou B3LYP[6]), la théorie de perturbation à plusieurs corps (la méthode GW) et les corrélations électroniques dynamiques dans l'approximation de phase aléatoire.

## Chapitre II Théorie de la Fonctionnelle de la densité

À l'origine, VASP était basé sur un code écrit par Mike Payne (alors au MIT), qui était également à la base de CASTEP [7], puis a été apporté à l'Université de Vienne, en Autriche, en juillet 1989 par Jürgen Hafner. Le programme principal a été écrit par Jürgen Furthmüller, qui a rejoint le groupe de l'Institut für Materialphysik en janvier 1993, et Georg Kresse. VASP est actuellement développé par Georg Kresse ; les ajouts récents comprennent l'extension des méthodes fréquemment utilisées en chimie quantique moléculaire (comme MP2) aux systèmes périodiques. VASP est actuellement utilisé par plus de 1400 groupes de recherche dans les milieux universitaires et industriels du monde entier sur la base d'accords de licence de logiciel avec l'Université de Vienne.

### II.8 Approximations pour l'interaction échange-corrélation :

L'approximation de la densité locale (LDA) est l'une des premières et des plus standardisées pour l'interaction échange-corrélation. standard pour l'interaction échange-corrélation. Elle suppose que l'énergie d'échange-corrélation du système est égale à celle d'un gaz d'électrons homogène de densité  $n(r)$  . la densité  $n(r)$  . L'expression exacte de l'énergie d'échange-corrélation d'un tel gaz d'électrons homogène est connue :

$$E_{xc} [n] = \int n(r) \epsilon_{xc}^{hom} [n(r)] dr \dots \dots (II.8.a)$$

où  $\epsilon_{xc}^{hom}$  est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz électronique homogène de densité  $n$  . homogène de densité  $n$  .  $\epsilon_{xc}^{hom}$  peut être exprimée sous différentes formes analytiques paramétrées, parmi lesquelles on trouve celles de Hedin-Lundqvist [8], Barth-Hedin [16], Vosko-Wilk-Nusair [9], Ceperley-Alder [10], Perdew-Zunger [11], etc. L'approximation (LDA) est, en principe, adéquate pour les systèmes dont la densité électronique varie peu dans l'espace, mais elle s'est révélée bonne pour une plus grande variété de matériaux. Elle échoue cependant de manière significative dans la description de nombreuses propriétés des composés d et f. Les énergies de liaison sont en particulier surestimées [12].

L'approximation du gradient généralisé (GGA) est une approximation plus développée de l'interaction échange-corrélation, qui consiste à prendre en compte le caractère non uniforme de la densité électronique en remplaçant  $\epsilon_{xc}^{hom}$  par une fonction semi-locale de la densité électronique et de l'amplitude de sa courbe de corrélation. densité électronique et de l'amplitude de son gradient :

$$E_{xc} [n] = \int n(r), |\nabla n(r)| dr \dots \dots (II.8.b)$$

## **Chapitre II Théorie de la Fonctionnelle de la densité**

où  $f$  est une fonction analytique qui peut également être paramétrée de diverses manières. Les plus connues sont les paramétrages de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [13] et de Perdew-Wang [14]. les plus courantes. Pour la plupart des matériaux, l'AGG améliore le dépassement de la LDA. Cependant, on sait que les approximations GGA et LDA sous-estiment la bande interdite des semi-conducteurs d'environ 30 à 80 %. et qu'elles décrivent de manière inexacte la structure de bande des matériaux fortement corrélés. GGA prédisent un comportement métallique. L'échec de la DFT standard (LDA et GGA) est généralement attribué à l'utilisation d'un modèle local.

L'échec de la DFT standard (LDA et GGA) est généralement attribué à l'utilisation d'un potentiel local pour traiter l'échange ou au traitement inadéquat de la corrélation électronique à plusieurs corps.

traitement inadéquat des corrélations électroniques à corps multiples.

Et Les approximations de gradient généralisées (AGG) pour l'énergie d'échange-corrélation améliorent la description de la densité de spin locale (LSD) des atomes, des molécules et des solides.

### **II.9 La méthode d'onde plane augmentée linéaire (LAPW)**

Andersen (1975) a récemment introduit une méthode d'onde plane augmentée linéaire (LAPW) pour le calcul de la structure électronique, qui s'est avérée rapide sur le plan informatique. Une formulation plus générale d'une méthode LAPW est présentée ici. Elle utilise un nombre de fonctions propres de l'équation de Schrodinger radiale dont on peut disposer librement. Ces fonctions propres peuvent être sélectionnées de manière auto consistante. La présente formulation donne également lieu à une méthode rapide sur le plan informatique. Il est démontré que le LAPW d'Andersen est obtenu dans une limite spéciale à partir de cette formulation. Des calculs d'essai auto-consistants pour le cuivre montrent que la méthode actuelle est remarquablement précise. Comme application, des calculs scalaires-relativistes auto-consistants sont présentés pour la structure de bande du lanthane FCC.

# Chapitre II Théorie de la Fonctionnelle de la densité

## II.10 Références

- [1] J.C. Slater. A simplification of the Hartree-Fock method. *Phys. Rev.*, 81(3):385-390, 1951.
- [2] Andersen 1975, Li et al. 1990
- [3]. Georg, Kresse (March 31, 2010). "VASP Group, Theoretical Physics Departments, Vienna". Retrieved February 21, 2011.
- [4]. Heyd, Jochen; Scuseria, Gustavo E.; Ernzerhof, Matthias (2003-05-08). "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential". *The Journal of Chemical Physics*. 118 (18): 8207–8215. doi:10.1063/1.1564060. ISSN 0021-9606.
- [5]. Perdew, John P.; Ernzerhof, Matthias; Burke, Kieron (1996-12-08). "Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations". *The Journal of Chemical Physics*. 105 (22): 9982–9985. doi:10.1063/1.472933. ISSN 0021-9606.
- [6]. Kim, K.; Jordan, K. D. (October 1994). "Comparison of Density Functional and MP2 Calculations on the Water Monomer and Dimer". *The Journal of Physical Chemistry*. 98 (40): 10089–10094. doi:10.1021/j100091a024. ISSN 0022-3654.
- [7]. Martijn Marsman (October 14, 2011). "History of VASP". Retrieved April 30, 2012.
- [8] Hedin, L., B.I. Lundqvist (1971), *Journal of Physics C*, 4, 2064.
- [9] von Barth, U., L. Hedin (1972), *Journal of Physics C: Solid State Physics* 5, 1629.
- [10] Vosko, S.H., L. Wilk, M. Nusair (1980), *Can. Journal of Physics*, 58, 1200.
- [11] Ceperley, D.M., B.J. Alder (1980), *Physical Review Letter*, 45, 566.
- [12] Koch, W., M.C. Holthausen (2001), *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2nd edition, Wiley VCH Verlag GmbH
- [13] Perdew, J.P., K. Burke, M. Ernzerhof (1996), *Physical Review Letter*, 77, 3865.
- [14] Perdew, J.P., Y. Wang (1992), *Physical Review B*, 45, 13244.

## *Chapitre III*

# *Résultats Et Discussions*



**III.1 Structure cristalline:**

Bien que de nombreux alliages Heusler à base de  $\text{Cr}_2$  ont été étudiés de manière intensive, le  $\text{Mn}_2\text{CrAl}$  n'a été que très peu étudié en détail jusqu'à présent. Par conséquent, il est donc nécessaire d'étudier les structures électroniques et les propriétés magnétiques du  $\text{Cr}_2\text{MnAl}$  pour ses applications futures. Dans ce travail, nous avons étudié la structure cristalline, les propriétés électroniques et magnétiques de  $\text{Mn}_2\text{CrAl}$ .

en utilisant la méthode du premier principe et en utilisant l'approximation pseudo-potentiel. En outre, nous avons également calculé les propriétés élastiques et analysé l'origine de la bande interdite du  $\text{Cr}_2\text{MnAl}$ .

Dans ce chapitre, nous parlerons des propriétés structurales électroniques, magnétiques et mécaniques des composés Heusler-complet contenant les éléments Mn, Cr, Al, Bi.

Afin d'obtenir l'état fondamental, nous étudions d'abord la propriété structurelle en utilisant la méthode DFT pseudo-potentiel.

Les propriétés de l'état fondamental dans le  $\text{Mn}_2\text{CrAl}$  : l'atome de Mn possède plus d'électrons de valence 3d que l'atome de Cr. le  $\text{Mn}_2\text{CrAl}$  aura tendance à se cristalliser dans une structure de type  $\text{Cu}_2\text{HgTi}$ . en considérant la forme quaternaire  $\text{X}_2\text{YZ}_{1-x}\text{Z}'_x$  nous avons X :Mn et Y : Cr et  $Z_A$  :Al et  $Z_B$  :Bi.

La représentation schématique de la structure de type  $\text{Mn}_2\text{CrAl}$  avec  $\text{Mn}_2\text{CrBi}$  et les composés de dopage est présentée dans la Fig.III 1.

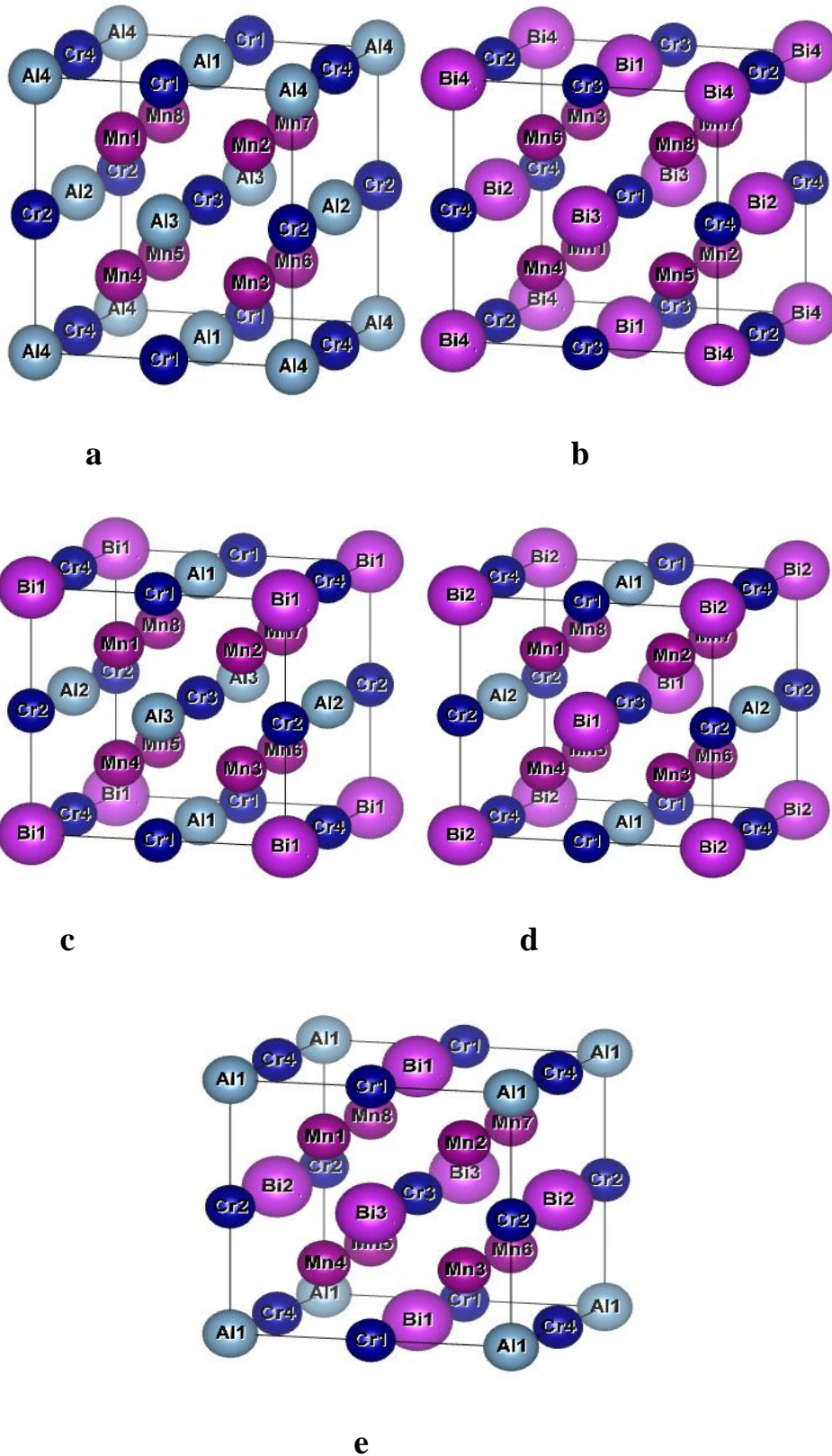


Figure III.1 : Représentation schématique des structures a( $\text{Mn}_2\text{CrAl}$ ) et b( $\text{Mn}_2\text{CrBi}$ )  
 c( $\text{Mn}_2\text{CrAl}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}$ ) et d( $\text{Mn}_2\text{CrAl}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$ )et e( $\text{Mn}_2\text{CrAl}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}$ )

**III.2 Détails de calcul :**

Les calculs ont été effectués à l'aide du code Vasp [1, 2] basé sur la DFT [3, 4] en utilisant la méthode d'approximation tels que de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).qui sont plus performants par rapport aux pseudo-potentiel ultra-doux [5] dans l'étude des systèmes.

Dans notre travail nous avons commencé par optimiser le nombre de points spéciaux « k » pour le maillage de la première zone de Brillouin (13x13x13) et l'énergie de coupure minimisant le nombre de bases d'ondes planes de (520) sont suffisantes pour assurer la convergence vers 1 MeV pour les alliages étudiés.

L'optimisation structurale sur les alliages 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, l'état ferromagnétique (FM) et l'état paramagnétique (PM).

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 [6] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} \frac{B'_0}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 \cdot V_0}{B'_0 - 1} \dots\dots\dots(III.2)$$

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.

### III.3 Les positions atomiques des matériaux :

Les positions des atomes de Mn entrent dans les sites tétraédriques, les atomes de Cr entrent dans le centre de maille et les sites octaédrique et Al , Bi entrent dans les sommet et les faces de maille (voir Tableau III.3.a).

Position	8X(1/4,1/4,1/4)	4Y(1/2,1/2,1/2)(0,0,0.5)	4Z ,Z'(0,0,0)(0.5,0.5,0)
<b>Mn<sub>2</sub>CrAl</b>	Mn	Cr	Al,Bi
<b>Mn<sub>2</sub>CrAl<sub>0.75</sub>Bi<sub>0.25</sub></b>	Mn	Cr	Al,Bi
<b>Mn<sub>2</sub>CrAl<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub></b>	Mn	Cr	Al,Bi
<b>Mn<sub>2</sub>CrAl<sub>0.25</sub>Bi<sub>0.75</sub></b>	Mn	Cr	Al,Bi
<b>Mn<sub>2</sub>CrBi</b>	Mn	Cr	Al,Bi

**Tableau III.3.a** : les positions atomique des différents matériaux.

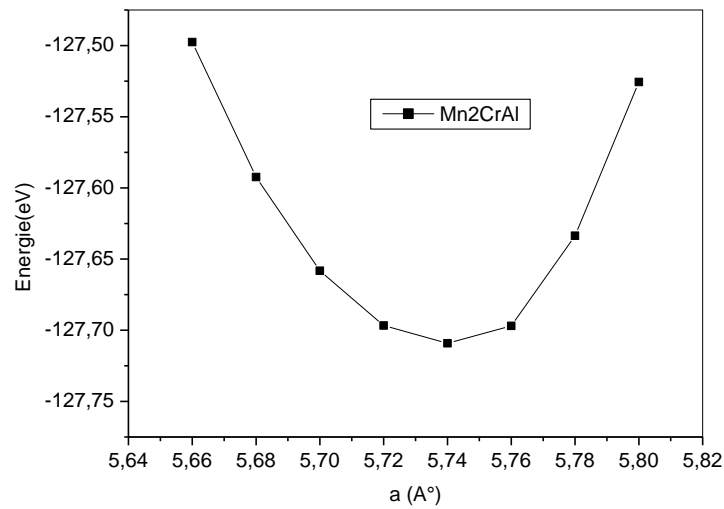
Le tableau suivant présent les paramètres de maille des matériaux a l'état (FM) :

Composé	Approximations	a(A°)	V <sub>0</sub> (A° <sup>3</sup> )
<b>Mn<sub>2</sub>CrAl</b>	<b>PBE</b>	<b>5.74</b>	<b>189.11</b>
<b>Mn<sub>2</sub>CrAl<sub>0.75</sub>Bi<sub>0.25</sub></b>	<b>PBE</b>	<b>5.85</b>	<b>200.2</b>
<b>Mn<sub>2</sub>CrAl<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub></b>	<b>PBE</b>	<b>5.90</b>	<b>205.4</b>
<b>Mn<sub>2</sub>CrAl<sub>0.25</sub>Bi<sub>0.75</sub></b>	<b>PBE</b>	<b>6.07</b>	<b>223.64</b>
<b>Mn<sub>2</sub>CrBi</b>	<b>PBE</b>	<b>6.14</b>	<b>231.5</b>

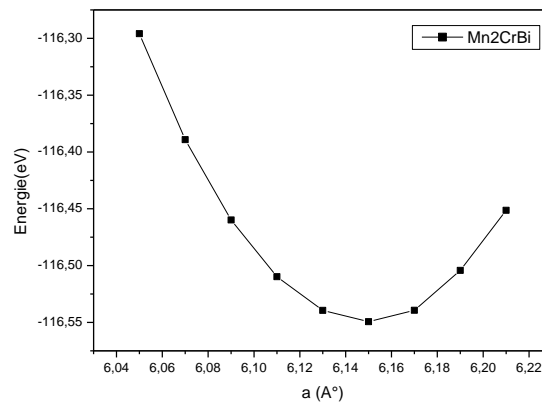
**Tableau III.3.b** Paramètre de maille a, volume V des différents matériaux étudiés.

Le tableau III.1 présente les approximations de chaque matériau en général [PBE] et les états que nous avons par l'expérience. Et nous avons calculé paramètre de maille **a<sub>0</sub>** et en remarque le paramètre de maille augmente de Mn<sub>2</sub>CrAl vers Mn<sub>2</sub>CrBi à travers dopage. Donc les semi conducteur comme Al et Bi ont un effet direct sur le paramètre de maille de l'alliage.

## III.4 Variation de l'énergie en fonction du volume :



**Figure III.4 a.** variation de l'énergie en fonction du paramètre de maille a du composé  $Mn_2CrAl$ .



**Figure III.4.b** La variation de l'énergie en fonction du paramètre de maille a du composé  $Mn_2CrBi$ .

Nous avons dans les figures (III.4.a) et (III.4.b) la variation de l'énergie en fonction du paramètre de maille a l'état ferromagnétique de  $Mn_2CrAl$  et  $Mn_2CrBi$  respectivement.

## III.5 La densité d'états (DOS) :

La densité d'états (DOS) est essentiellement le nombre d'états différents à un niveau d'énergie particulier que les électrons sont autorisés à occuper, c'est-à-dire le nombre d'états électroniques par unité de volume et par unité d'énergie. Les calculs de DOS permettent de déterminer la distribution générale des états en fonction de l'énergie et peuvent également déterminer l'espacement entre les bandes d'énergie dans les semi-conducteurs.

En remarque que les DOS totale des matériaux  $Mn_2CrAl$  et  $Mn_2CrBi$  et  $Mn_2CrAl_{0.25}Bi_{0.75}$  se ressemblent avec les DOS de Mn.

La densité d'état totale c'est presque la même densité d'état de Mn (vert). Les états d du Mn consister par trois pics, l'effet d'hybridation est fort pour les états d du Mn et on peut bien voir cet effet par la présence d'un grand pic au niveau de Fermi de sorte que l'on peut supposer que la DOS au niveau de Fermi est essentiellement liée à l'atome de Mn L'énergie des états p est fortement dépendante de l'atome Z dans les cinq alliages. L'atome Z fournit les états s et p. donc l'hybridation entre les états p avec des énergies différentes et les états d influent sur la formation d'énergie de gap dans la bande des spins majoritaire. Un gap est formé au-dessus du niveau de Fermi pour  $Mn_2CrAl$ . Et pour  $Mn_2CrBi$  et  $Mn_2CrAl_{0.25}Bi_{0.75}$  Un gap est formé au dessous du niveau de Fermi.

Dans la densité totale des matériaux  $Mn_2CrAl_{0.75}Bi_{0.25}$  et  $Mn_2CrAl_{0.5}Bi_{0.5}$  en remarque que le moment magnétique de spin up de spin down sont également. Et dans le niveau de fermi ne trouve pas un gap. Donc si dernier si antiferromagnétique.

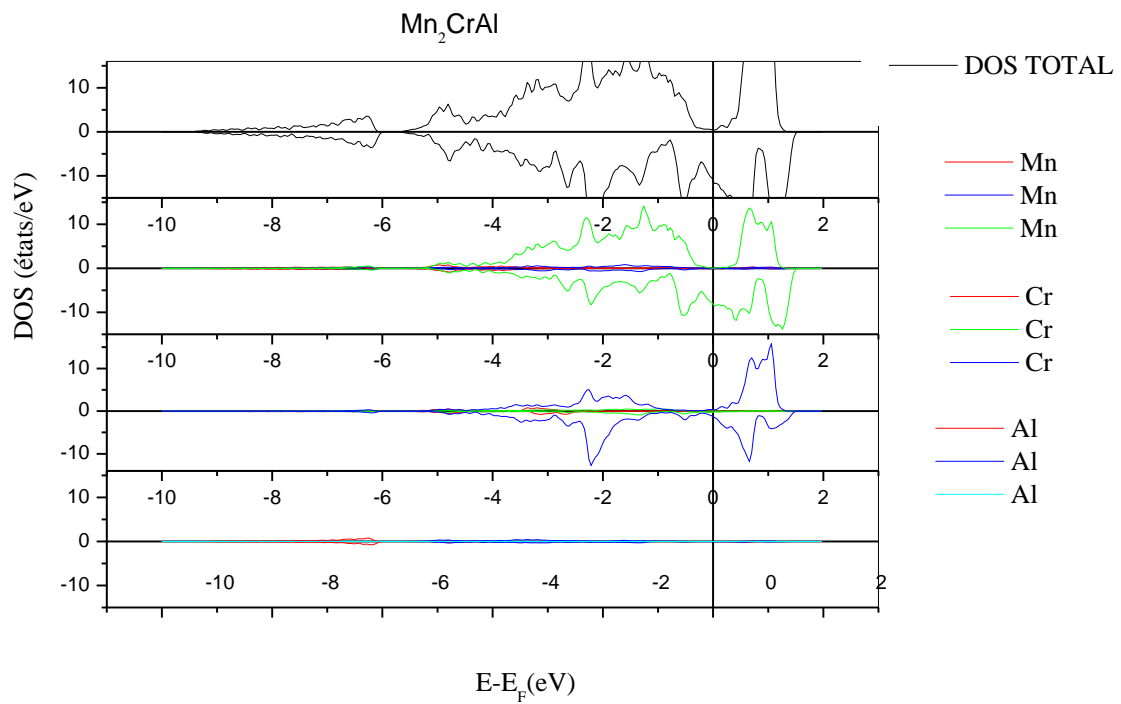


Figure III.5.a : Densités d'états totales et partielles du composé  $Mn_2CrAl$ .

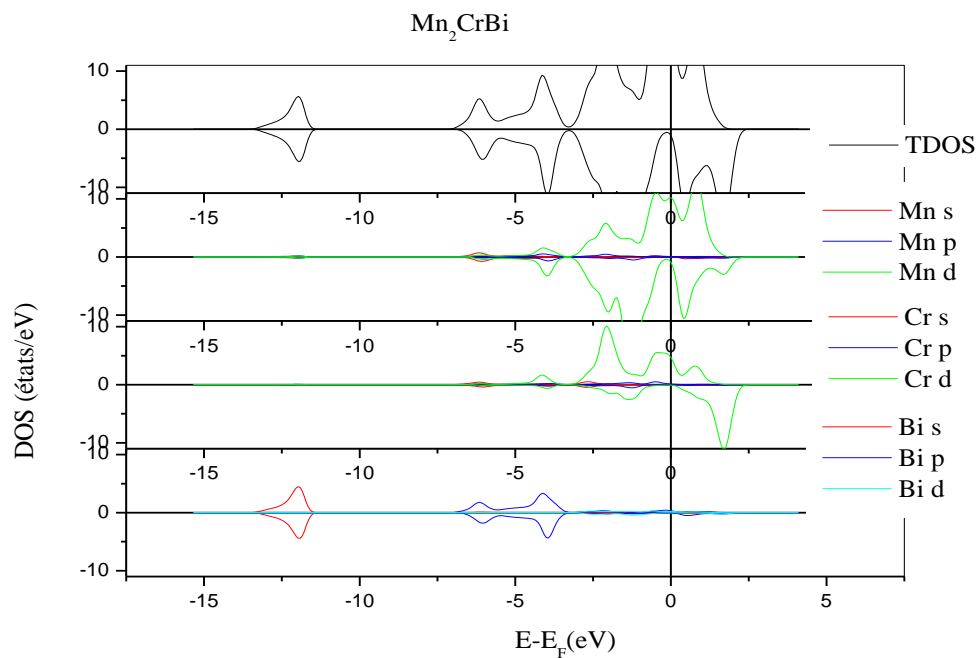


Figure III.5.b : Densités d'états totales et partielles du composé  $Mn_2CrBi$ .

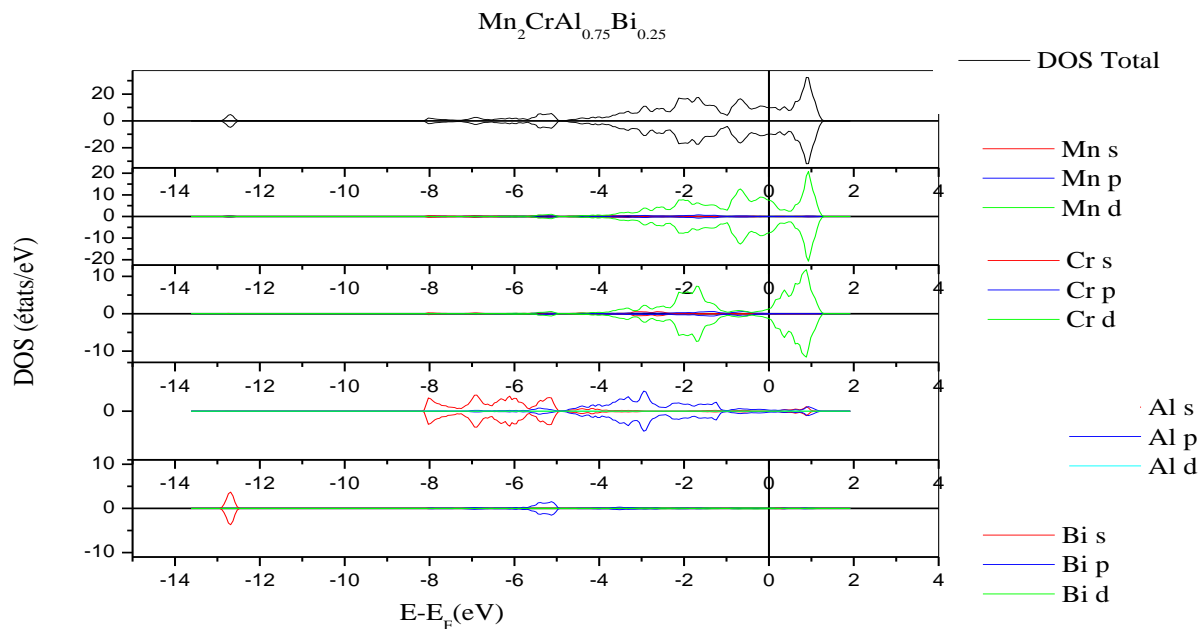


Figure III.5.c : Densités d'états totales et partielles du composé  $Mn_2CrAl_{0.75}Bi_{0.25}$ .

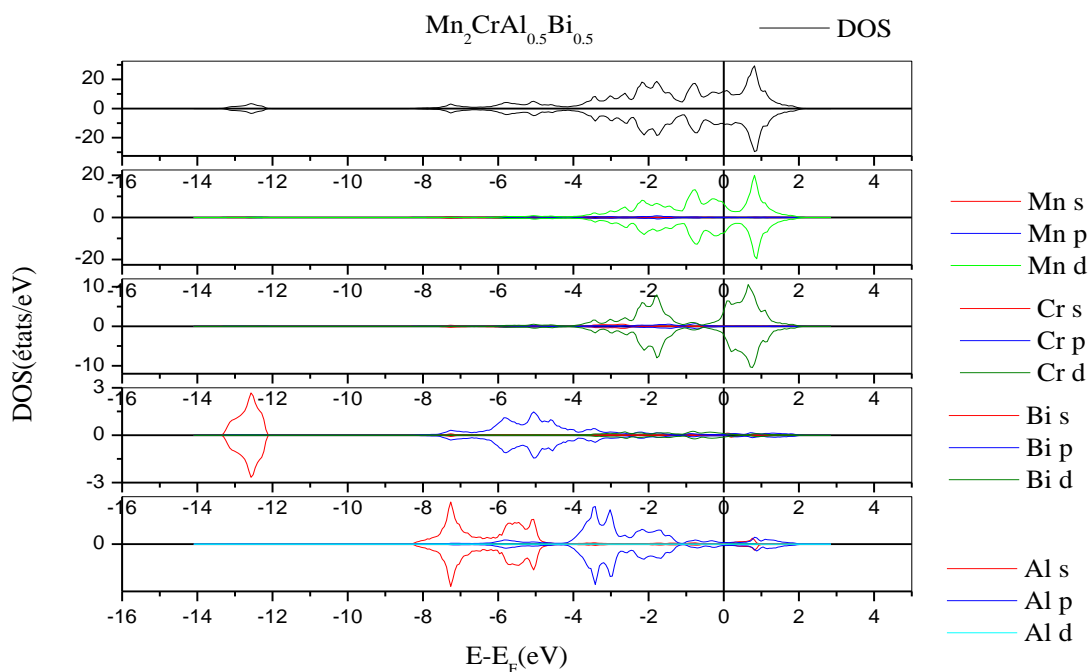


Figure III.5.d Densités d'états totales et partielles du composé  $Mn_2CrAl_{0.5}Bi_{0.5}$ .



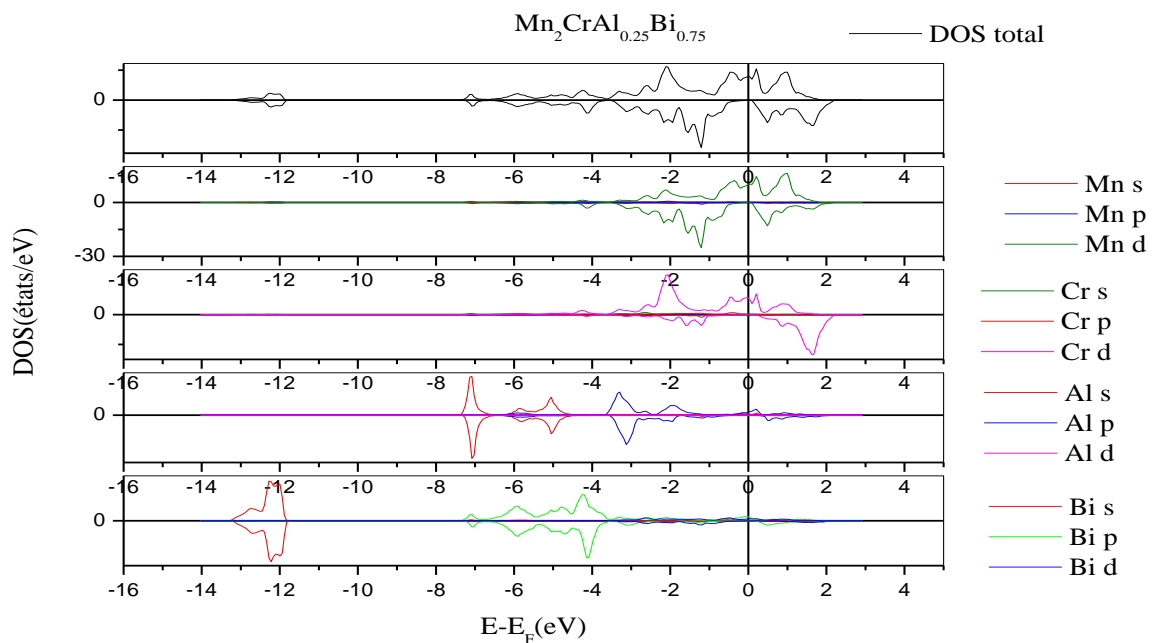


Figure III.5.e Densités d'états totales et partielles du composé  $Mn_2CrAl_{0.25}Bi_{0.75}$ .

### III.6 Structure de bande :

Dans cette section, la structure électronique du  $Mn_2CrAl$  de type  $Cu_2HgTi$  sont calculées et discutées en détail.

Les structures de bande de  $Mn_2CrAl$  pour les canaux spin-up et spin-down à l'état d'équilibre sont illustrées dans les figure (III.6.a et III.6.b) respectivement. Il est évident que les bandes de valence croisent avec les bandes de conduction dans la structure de bande de spin down, et passe par le niveau de Fermi.

Ainsi, le canal de spin down présente un caractère métallique différent du canal de spin up .

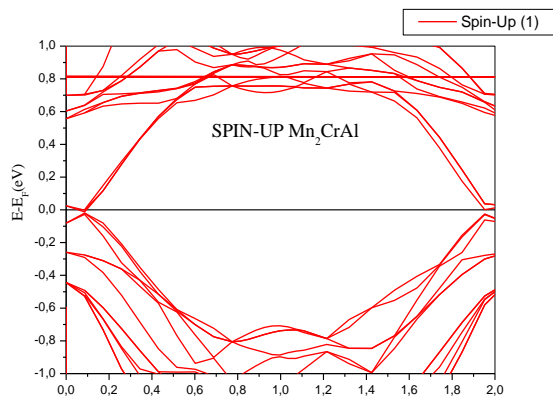
Une bande interdite autour du niveau de Fermi est clairement observée dans la structure de bande de spin-up.

Donc le matériau  $Mn_2CrAl$  présente un caractère semi métallique.

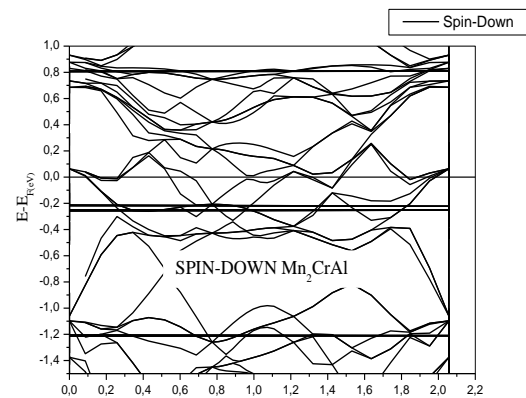
Les structures de bande de  $Mn_2CrAl_{0.75}Bi_{0.25}$  et de  $Mn_2CrAl_{0.5}Bi_{0.5}$  pour les canaux spin-up et spin-down à l'état d'équilibre sont illustrées dans les Figures (III.6.e et f)et (III.6.g et h) respectivement. Ces deux formes ont un contenu similaire, les bandes de conduction et les bandes de valence passe par que le niveau de Fermi. Donc les matériaux  $Mn_2CrAl_{0.75}Bi_{0.25}$  et de  $Mn_2CrAl_{0.5}Bi_{0.5}$  présente un caractère métallique.

Les structures de bande de  $Mn_2CrAl_{0.25}Bi_{0.75}$  et de  $Mn_2CrBi$  pour les canaux spin-up et spin-down (voir Figure (III.6.c et d) (III.6.j et i)). Notons que ce qui s'est passé en spin-up et spin-down de  $Mn_2CrAl_{0.25}Bi_{0.75}$  et de  $Mn_2CrBi$  est le contraire de ce qui s'est passé en spi-up et spin-down de  $Mn_2CrAl$  De sorte que le spin-down une bande interdite semi-conducteur autour du niveau de Fermi est clairement observée dans le spin-down. Et en spin-up on observe des croisements passe par que le niveau de Fermi.

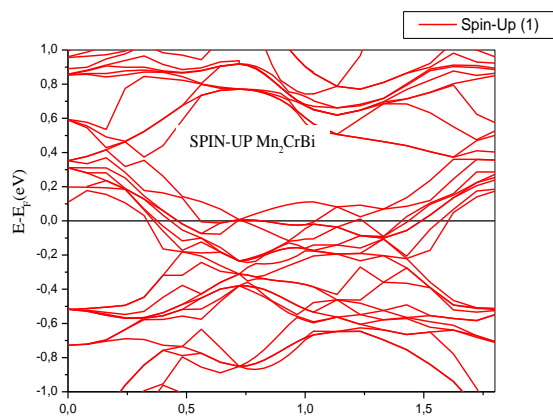
danc les matériaux  $Mn_2CrAl_{0.25}Bi_{0.75}$  et de  $Mn_2CrBi$  présente un caractère semi métallique.



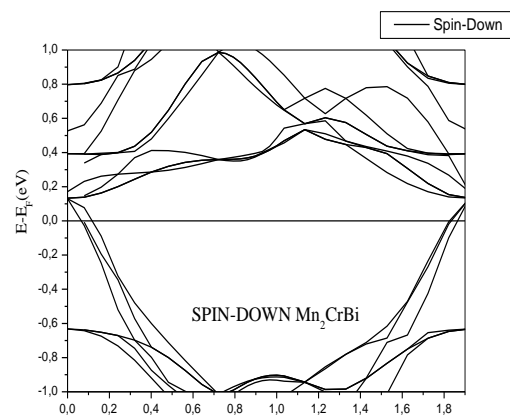
a



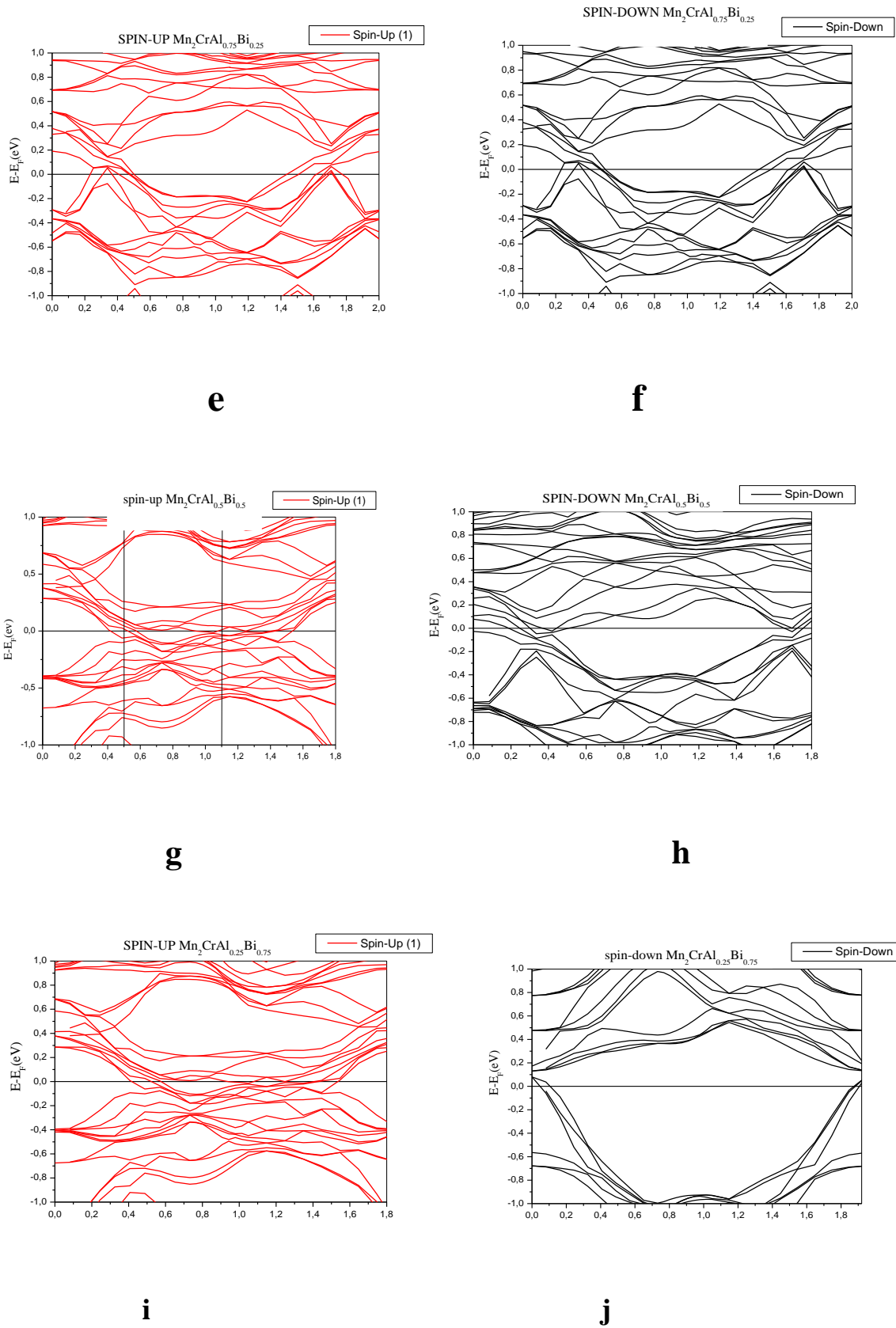
b



c



d



**Figure III.6 :** les Structures de bande électronique UP et DOWN des composés

**III.7 Etude des Propriétés magnétiques des composés  $Mn_2CrAl_{1-x}Bi_x$  :**

Composé	Approximations	$M_{Mn}$ ( $\mu B$ )	$M_{Cr}$ ( $\mu B$ )	$M_{Al}$ ( $\mu B$ )	$M_{Bi}$ ( $\mu B$ )	$M_{TOT}$ ( $\mu B$ )	$M_{tot}$ ( $\mu B/f.u$ )
<b><math>Mn_2CrAl</math></b>	<b>PBE</b>	1.067	-1.119	-0.007		4.029	1.007
<b><math>Mn_2CrAl_{0.75}Bi_{0.25}</math></b>	<b>PBE</b>	0.006	-0.005	0.000	0.000	0.02	0.005
<b><math>Mn_2CrAl_{0.5}Bi_{0.5}</math></b>	<b>PBE</b>	0.061	0.047	-0.002	-0.001	0.759	0.18
<b><math>Mn_2CrAl_{0.25}Bi_{0.75}</math></b>	<b>PBE</b>	-1.1	2.703	0.054	0.008	1.730	0.43
<b><math>Mn_2CrBi</math></b>	<b>PBE</b>	-0.877	2..635		0.048	3.713	0.928

**Tableau III.7 :** Les moments magnétiques totales est partielles de  $Mn_2CrAlBi$

Nous avons également calculé le moment magnétique total et les moments magnétiques atomiques des matériaux. la règle de Slater-Pauling (SP) a été prouvée un outil directement puissant pour relier le moment magnétique total  $M_t$  et le nombre total d'électrons de valence  $Z_t$  pour les demi-métaux. Dans le cas des alliages semi-métalliques dans le cas des alliages semi-métalliques de Heusler,  $M_t$  et  $N_v$  suivent la relation  $M_t = N_v - 18$  [7] pour les alliages semi Heusler tandis que la relation est définie comme  $M_t = N_v - 24$  pour les alliages semi-métalliques de Heusler  $L_{21}$  [8-9].

Les résultats qu'on a trouvé dans le tableau résume que tous les composés ont des différents résultats. Le moment magnétique total par unité de formule de  $Mn_2CrAl$  doit être  $1\mu B/f.u$ . et  $N_v$  si 23 électrons de valence par cellule, Et Le moment magnétique total par unité de formule de  $Mn_2CrBi$  doit être  $0.928 \mu B/f.u$ , et le nombre d'électron de valence 25 .et le moment magnétique total par unité de formule de  $Mn_2CrAl_{0.25}Bi_{0.75}$  doit être  $0.43 \mu B/f.u$  . donc les trois composés sont des matériaux ferrimagnétique.car les trois composé partiels ont des signes différents [  $M_{Mn}(+)$  et  $M_{Cr}(-)$  de  $Mn_2CrAl$  ] et le contraire pour le composé

[ $M_{Mn}(-)$  et  $M_{Cr}(+)$ ]. et le moment magnétique total par unité de formule de  $Mn_2CrAl_{0.75}Bi_{0.25}$  doit être  $0 \mu B/f.u$  et  $N_v$  de cette dernière 24 électrons de valence par cellule, donc le matériau est non magnétique. Et le moment magnétique total par unité de formule de  $Mn_2CrAl_{0.5}Bi_{0.5}$  doit être  $0.18 \mu B/f.u$  et  $N_v$  égale 24 électrons de valence par cellule. Donc le matériau est non magnétique.

### **III.8 Enthalpies de formation :**

L'enthalpie de formation peut être calculée en utilisant la relation suivante:

$$\Delta H_{form} = E_{tot}(X_2YZ) - [2 E_{tot}(X_2) + E_{tot}(Y) + E_{tot}(Z)] \dots \dots (III.8)$$

<b>Composé</b>	$\Delta H_{form}(Ev/atome)$
<b><math>Mn_2CrAl</math></b>	-0.61
<b><math>Mn_2CrAl_{0.75}Bi_{0.25}</math></b>	-0.87
<b><math>Mn_2CrAl_{0.5}Bi_{0.5}</math></b>	-1.941
<b><math>Mn_2CrAl_{0.25}Bi_{0.75}</math></b>	-4.227
<b><math>Mn_2CrBi</math></b>	-5.96

D'après nos calculs on a remarqué que les enthalpies de formation pour les alliages étudiés prennent des valeurs négatives donc ces derniers peuvent exister et on peut dire qu'ils sont énergétiquement stables.

### **III.9 Propriétés Mécaniques :**

Composé	C <sub>11</sub> (GPa)	C <sub>12</sub> (GPa)	C <sub>44</sub> (GPa)	G (GPa)	Y (GPa)	V (GPa)	A (GPa)	B (GPa)	B/G (GPa)
<b>Mn<sub>2</sub>CrAl</b>	326.321	159.517	108.372	97.583	254.297	0.303	1.29	215.2	2.2
<b>Mn<sub>2</sub>CrAl<sub>0.75</sub>Bi<sub>0.25</sub></b>	276.54	148.554	68.839	66.858	179.63	0.343	1.07	191.2	2.85
<b>Mn<sub>2</sub>CrAl<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub></b>	249.39	138.54	48.259	52.495	141.94	0.365	0.8	175.3	3.75
<b>Mn<sub>2</sub>CrAl<sub>0.25</sub>Bi<sub>0.75</sub></b>	223.16	129.54	28.654	34.916	97.676	0.399	0.61	160.7	4.6
<b>Mn<sub>2</sub>CrBi</b>	213.75	124.57	10.041	19.206	55.323	0.440	0.22	154.3	8.03

**Tableau III.9:** Valeurs des constantes élastiques C<sub>ij</sub> (GPa) , modules élastiques (module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), rapport de poisson  $\nu$  et coefficient d’anisotrope A et le module de compressibilité B pour les composés .

Comme on le sait, les constantes élastiques déterminent la réponse du cristal aux forces extérieures. Ils jouent un rôle important dans la description de la nature des forces opérant dans les solides [10] Elles peuvent être utilisées pour prédire les propriétés mécaniques telles que la stabilité structurelle, la fragilité et la ductilité, la dureté, etc. et ainsi de suite. Nous avons présenté les valeurs de calcul relatives dans le tableau III.9. En observant les matériaux du tableau, les valeurs de C<sub>11</sub> est supérieure à les valeurs de C<sub>44</sub> et C<sub>12</sub>.et indique que les matériaux sont plus de résistance à la compression qu'à la déformation par cisaillement.

Les conditions de stabilité mécanique sont exprimés comme C<sub>11</sub> > 0, C<sub>44</sub> > 0, C<sub>11</sub> -C<sub>12</sub> > 0, C<sub>11</sub> +2 C<sub>12</sub> > 0 et C<sub>12</sub> < B < C<sub>11</sub> [11]. C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub> et C<sub>44</sub> des matériaux remplissent toutes les conditions, ce qui indique qu'il est mécaniquement stable.

Une fois que les constantes élastiques ont été dérivées, d'autres propriétés élastiques connexes peuvent être estimées. , le module compressibilité B, le module de cisaillement moyen G de Voigte-Reusse-Hill, le coefficient de Poisson  $\nu$  et le module de Young Y sont exprimés respectivement [12-13] :

$$B = \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{3} \dots\dots\dots(III.9.a)$$

$$G = \frac{(GV + GR)}{2} \dots\dots\dots(III.9.b)$$

$$G_V = \frac{(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})}{5} \dots\dots\dots(III.9.c)$$

$$G_R = \frac{5C_{11}(C_{12} - C_{44})}{[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})]} \dots\dots\dots(III.9.d)$$

$$Y = \frac{9BG}{(3B + G)} \dots\dots\dots(III.9.e)$$

$$V = \frac{(3B - Y)}{6B} \dots\dots\dots(III.9.g)$$

Où  $G_V$  est le module de cisaillement de Voigt et  $G_R$  le module de cisaillement de Reus.

Il est communément admis que le module de compressibilité  $B$  représente la résistance au changement de volume sous l'effet d'une pression appliquée, tandis que le module de cisaillement  $G$  est défini comme la résistance aux déformations plastiques sous l'effet d'une contrainte de cisaillement [14]. On peut voir dans le tableau III.9 les valeurs calculées des  $B$  et  $G$ . la valeur du rapport  $B/G$  c'est un repère , La valeur élevée correspond à une nature ductile, et que la valeur faible correspond à une nature fragile. La valeur limite pour séparer la nature ductile de la nature fragile est approximativement égale à 1,75 ; si  $B/G$  est supérieur à 1,75, le matériau correspond à la ductilité ; sinon, inférieure à 1,75, il correspond à la fragilité [15]. La valeur de  $B/G$  des cinq matériaux est supérieur à la valeur critique 1.75, et elle démontre que les matériaux sont ductiles.

En se référant à la règle de Frantsevich , elle analyse la fragilité ou la ductilité en fonction du coefficient de Poisson  $\nu$  du matériau. Si le coefficient de Poisson  $\nu$  des matériaux sont supérieur à 1/3 peut être considéré comme ductile, ou le coefficient de Poisson  $\nu$  des matériaux sont inférieure à 1/3 peut être considéré comme fragile. les valeurs du coefficient de Poisson des cinq matériaux sont supérieur à 1/3, donc les matériaux sont ductiles. ce qui est cohérent avec la conclusion précédente.

En plus, la pression de Cauchy ( $C_{12} - C_{44}$ ) peut être utilisée pour décrire le comportement fragile ou ductile des matériaux. Si la valeur positive indique un comportement ductile, sinon la valeur négative indique un comportement fragile [16]. En fait, la valeur de la pression de Cauchy des cinq matériaux sont positive. En conclusion, les cinq matériaux sont des alliages ductiles.

Le rapport  $A$  d'anisotropie élastique c'est un indicateur du degré d'anisotropie de la structure solide par rapport au matériau isotrope. Le facteur prend la valeur 1 pour un matériau complètement isotrope, et tout changement par rapport à l'unité 1 indique une anisotropie

[17]. Les facteurs d'anisotropie calculé pour les cinq matériaux sont déferant de 1, ce qui montre que les matériaux n'est pas élastiquement isotrope.

En résumé, ces propriétés calculées peuvent être significatives pour évaluer la conception mécanique des matériaux et être utilisées comme un outil d'aide à la décision. comportements mécaniques des matériaux et être utilisées comme guide général pour le choix des matériaux dans le futur travail expérimental.



**III.10 Références :**

- [1] Kresse, G. Hafner, J. Phys. Rev. B 47 (1993)558.
- [2] Kresse, G. Hafner, J. Phys. Rev. B 49 (1994)14251.
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [4] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [5] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 8412.
- [6] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [7] J. Kübler, Physica B+C 127 (1984) 257–263.
- [8] I. Galanakis, P. Dederichs and N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66 (2002) 174429.
- [9] S. Skaftouros, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu and I. Galanakis, Phys. Rev. B 87 (2013) 024420.
- [10] P. Ravindran, L. Fast, P. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills and O. Eriksson, J. Appl. Phys. 84 (1998) 4891–4904.
- [11] J. Wang, S. Yip, S. Phillpot and D. Wolf, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 4182.
- [12] R. Hill, Proc. Phys. Soc. A 65 (1952) 349..
- [13] A. Reuss, ZAMM-J. Appl. Math. Mech./Z. Angew. Math. Mech. 9 (1929) 49–58.
- [14]. S. Pugh, Philos. Mag. 45 (1954) 823–843.
- [15] I. Frantsevich, F. Voronov, S. Bokuta and I. Frantsevich, Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook (Naukova Dumka, Kiev, 1983), pp. 60–180.
- [16] D. Pettifor, Mater. Sci. Technol. 8 (1992) 345–349.
- [17] V. Tvergaard and J. W. Hutchinson, J. Am. Ceram. Soc. 71 (1988) 157–166.

## 10. 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 les méthodes du premiers principe.

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 et du chrome. Une étude par la méthode des pseudopotentiels 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 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 classer les composés comme des matériaux ductiles.

Plusieurs questions restent ouvertes à l'issue de cette étude. Il serait intéressant de comprendre le rôle des éléments dopant en particulier avec des concentrations plus basses et de constater leurs effets sur les propriétés mécaniques.

## **Résumé :**

Dans ce travail, nous nous intéressons aux deux familles d'alliages Heusler quaternaires à base de Manganèse et à base de Chrome. Ces derniers ont un intérêt particulier à cause de leur température de Curie relativement élevée. Nous avons choisi l'Aluminium [Al] comme matériau dans l'alliage  $Mn_2CrAl$  où nous avons étudié le changement des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et mécaniques du  $Mn_2CrAl$ . Ensuite nous avons remplacé [Al] par [Bi] avec différentes concentrations (25%, 50%, 75% et 100%) pour voir l'effet de ces concentrations sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et mécaniques. Pour cela, nous avons utilisé les méthodes ab initio basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et les méthodes des pseudo-potentiels.

**Mots-clés :** d'alliages Heusler, ab initio, les propriétés électroniques et magnétiques et mécaniques, la méthode pseudo-potentiels.

## **ملخص :**

في هذا العمل ، نحن مهتمون بعائلتين من سبائك هيسلر الرباعية القائمة على المنغنيز والقائمة على الكروم. تعتبر الأخيرة ذات أهمية خاصة بسبب درجة حرارة كوري العالية نسبيًا. اخترنا الألومنيوم [Al] كمادة في سبيكة  $Mn_2CrAl$ . ودرسنا التغير في الخصائص التركيبية الإلكترونية والمغناطيسية لـ  $Mn_2CrAl$ . وقمنا بإدخال [Bi] على [Al] بالتركيزات التالية (25% ، 50% ، 75% و 100%) تؤخذ في الاعتبار إمكانية استخدام مركبات  $Mn_2CrAl_{1-x}Bi_x$  لدراسة مقارنة لخصائصها الإلكترونية والمغناطيسية والميكانيكية. لهذا ، استخدمنا طرق ab initio بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية وطرق الإمكانيات الزائفة.

الكلمات المفتاحية : سبائك هيسلر الرباعية , الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية والميكانيكية , نظرية الكثافة الوظيفية وطرق الإمكانيات الزائفة.

## **Abstract:**

In this work, we are interested in two families of Heusler quaternary alloys based on Manganese and based on Chromium. The latter are of particular interest because of their relatively high Curie temperature. And we chose aluminum [Al] as the material in the  $Mn_2CrAl$  alloy. And studied the change in the electronic and magnetic structural properties of  $Mn_2CrAl$ . And we doped [AL] with [Bi] at the following concentrations (25%, 50 %, 75% and 100%). The possibility of Full Heusler  $Mn_2CrAl_{1-x}Bi_x$  compounds are taken into account to have a comparative study of its electronic and magnetic and mechanical properties. For this, we used ab initio methods based on density functional theory and pseudo-potential methods.

**Keywords:** Full Heusler, ab initio, electronic and magnetic structural properties, pseudo-potential.