

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

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



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



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

## **THESE**

Présentée par

**ZENASNI Hocine**

Pour obtenir le diplôme de  
**DOCTEUR EN PHYSIQUE**

Spécialité : Physique de la matière condensée et Semi-conducteurs

Sur le thème

## **ETUDE THÉORIQUE DES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES, ÉLECTRONIQUES ET STRUCTURALES DES ALLIAGES HEUSLER**

**Soutenue publiquement le / /2013, devant le Jury composé de**

<b>Président</b>	Pr. G.Merad	Professeur	U. Tlemcen
<b>Directeur de Thèse</b>	Dr. H. I. Faraoun	M C A	U. Tlemcen
<b>Examineurs</b>	Pr. H. Aourag	Professeur	U. Tlemcen
	Pr. A. Benzair	Professeur	U. Sidi Bel abbes
	Pr. C. Esling	Professeur	U. Lorraine-France

## **Remerciements**

*Le travail rapporté dans cette thèse est réalisé au sein de la Division Etude et Prédiction des Matériaux (DEPM) affiliée à l'Unité de recherche Matériaux et Energies Renouvelables (URMER) de l'Université de Tlemcen.*

*Je tiens d'abord à remercier Mr. Ghouti MERAD, Professeur à l'université de Tlemcen, pour m'avoir ouvert la porte de la division et pour sa dynamique et précieuse contribution au bon fonctionnement de la division et aussi de m'avoir honoré de présider le jury.*

*Je tiens également à présenter mes remerciements à M. Hafid AOURAG, Professeur à l'université de Tlemcen, M. Claude ESLING, Professeur à l'université de Lorraine et M. Abdennour BENZAIK, Professeur à l'université de Sidi Bel Abbas, pour avoir accepté d'examiner ce travail et de me faire l'honneur de participer au jury. Veuillez trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je voudrais témoigner ma reconnaissance à Mme Houda Imane FARAOUN, Maitre de conférences de Classe A à l'université de Tlemcen, pour m'avoir dirigé et encadré durant mon travail ainsi que pour m'avoir honoré en me proposant ce sujet de thèse. Je la remercie pour sa rigueur scientifique, son exigence, sa disponibilité, ses encouragements, en me faisant partager son expérience et ses connaissances, et aussi pour m'avoir supporté durant ces années. Je désire vous témoigner toute ma gratitude pour la confiance que vous m'avez accordée et je veux vous exprimer mes respects et mon affection. Je souhaite que ce travail soit à la hauteur de vos espérances.*

*Je remercie vivement le Professeur Claude ESLING pour son précieuse aide à travers les multiples discussions scientifiques, pour sa disponibilité, son soutien indéfectible pendant mes moments d'hésitation et d'incertitude. Merci professeur.*

*Un immense merci à tous mes collègues de recherche de la division DEPM et l'Unité URMER qui m'ont fait passer d'agréables et d'inoubliables moments, et ont su créer un environnement dans lequel je me suis senti si à l'aise.*

*Je voue une immense gratitude à toute ma famille pour le soutien qu'elle m'a apporté pendant toutes ces années, en particulier mes très chers parents.*

*Je remercie enfin tous mes amis(es) et tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.*

## *Nomenclature*

---

Abréviations les plus couramment utilisées :

**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<sub>f</sub>** Niveau de Fermi (*Fermi level*)

**VASP** Vienna *ab initio* Simulation Package

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

**PW91** Perdew-Wang 91

**W<sub>ad</sub>** Travail d'adhésion (*Work of adhesion*)

**B** Module de compressibilité (*Bulk modulus*)

**NM** Non-magnétique (*Non-magnetic*)

**FM** Ferrimagnétique (*Ferrimagnetic*)

**ΔH<sub>form</sub>** enthalpies de formation (*Formation enthalpy*)

**ACP** Analyse en composante principale (*Principal component analysis*)

**PLS** Régression des moindres carrés partiels (*Partial Least Squares*)

**Table des matières**

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>I. Généralités sur les alliages Heusler</b>	
I.1- Introduction.....	4
I.2. Nomenclature des alliages Heusler.....	6
I.2.2. Alliage Heusler.....	6
I.2.1. Alliages semi-Heusler.....	6
I.3. Structure cristalline.....	7
I.4. Les semi conducteurs.....	12
I.4.1. Phases Nowotny-Juza.....	14
I.4.2. Composés semi-Heusler.....	16
I.4.3. Composés Heusler.....	20
I.5. Les propriétés structurales et les phénomènes ordre-désordre.....	22
I.5.1. Composés semi-Heusler.....	23
I.5.2. Composés Heusler.....	24
I.6. Le magnétisme et alliages Heusler.....	26
I.6.1. Ferromagnétisme semi-métallique.....	28
I.6.1.1.La règle de Slater-Pauling.....	29
I.6.1.2. La relation entre le désordre et la polarisation de spin.....	35
I.6.2. Les ferrimagnétiques compensés.....	37
I.6.2.1. Composés semi-Heusler.....	38
I.6.2.2. Composés Heusler.....	38
I.7. Les composés Heusler dans les dispositifs pour les applications en spintronique.....	40
<b>II. Aperçu sur le cadre théorique</b>	
II.1. La méthode DFT.....	48
II.1.1. Introduction.....	48
II.1.2.Equation de Schrödinger.....	48
II.1.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	50
II.1.3.1. Principes de base.....	50
II.1.3.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	51
II.1.3.3. Les équations de Kohn et Sham.....	51
II.1.3.4. Formulation de l'échange-corrélation $V_{xc}(r)$ .....	52
II.1.3.5. Fonctionnelles de la densité électronique.....	53
II.1.4. Méthode utilisée.....	55
II.1.4.1. Pseudo-potentiels et ondes planes.....	55
II.1.4.1.1. Théorème de Bloch et ondes planes.....	56
II.1.4.1.2. Intégration de la zone de Brillouin et points k.....	57
II.1.4.1.3. Approximations générales.....	57
II.2. La méthode datamining.....	62
II.2.1. Introduction.....	62
II.2.2. Principe.....	63
II.2.3. Algorithmes.....	64
II.2.3.1. Les méthodes non-supervisées.....	64

## Table des matières

II.2.3.2. Les méthodes supervisées.....	64
II.2.3.3. Les méthodes de réduction de données.....	65
II.2.4. Analyse en composantes principales.....	65
II.2.4.1. Introduction.....	65
II.2.4.2. Principes de l'analyse en composantes principales.....	66
II.2.4.3. Identification du modèle ACP.....	68
II.2.4.4. Détermination de la structure du modèle ACP.....	69
II.2.4.5. Conclusion.....	70
II.2.5. La méthode des moindres carrés partiels (PLS).....	71
II.2.5.1. Introduction – Problématique.....	71
II.2.5.1.1. Présentation.....	71
II.2.5.1.2. Historique.....	72
II.2.5.2. Intérêt de la Régression PLS.....	73
II.2.5.2.1. Défaillances du modèle linéaire.....	73
II.2.5.3. La méthode PLS linéaire.....	74
II.2.5.3.1. Modèle de base.....	74
II.2.5.3.2. La méthode.....	75
II.2.6. Conclusion.....	76
<b>III. Résultats et discussions.....</b>	
III.1. Etude du ferrimagnétisme et semi-métallicité dans les alliages de type $Mn_2TiZ$ .....	80
III.1.1. Introduction.....	80
III.1.2. Energie totale et paramètre de maille.....	82
III.1.3. Moment magnétique et polarisation de spin.....	85
III.1.4. Enthalpie de formation.....	88
III.1.5. Densité d'états électronique.....	89
III.1.6. Structures de bandes.....	92
III.1.7. Effet de distorsion.....	94
III.2. Prédiction de la température de Curie par l'approche du datamining.....	98
III.2.1. Introduction.....	98
III.2.2. Base de données.....	99
III.2.3. Analyse des données.....	101
III.2.3.1. L'analyse en composantes principales.....	101
III.2.3.2. Le modèle PLS (Partial Least Square).....	112
A. Mesures de l'importance de variables.....	113
B. Paramètres et équations du modèle.....	114
C. Les résidus et prédictions.....	114
III.2.4. Prédiction de la température de Curie.....	116
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>121</b>

## *Table des figures*

<b>I.1</b>	Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.....	<b>4</b>
<b>I.2</b>	(a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d) .....	<b>8</b>
<b>I.3</b>	(a) structure de type CsCl, (b) une structure Heusler décalée de (1/4, 1/4, 1/4) par rapport à la cellule standard pour rendre la superstructure de CsCl visible.....	<b>10</b>
<b>I.4</b>	Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn <sub>2</sub> dépendant de la position de l'élément Y .....	<b>11</b>
<b>I.5</b>	Structure Heusler inverse CuHg <sub>2</sub> Ti (a), structure quaternaire LiMgPdSn (b).....	<b>12</b>
<b>I.6</b>	La distribution de densité de charge de Si, et les structures tétraédriques remplies.....	<b>13</b>
<b>I.7</b>	Illustration schématique de l'hybridation des phases Nowotny-Juza semi-conductrices de LiAlSi.....	<b>14</b>
<b>I.8</b>	Illustration schématique de l'hybridation de TiCoSb. (a) Le sous réseau de type zinc blende [CoSb] <sup>4-</sup> , (b) les orbitales hybrides [CoSb] <sup>4-</sup> interagissent avec Ti <sup>4+</sup> .....	<b>17</b>
<b>I.9</b>	Les énergies de gap en fonction de la moyenne de charge nucléaire pour les différentes phases Nowotny-Juza et alliages semi-Heusler .....	<b>20</b>
<b>I.10</b>	Illustration schématique de l'hybridation de Fe <sub>2</sub> VAI. (a) Représentation de l'hybridation des atomes Fe et Al. (b) Les états formés interagissent avec les orbitales de V et le second atome Fe .....	<b>22</b>
<b>I.11</b>	Vue d'ensemble des plus importants types de désordre pouvant survenir dans la structure semi-Heusler: (a) désordre de type CaF <sub>2</sub> , (b) désordre de type NaTl, (c) désordre de type Cu <sub>2</sub> MnAl, (d) désordre de type CsCl, et (e) désordre de type tungstène.....	<b>24</b>
<b>I.12</b>	Présentation des différents types de désordre pouvant survenir dans la structure Heusler: (a) désordre de type CsCl, (b) désordre de type BiF <sub>3</sub> de type (c) désordre de type NaTl, et (d) désordre de type tungstène.....	<b>25</b>
<b>I.13</b>	(a) alliage semi-Heusler de type XYZ, (b) Les alliages Heusler de X <sub>2</sub> YZ.....	<b>27</b>
<b>I.14</b>	Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un ferromagnétique, (d) un ferromagnétique semi-métallique, et (e) un ferrimagnétique semi-métallique .....	<b>28</b>
<b>I.15</b>	(a) Le moment magnétique par unité de formule des alliages Heusler à base de Co <sub>2</sub> . (b). Les valeurs du moment magnétique pour des métaux des transitions 3d.....	<b>31</b>
<b>I.16</b>	Illustration schématique de l'hybridation de MnNiSb. (a) le sous réseau covalent zinc blende [NiSb] <sup>3</sup> est formé à partir des états atomiques de Ni et Sn, (b) les orbitales hybrides [NiSb] <sup>3</sup> interagissant avec les Mn <sup>3+</sup> .....	<b>32</b>
<b>I.17</b>	Distribution de densité de charge et densité de spin pour MnNiSb .....	<b>33</b>
<b>I.18</b>	Diagramme d'orbitale moléculaire pour Co <sub>2</sub> MnSi .....	<b>34</b>
<b>I.19</b>	La température de Curie des composés Heusler à base de Co <sub>2</sub> .....	<b>35</b>
<b>I.20</b>	(a) composés semi-Heusler XYZ, (b) composés Heusler X <sub>2</sub> YZ.....	<b>38</b>
<b>I.21</b>	Illustration des dispositifs de base pour la spintronique.....	<b>42</b>
<b>II.1.1</b>	Illustration schématique du potentiel et du pseudo-potentiel, ainsi que de leurs fonctions d'onde associées.....	<b>58</b>
<b>III.1.1</b>	Représentation schématique de la structure L2 <sub>1</sub> pour les alliages Full Heusler de type X <sub>2</sub> YZ .....	<b>80</b>

<b>III.1.2</b>	Energies totales calculées pour les alliages $Mn_2TiZ$ ( $Z = Al, As, Bi, Ga, Ge, Sb, Si$ et $Sn$ ) en fonction des paramètres de maille pour les états non magnétique (NM) et les états ferrimagnétiques (FM).....	<b>84</b>
<b>III.1.3</b>	dépendance du paramètre de maille ( $a$ ) en fonction du rayon atomique de l'élément $Z$ ....	<b>84</b>
<b>III.1.4</b>	Les moments magnétiques calculés pour les alliages $Mn_2TiZ$ ( $Z = Al, As, Bi, Ga, Ge, Sb, Si$ et $Sn$ ). La ligne droite représente la courbe Slater-Pauling .....	<b>86</b>
<b>III.1.5</b>	Densité d'état électronique pour les alliages $Mn_2TiZ$ ( $Z = Al, As, Bi, Ga, Ge, Sb, Si$ , and $Sn$ ) dans la région du niveau de Fermi .....	<b>87</b>
<b>III.1.6</b>	Densités d'états totales et partielles calculées pour les alliages Heusler $Mn_2TiZ$ ( $Z = Al, As, Bi, Ga, Ge, Sb, Si$ et $Sn$ ).....	<b>91</b>
<b>III.1.7</b>	Structure de bandes des spins majoritaires (a) et spins minoritaires (b) pour $Mn_2TiSi$ .....	<b>93</b>
<b>III.1.8</b>	Densité d'états électronique totale pour $Mn_2TiBi$ pour différents paramètres de maille .....	<b>95</b>
<b>III.1.9</b>	Moment magnétique total et moment magnétiques partiels en fonction des différents paramètres de maille pour $Mn_2TiBi$ .....	<b>96</b>
<b>III.2.1</b>	Représentation graphique des axes principaux.....	<b>101</b>
<b>III.2.2</b>	Graphe des observations pour les alliages à base de Co (moment magnétique et nombre d'électrons de valence).....	<b>103</b>
<b>III.2.3</b>	Graphe des observations pour les alliages à base de Co (moment magnétique et nombre d'électrons de valence).....	<b>103</b>
<b>III.2.4</b>	Graphe des observations pour les alliages à base de Co (moment magnétique et température de Curie).....	<b>104</b>
<b>III.2.5</b>	Graphe des observations pour les alliages à base de Co (moment magnétique et température de Curie).....	<b>105</b>
<b>III.2.6</b>	Graphe des variables (loading plot) des alliages Heusler à base de Co .....	<b>105</b>
<b>III.2.7</b>	Graphe superposant les échantillons et les propriétés (biplot) (nombre d'électrons de valence et moment magnétique).....	<b>106</b>
<b>III.2.8</b>	Graphe superposant les échantillons et les propriétés (biplot) (moment magnétique et température de Curie).....	<b>107</b>
<b>III.2.9</b>	Graphe des observations pour les alliages à base de Mn (moments magnétiques et nombre d'électrons de valence).....	<b>109</b>
<b>III.2.10</b>	Graphe des observations pour les alliages à base de Mn (moments magnétiques et température de Curie).....	<b>109</b>
<b>III.2.11</b>	Graphe des variables (loading plot) des alliages Heusler à base de Mn.....	<b>111</b>
<b>III.2.12</b>	Graphe superposant les échantillons et les propriétés (biplot) (nombre d'électrons de valence et moments magnétiques).....	<b>111</b>
<b>III.2.13</b>	Graphe superposant les échantillons et les propriétés (biplot) (moments magnétiques et température de Curie).....	<b>112</b>
<b>III.2.14</b>	VIP pour les deux premières composantes .....	<b>113</b>
<b>III.2.15</b>	Graphes des résidus et prédictions correspondant à la variable $T_c$ pour les alliages à base de Co .....	<b>115</b>
<b>III.2.16</b>	Graphes des résidus et prédictions correspondant à la variable $T_c$ pour les alliages à base de Mn .....	<b>115</b>

## *Liste des tableaux*

<b>I.1</b>	Différents types d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type $C1_b$ .....	<b>7</b>
<b>I.2</b>	Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés semi Heusler.....	<b>23</b>
<b>I.3</b>	Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés Heusler.....	<b>26</b>
<b>III.1.1</b>	Les valeurs des paramètres de maille $a$ (Å) pour les deux états, ferrimagnétique (FM) et non magnétique (NM) respectivement, la différence d'énergie entre les deux états (eV) et les modules de compression $B$ (GPa) dans l'état ferrimagnétique pour les alliages Heusler $Mn_2TiZ$ ( $Z = Al, As, Bi, Ga, Ge, Sb, Si$ et $Sn$ )...	<b>83</b>
<b>III.1.2</b>	les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en $\mu_B$ et la polarisation de spin pour les alliages $Mn_2TiZ$ ( $Z = Al, As, Bi, Ga, Ge, Sb, Si$ et $Sn$ ).....	<b>85</b>
<b>III.1.3</b>	Les valeurs des énergies de formation ( $\Delta H_{form}$ ).....	<b>88</b>
<b>III.2.1</b>	Alliages Heusler à base de cobalt (moment magnétique et nombre d'électrons de valence).....	<b>99</b>
<b>III.2.2</b>	Alliages à base de cobalt (moment magnétique et température de Curie).....	<b>99</b>
<b>III.2.3</b>	Alliages à base de manganèse (moment magnétique et nombre d'électrons de valence)...	<b>100</b>
<b>III.2.4</b>	Alliages à base de manganèse (moment magnétique et température de curie).....	<b>100</b>
<b>III.2.5</b>	Matrice de corrélation des alliages à base de Co (moment magnétique et nombre d'électron de valence).....	<b>102</b>
<b>III.2.6</b>	Matrice de corrélation des alliages à base de Co (moment magnétique et température de Curie).....	<b>102</b>
<b>III.2.7</b>	Matrice de corrélation des alliages à base de Mn ( $M, M_x, M_y$ et NVE).....	<b>107</b>
<b>III.2.8</b>	Matrice de corrélation des alliages à base de Mn ( $M, M_x, M_y$ et température de Curie)...	<b>108</b>
<b>III.2.9</b>	Paramètres du modèle pour les alliages à base de cobalt et de manganèse.....	<b>114</b>
<b>III.2.10</b>	Prédiction et résidus de la variable $T_c$ pour les alliages à base de cobalt.....	<b>116</b>
<b>III.2.11</b>	Prédiction et résidus de la variable $T_c$ pour les alliages à base de manganèse.....	<b>116</b>
<b>III.2.12</b>	Valeurs prédites des températures de Curie pour quelques alliages à base de cobalt.....	<b>117</b>
<b>III.2.13</b>	Valeurs prédites des températures de Curie pour quelques alliages à base de manganèse...	<b>117</b>

*Introduction*  
*générale*

## **Introduction Générale:**

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 spintroniques. Les dispositifs spintroniques 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 matériaux est la « semi-métallicité », c'est-à-dire, les électrons de conduction 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 ferrimagnétiques 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 du 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  $Mn_2VAl$  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 bandes 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, nous nous intéressons aux deux familles d'alliages Heusler à base de Manganèse et à base de Cobalt. Ces derniers ont un intérêt particulier à cause de leur température de Curie relativement élevée.

Deux voies d'étude sont empruntées : une étude par simulation Abinitio, dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), de la classe des alliages d'Heusler  $Mn_2TiZ$  où nous proposons d'examiner les propriétés structurales, électroniques et magnétiques et, en second, une analyse par les méthodes de fouille des données (plus connue sous le nom de 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 et moindres carrés partiels -PLS en particulier). Le chapitre III regroupe l'essentiel du travail proprement dit. En l'occurrence, les principaux résultats des calculs abinitio et les analyses élaborées par datamining. Enfin une conclusion récapitule l'essentiel des points abordés et liste les résultats les plus marquants, 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.

# **C** *hapitre I*

**GENERALITE SUR LES  
ALLIAGES HEUSLER**

I.1- Introduction

L'histoire d'une des classes des matériaux les plus passionnants peut être remontée à l'année 1903, Fritz Heusler a découvert qu'un alliage avec une formule de type  $Cu_2MnAl$  se comporte comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux mêmes [1,2].

Cette classe de matériaux remarquables comprend maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, connus sous le nom de Composés ou alliages Heusler. Ils sont des matériaux ternaires semi-conducteurs ou métalliques avec une stœchiométrie de type 01:01:01 (également connus sous le nom "Half-Heusler") ou de type 02:01:01. La figure I.1 montre un aperçu des combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux.

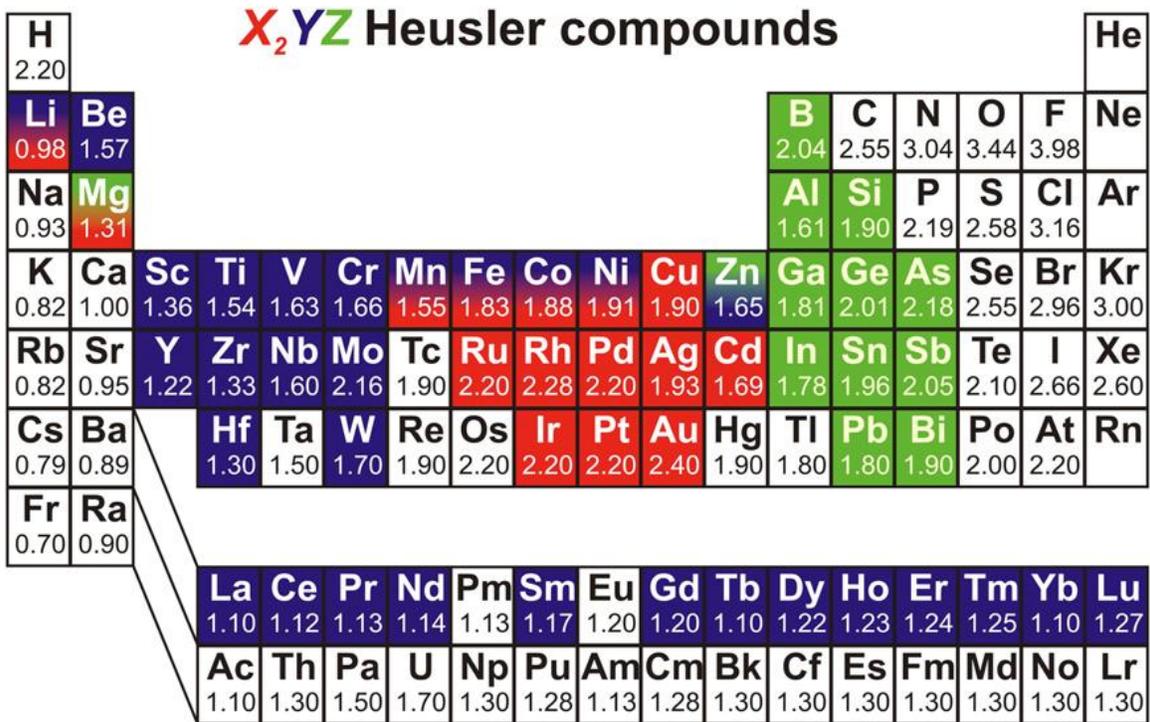


Figure I.1 : Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d’alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

Étonnamment, les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent être prédites en comptant simplement le nombre d'électrons de valence [3]. Par exemple, les composés Heusler non-magnétiques avec environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs.

Les Semi-conducteurs comportent une autre sous-catégorie importante avec plus de 250 combinaisons et ils sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les technologies de l'énergie. Leurs largeurs de bande peuvent être facilement variées de 0 à 4 eV en modifiant simplement leur composition chimique. Ainsi, ils ont attiré l'attention en tant que candidats potentiels pour les applications des cellules solaires et des applications thermoélectriques à la fois.

En effet, d'excellentes propriétés thermoélectriques ont été récemment mises en évidence pour les matériaux à base de TiNiSn [4]. Sur la base de leur structures de bandes électroniques calculées 'une nouvelle classe d'alliages Heusler a été prédite appelée isolants topologiques multifonctionnels. C'est un nouvel état de la matière, dans lequel les états de surface sont topologiquement protégés contre la diffusion d'impureté [5,6].

La grande classe de composés  $X_2YZ$  magnétiques montre tous les types de comportement magnétique et propriétés magnétiques multifonctionnelles, telles que les caractéristiques magnéto-optiques [7], magnétocaloriques [8] et magnéto-structurales [9].

Les alliages Heusler ferromagnétiques semi-métalliques sont des semi-conducteurs selon une orientation du spin, alors qu'ils sont métalliques pour l'orientation opposée du spin. Ces composés montrent une complète polarisation de spin pour les électrons de conduction, ce qui les rend matériaux plus adaptés pour les applications technologiques en spintronique.

Les alliages Heusler ont continuellement attiré l'intérêt en raison de leurs températures de Curie élevées [10]. Actuellement, ils sont utilisés dans les jonctions tunnel magnétiques [11].

Dans ce chapitre, nous prévoyons de donner une description détaillée de toutes les règles de base connues à propos de alliages Heusler et nous essayons de fournir un aperçu général de cette classe exceptionnelle des matériaux, les relations qui existent entre leurs propriétés et envisager aussi les diverses applications possibles.

Ce chapitre est organisé comme suit. Tout d'abord, nous présentons un aperçu général sur les composés Heusler, ensuite une nomenclature et définition des structures cristallines. Après cette partie introductive de base, nous examinons leurs propriétés physiques à partir de semi-conducteurs. Par la suite, nous décrivons leurs propriétés structurales en mettant l'accent sur les phénomènes de désordre, ainsi que les matériaux magnétiques, leurs propriétés et de leurs applications en spintronique.

## **I.2. Nomenclature des alliages Heusler**

### **I.2.1. Alliages semi-Heusler**

En général, les alliages semi-Heusler XYZ peuvent être compris comme des composés 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.

La nomenclature dans la littérature varie beaucoup, allant de trier les éléments par ordre alphabétique, selon leur électronégativité ou d'une façon aléatoire, et donc, toutes les trois permutations possibles peuvent être trouvées. Dans ce mémoire, nous nous en tiendrons à un ordre qui reflète 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 et c'est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple, LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn [12-14]. Il doit être noté que le choix de position atomique pour les éléments X, Y et Z ne peut pas être directement dérivé de cette nomenclature et on doit faire attention dans ce choix parce que souvent de mauvaises positions utilisés dans les modèles théoriques mènent à de mauvais résultats.

### **I.2.2. Alliage Heusler**

Dans le passé, les alliages Heusler ont souvent été compris comme alliages intermétalliques, bien que la description comme un composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur caractéristique d'ordre atomique. Les Heusler ont la 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 soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux.

D'habitude l'élément qui existe en double est mis au début de la formule, tandis que l'élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique est placé à fin, par exemple  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ ,  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  [15,16]. Nous avons quelques exceptions où l'ordre peut être changé et dans lesquelles l'ordre est choisi par l'emplacement de l'élément le plus électropositif, par exemple  $\text{LiCu}_2\text{Sb}$  et  $\text{YPd}_2\text{Sb}$  [17]. Ici, l'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature l'Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA).

### I.3. structure cristalline

Il existe deux familles distinctes d'alliages Heusler, l'une avec la composition 01:01:01 et l'autre avec la composition de 02:01:01. Les alliages de la première famille ont la formule générale XYZ et cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe spatial numéro 216,  $F-43m$ ,  $C1_b$ ) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau (Figure I.2). Ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [18]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure tels que résumés dans le Tableau I.1.

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

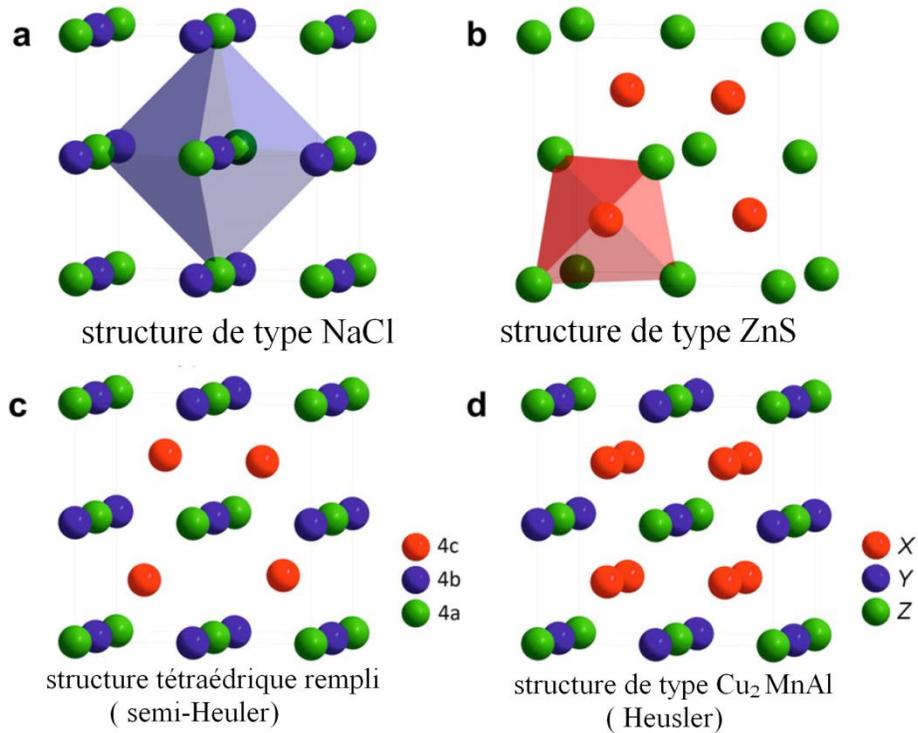
	4a	4b	4c
I	X	Y	Z
II	Z	X	Y
III	Y	Z	X

Généralement, la structure semi-Heusler peut être considérée comme un sous-réseau ZnS (positions de Wyckoff 4a et 4c) dans lequel les sites octaédriques (4b) sont occupés.

Cette description met l'accent sur l'interaction de liaison covalente entre deux des éléments contenus et qui joue un rôle majeur dans les propriétés électroniques du matériau. En revanche, il est intéressant de mentionner que les atomes sur les sites 4a et 4b construisent un sous-réseau de type NaCl, à savoir leur interaction a un fort caractère ionique. L'ordre spécifique des atomes dépend beaucoup de la nature chimique des éléments.

En règle générale, l'ordre atomique selon deux types I et II (voir le [tableau I.1](#)) est fréquemment observé. Dans MgAgAs, les atomes Ag et As forment un sous réseau covalent de type ZnS, tandis que Mg et Ag construisent une maille de type NaCl [19].

Même si MgAgAs est le prototype même de tous les composés semi-Heusler, il doit être précisé que ce matériau cristallise en fait avec un ordre atomique différent de la plupart des autres composés semi-Heusler [20].



**Figure I.2 :** (a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d).

Dans ce cas, une situation particulière se présente, le prototype attribué lui-même est une exception!  $\text{MgCuSb}$  est un exemple qui représente l'arrangement atomique dans la plupart des alliages semi-Heusler [19,21], ici, le Cu et le Sb anionique forment le sous réseau ZnS, et le Mg (électropositif) et Sb (électronégatif) occupent le sous-réseau ionique de type NaCl. Ainsi, Cu est entouré par quatre atomes Mg et quatre atomes Sb sous la forme d'un cube idéal.

Ces deux arrangements atomiques préférés qui sont décrits dépendent d'une part de la différence de taille entre des atomes impliqués, et d'autre part du type des interactions interatomiques. Si la différence de taille des cations est plutôt petite (Mg, Ag), l'anion a huit cations dans cette coordination sphérique et chaque cation est entouré par quatre anions.

En chimie organique, il est bien connu que certains métaux présentent une forte tendance à former des liaisons covalentes, par exemple Mg, Ag ou Li. Cette propriété conduit à la formation d'une maille covalente de type ZnS si ces éléments sont contenus dans les composés, nous citerons  $\text{LiAlSi}$ ,  $\text{LiMgSb}$  et  $\text{MgAgAs}$  comme exemples discutés ci-dessus.

L'anion (Sb) est entouré par quatre cations (Cu), l'atome Cu est entouré par quatre anions et quatre cations et l'atome Mg par quatre cations. D'autres exemples de ce genre d'ordre sont tous les composés semi-Heusler contenant deux métaux de transition.

Dans la littérature, deux variantes sont identifiées avec le même prototype  $\text{LiAlSi}$  [20]. La plupart des composés semi-Heusler contenant deux métaux de transition, cependant, ils sont désignés par la structure de type  $\text{MgAgAs}$  [20], qui est en fait inexact. Nous tenons à souligner que la bonne affectation des positions du réseau est essentielle pour comprendre la relation entre les propriétés structurales de ces matériaux et un soin particulier doit être pris lors de la réalisation des études théoriques pour obtenir des résultats corrects.

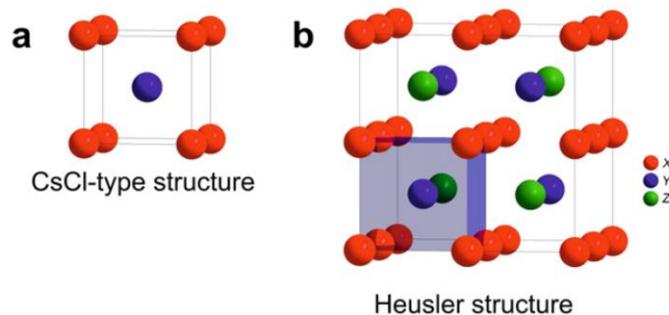
La deuxième famille est celle des alliages Heusler ou full-Heusler de type  $\text{X}_2\text{YZ}$  qui cristallisent dans le groupe d'espace cubique Fm-3m (groupe d'espace N° 225) avec  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  ( $L2_1$ ) comme prototype [1, 2, 22, 23]. Les atomes X occupent la position 8c (1/4, 1/4, 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.

Semblable aux semi-Heusler, cette structure se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, deux sont occupés par l'atome X. Une structure de type rock salt est formée par les éléments les moins et les plus électropositifs (atomes Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont les coordonnées octaédrique. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X. Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende. Ces relations sont illustrées dans la figure 2. Dans la littérature, les composés Heusler sont souvent décrits par une superstructure CsCl.

Ceci est raisonnable dans l'hypothèse de désordre sur les sites Z et Y, et si les arêtes des cellules unitaires de l'alliage Heusler sont déplacées de  $(1/4, 1/4, 1/4)$  par rapport à la cellule  $Fm-3m$ .

La combinaison des deux réseaux cfc de site X conduit à un réseau cubique simple. Les atomes Y et Z occupent les centres du réseau cubique simple, ce qui conduit à la superstructure de type CsCl. Ce type de désordre entre les sites Y et Z est souvent observé dans les systèmes Heusler semi-métalliques mais heureusement il n'affecte pas les propriétés de manière significative. La cellule Heusler décalée, ainsi que la structure de CsCl, sont présentées dans la [Figure I.3](#).

Cette description fournit une approche intuitive pour une règle de conception: La combinaison de deux alliages binaires qui cristallisant dans la structure de type CsCl conduit à la formation de composés Heusler [24].

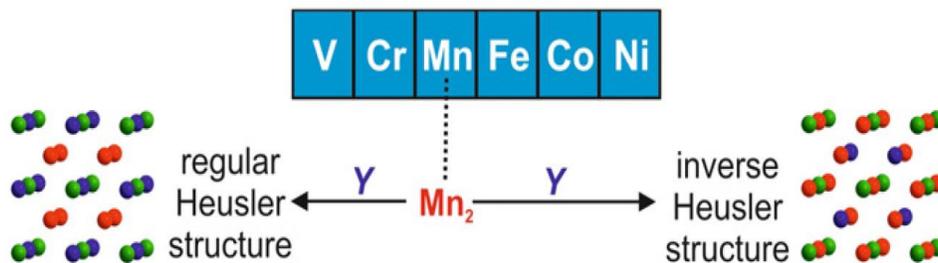


**Figure I.3 :** (a) structure de type CsCl, (b) une structure Heusler décalée de  $(1/4, 1/4, 1/4)$  par rapport à la cellule standard pour rendre la superstructure de CsCl visible.

En plus de la structure décrite ci-dessus, une structure Heusler inverse est observée, si le numéro atomique de Y est plus élevé que celui de X de la même période ( $Z(Y) > Z(X)$ ), mais il peut aussi apparaître dans les composés des métaux de transition de différentes périodes [25].

Dans tous les cas, l'élément X est plus électropositif que Y. Par conséquent, X et Z forment une structure rock salt pour réaliser une coordination octaédrique pour X. Les atomes X et les atomes Y restants occupent les sites tétraédriques à symétrie d'ordre 4. La structure est encore décrite par quatre sous-réseaux cfc qui s'interpénètrent, mais les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple. Au lieu de cela, ils sont placés sur les positions 4a (0, 0, 0) et 4d (3/4, 3/4, 3/4), tandis que les atomes Y et Z sont situés à 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4), respectivement.

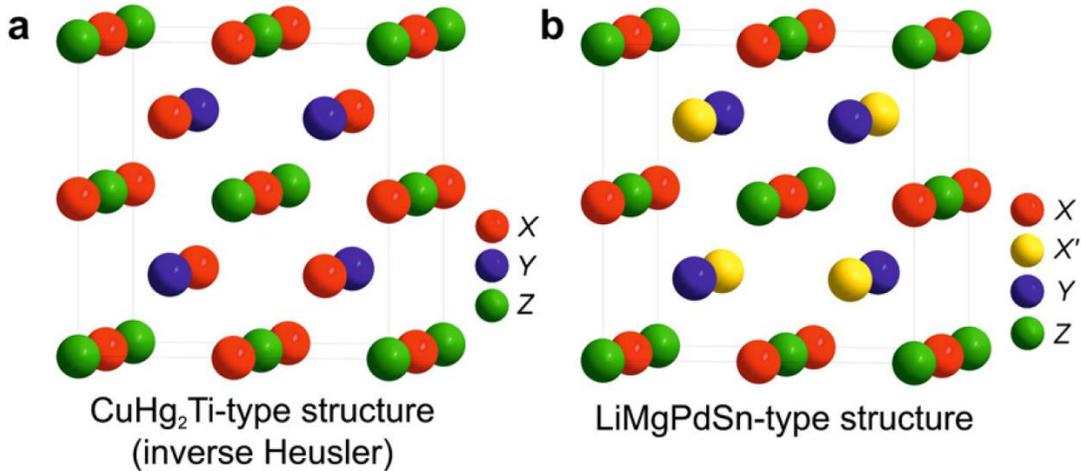
Il est également possible de distinguer ces alliages Heusler inverses des alliages Heusler normaux par la formule  $(XY)X'Z$ . Cette structure Heusler inverse est souvent observée pour les matériaux à base de  $Mn_2$  avec  $Z(Y) > Z(Mn)$  comme illustré dans la figure I.4. Un exemple qui a été bien étudié est le  $Mn_2CoSn$  ou  $(MnCo)MnSn$  [26,27].



**Figure I.4 :** Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de  $Mn_2$  dépendant de la position de l'élément Y.

Dans le cas de composés Heusler quaternaires, il y a deux éléments différents X et X'. Ils sont situés dans les positions 4a et 4d, respectivement, Y est placé sur les positions 4b et Z sur les

positions 4c. Cette structure présente le prototype LiMgPdSn. Une illustration de la structure Heusler inverse et l'alliage Heusler quaternaire est donné dans la [figure I.5](#).



**Figure I.5:** Structure Heusler inverse CuHg<sub>2</sub>Ti (a), structure quaternaire LiMgPdSn (b).

#### I.4. Les semi-conducteurs

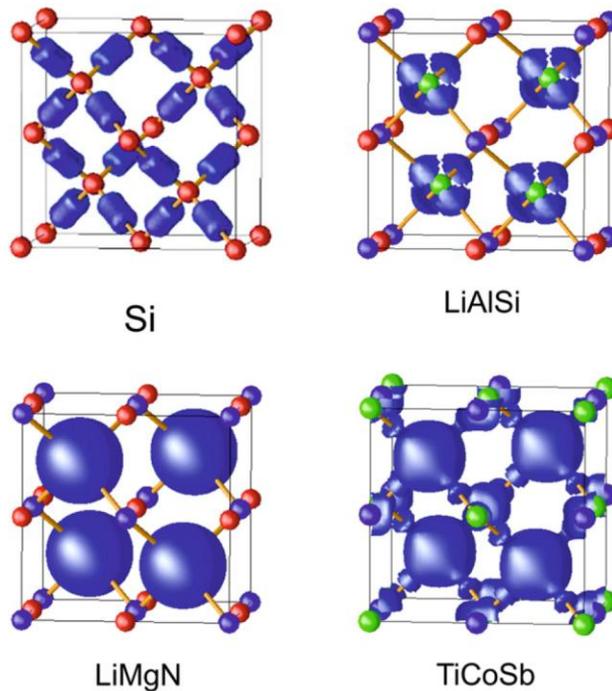
Les semi-conducteurs ternaires avec une stœchiométrie 01:01:01 sont étroitement liés aux semi-conducteurs en silicium et binaires tels que le GaAs. A partir de la maille composée des binaires, les matériaux ternaires peuvent être dérivés par l'addition des atomes dans les sites vacants du réseau. Par conséquent, ces composés sont appelés «structures tétraédriques remplies». Dans cette classe de matériaux, plusieurs sous-groupes doivent être distingués: les phases Nowotny-Juza A<sup>I</sup>B<sup>II</sup>C<sup>V</sup> avec A<sup>I</sup>=Li, Cu, Ag, B<sup>II</sup>= Be, Mg, Zn, Cd et C<sup>V</sup>=N, P, As, Sb, Bi qui sont bien connus comme semi-conducteurs à large gap [\[28-31\]](#).

Ils ont d'abord été rapportés par Juza et Hund dans les années 1940 [\[28,29\]](#) et ont fait l'objet d'une large étude théorique dans les années 1980 [\[32-35\]](#). Nous avons aussi A<sup>I</sup>B<sup>III</sup>C<sup>IV</sup> (par exemple LiAlSi [\[36\]](#) et LiGaSi [\[37\]](#)) et les phases A<sup>II</sup>B<sup>II</sup>C<sup>IV</sup> (par exemple Mg<sub>2</sub>Si [\[38\]](#)) qui appartiennent également au groupe de structures tétraédriques remplies. Si des métaux de transition sont contenus dans les matériaux, ils sont considérés comme des composés semi-Heusler.

La comparaison des différentes structures tétraédriques remplies donne des différences dans la distribution de densité de charge, tel que démontré dans la [figure I.6](#). Le silicium comme matériau parent est un matériau covalent avec des liaisons orientées le long des lignes de connexion.

En LiAlSi la majeure partie de la densité de charge est située sur le silicium, cependant, on observe encore une liaison dans le sous-réseau [AlSi]. Cette interaction covalente s'affaiblit en allant à LiMgN où la densité de charge est accumulée sur les atomes d'azote. Le TiCoSb présente un cas intermédiaire, où la combinaison d'une liaison non directionnelle (Interaction ionique) et d'une liaison directionnelle (interaction covalente) jouent un rôle très important. Ces considérations montrent que la différence d'électronégativité est un facteur important pour déterminer la nature de liaison des matériaux qui, à première vue, pourraient sembler très similaires.

Dans les sections suivantes, nous allons discuter des modèles de liaison pour phases Nowotny-Juza, semi-Heusler, et Heusler plus en détail et examiner les propriétés exceptionnelles de ces matériaux semi-conducteurs.

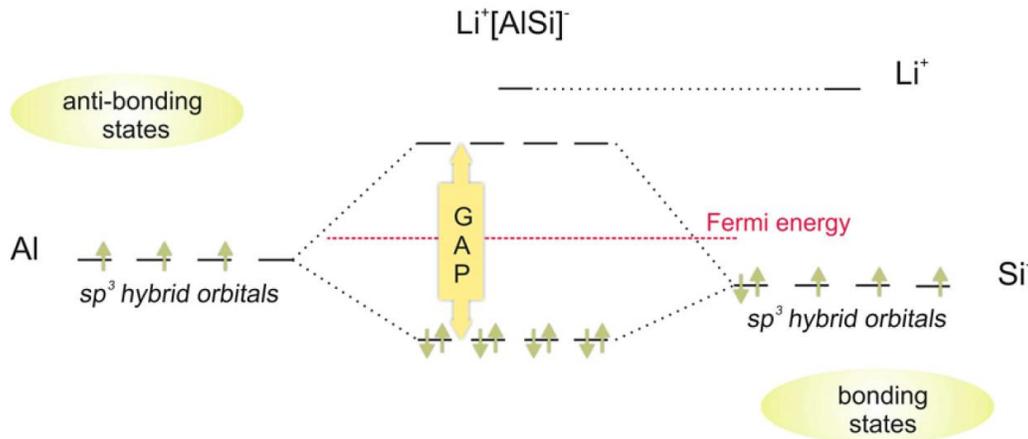


**Figure I.6 :** La distribution de densité de charge de Si, et les structures tétraédriques remplies.

### I.4.1. Phases Nowotny-Juza

Les propriétés des phases Nowotny-Juza sont fortement déterminées par leur ordre cristallin et la structure électronique qui en résulte.

La liaison chimique dans ces composés est illustrée à la [figure I.7](#), LiAlSi étant pris comme un exemple. Comme il est décrit à la [section I.3](#), Al et Si forment un sous-réseau de type zinc blende. Le sous-réseau ionique de type NaCl est formé par Li et Al en analogie avec MgAgAs. En raison de la nature covalente du sous-réseau tétraédrique, la liaison chimique entre les orbitales atomiques correspondantes peut être décrite par une approche orbitale de molécule. Les orbitales atomiques hybrides  $sp^3$  de Al et de Si forment un ensemble de quatre orbitales dégénérées liantes et antiliantes, qui sont séparées par un intervalle d'énergie. D'autre part, le Lithium transfère ses électrons 2s à ces orbitales et, par conséquent, les orbitales 2s vides de Li sont situées au-dessus des états antiliants de  $[AlSi]^-$ . Sur la base de ce plan, une règle de comptage électronique simple peut être dérivée de ces composés: des phases Nowotny-Juza avec huit électrons de valence sont des semi-conducteurs.



**Figure I.7 :** Illustration schématique de l'hybridation des phases Nowotny-Juza semi-conductrices de LiAlSi. Les orbitales hybrides sont formées par sous-réseau covalent  $[AlSi]^-$ .

En 1985, Wood et al. ont prédit que LiZnP est un semi-conducteur à un gap direct, même si le matériau analogue binaire GaP (isoélectronique à [ZnP]<sup>-</sup>) est un matériau à gap indirect [33]. Le passage d'un gap indirect à un gap direct pour un matériau de ce type est associé à une déformation de la structure électronique provoquée par l'insertion de Li<sup>+</sup> dans les sites interstitiels du réseau.

Des études expérimentales ont donné un gap de 1,25 eV pour LiZnAs, 1,3 eV pour LiCdP, 2,1 eV pour LiZnP et 2,43 eV pour LiMgP, respectivement [39,40]. Cependant des calculs de structure électronique pour LiMgN, montrent une structure de bande à gap indirect de 2,46 eV, ce qui indique que la situation est parfois plus complexe [41]. La largeur du gap peut être liée à la différence d'électronégativité de Pauling entre le l'atome Y et l'atome Z pour un élément X donné. Cette relation a été formulée par Van Vechten pour les composés binaires [42] et c'est applicable aux composés ternaires abordés ici, car ils contiennent le sous-réseau binaire [YZ]<sup>n-</sup>, qui est partiellement rempli avec des cations électropositifs. La taille du gap augmente avec le caractère électropositif de X [43]. Ce résultat de nouveau est en accord avec l'image du sous-réseau zinc blende où la liaison covalente des atomes Y et Z est stabilisée par l'électron donné par X.

D'un point de vue application, les phases Nowotny-Juza sont des candidats prometteurs en opto-électronique, allant des lasers bleus jusqu'aux cellules solaires à base de Cd (substitution CdS, CdSe et CdTe) et les matériaux couche tampon à base de chalcopyrite pour les appareils de cellules solaires [43,44]. En particulier, les structures électroniques de LiMgN et LiZnN ont été proposées pour combler le vide laissé par des dispositifs d'émission à base de InGaN [45].

Le petit désaccord de maille entre ces matériaux combiné avec des largeurs de bande couvrant la gamme visible en fait de bons candidats. En outre, les matériaux à bande interdite " inférieure " ont été étudiés en ce qui concerne les applications thermoélectriques ayant un caractère de type p intrinsèque. L'introduction de porteurs de type n dans LiZnSb par l'échange de petites quantités de Zn ou Sb pour Ga ou Te, respectivement, devrait conduire à une concentration de porteurs optimisée [46]. LiAlSi et LiAlGe sont également prometteurs, car ils présentent un fort effet Seebeck et une faible conductivité thermique qui est attribué à la diffusion de fluctuation de masse des ions Li [47].

### I.4.2. Composés semi-Heusler

En plus des ternaires proches des semi-conducteurs binaires classiques, les composés Heusler intègrent également un impressionnant groupe de semi-conducteurs non conventionnels étant constitués de métaux et contenant au moins un métal de transition. Jusqu'à présent, les propriétés de ces matériaux exceptionnels sont quasiment inexplorées.

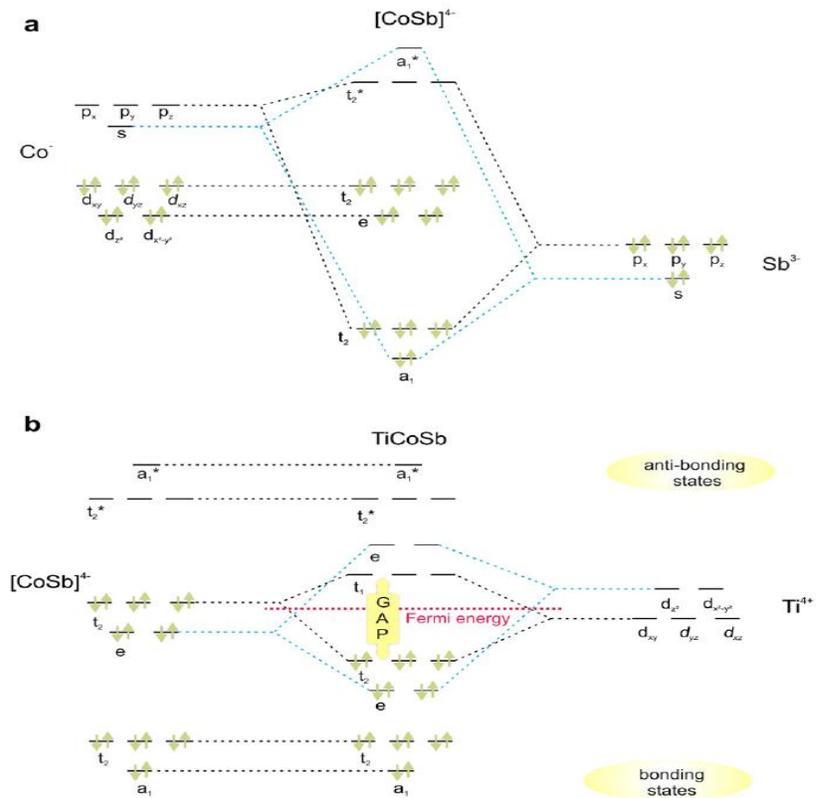
Parmi les composés semi-Heusler, TiNiSn et TiCoSb appartiennent au groupe de matériaux non magnétiques et semi-conducteurs, cependant, MnNiSb est un ferromagnétique semi-métallique [48]. Plusieurs investigations sur la structure électronique des composés semi-Heusler ont été réalisées afin d'acquérir une compréhension de leurs propriétés physiques. En effet, Pierre et al. ont été parmi les premiers à reconnaître l'importance du nombre d'électrons de valence dans ces composés [49].

Jung et al. ont appliqué la méthode des liaisons fortes pour étudier la structure électronique non spin-polarisé et ils ont décrit l'interaction de liaison basée sur des arguments ioniques [50]. L'élément X est l'élément le plus électropositif dans XYZ, les auteurs formulent un modèle dans lequel X transfère ses électrons de valence aux éléments Y et Z les électronégatifs.

Dans ce modèle simplifié, les ions deviennent stables, c'est à dire une configuration  $d^{10}$  pour Y et une configuration  $s^2p^6$  pour Z. Cette configuration nécessite 18 électrons de valence et vide formellement les orbitales atomiques de valence de l'atome X. Par conséquent, les niveaux remplis des ions  $d^{10}$  et  $s^2p^6$  sont stabilisés par les niveaux vides de X. A cause de cette configuration, les composés semi-Heusler avec 18 électrons de valence sont particulièrement stables. La modification du nombre d'électrons de valence à une valeur différente provoque principalement que le composé devienne magnétique et cristallise dans une structure cristalline différente [51].

Une exception est indiquée pour MnNiSb avec 22 électrons de valence qui donne la structure semi-Heusler et dans laquelle le ferromagnétisme est attribué à la forte tendance des électrons d de Mn  $3^+$  ( $d^4$ ) d'être localisés [50] (pour plus de détails sur les propriétés magnétiques, voir la section I.6).

La description des liaisons chimiques dans les matériaux semi-Heusler correspond au sous-réseau covalent de type zinc blende  $[YZ]^{n-}$  rempli par les ions positifs de  $X^{n+}$ . L'importance de la covalence, qui est une condition préalable à l'existence de la structure semi-Heusler plutôt ouverte a également été soulignée par Tobola et Pierre [52]. Ögüt et al., ont souligné que les deux interactions ioniques dans le sous-réseau de type rock salt XZ, ainsi que la brisure de symétrie en remplissant la moitié des sites tétraédriques par Y, sont des facteurs cruciaux pour la formation de gap [53].



**Figure I.8 :** Illustration schématique de l'hybridation de TiCoSb. (a) Le sous réseau de type zinc blende  $[CoSb]^{4-}$  est formé à partir des états du Co et Sb, (b) les orbitales hybridées  $[CoSb]^{4-}$  interagissent avec  $Ti^{4+}$ .

La figure I.8 donne une illustration de la liaison chimique dans le TiCoSb semi-conducteur. L'interaction covalente du sous-réseau zinc blende  $[CoSb]^{4-}$  est représentée sur la Figure I.8 (a).

Ici, les états s et p de l'antimoine sont entièrement occupés et s'hybrident avec les états inoccupés 5s et 5p du cobalt, formant un ensemble d'état liant à faible énergie  $a_1$  et des orbitales triple-dégénérées  $t_2$ , ainsi que l'état antiliant à haute énergie  $a_1^*$  et des orbitales triple-dégénérées  $t_2^*$ . La liaison chimique entre le sous réseau  $[\text{CoSb}]^{4-}$  et l'ion  $\text{Ti}^{4+}$ , qui a une contribution ionique distincte, est schématisée dans la [Figure I.8 \(b\)](#).

Les orbitales 3d de Co entièrement occupées, ensemble avec les orbitales vides 3d de Ti forment deux séries d'orbitales doublement dégénérées et des orbitales triplement dégénérées t, une avec un caractère liant et l'autre avec un caractère antiliant, ce qui résulte en une interaction covalente faible.

Les orbitales hybridées sont bien séparées par un gap d'énergie. Les états occupés les plus élevés ont essentiellement un caractère Co, tandis que les états plus faibles inoccupés ont une forte contribution Ti. La distribution de la densité de charge calculée traduit cette image: une forte interaction de liaison covalente entre le cobalt et l'antimoine (densité comprise entre Co et Sb) et une forte liaison à caractère ionique entre Ti et le réseau tridimensionnel Co-Sb (voir [figure I.6](#)).

L'interaction ionique entre le sous-réseau zinc blende et l'atome X devient plus forte avec l'augmentation du caractère électropositif de X. Pour les composés ayant 18 électrons de valence (ici  $\text{TiCoSb}$ ), seuls les états liants sont occupés, ils sont particulièrement stables, tandis que pour les composés avec 17 ou 19 électrons les états liants ne sont pas complètement occupés ou les états antiliants doivent être peuplés.

Cela conduit à un affaiblissement d'interaction de liaison et donc, il n'est pas surprenant que seulement quelques exemples sont connus, qui montrent une déviation de la règle des 18 d'électrons de valence. Cette relation entre la stabilité et la conformité des règles des électrons de valence connues pour les composés ioniques ou covalents a été mentionné par Jeitschko dans les années 70 [\[54\]](#).

La taille du gap est liée à la différence d'énergie entre les états liants et les états antiliants [\[52\]](#). Cette largeur est fonction des différences d'électronégativité entre les métaux, qui déterminent également la force de liaison entre eux. En effet, ce système relatif a été vérifié par des calculs LMTO [\[55\]](#). Les investigations sur la liaison chimique dans les alliages à base de  $\text{TiCoSb}$  révèlent que les interactions de liaison Co-Sb sont les plus intenses, cependant, les interactions

Ti-Co, jouent également un rôle. Dans ce cas, la stabilité électronique est soutenue par l'absence totale des états antiliants au-dessous de l'arête supérieure de la bande de valence.

Considérant les propriétés physiques, les composés semi-Heusler avec  $V_E=18$ , comme TiCoSb ou TiNiSn, sont des cas idéaux de semi-conducteurs diamagnétiques. En changeant le nombre d'électrons de valence à  $V_E=17$  ou 19, le système se transforme en un métal paramagnétique ou ferromagnétique, par exemple, VCoSb et TiCoSn [56,57].

Par conséquent, différents types de semi-conducteurs à base de métaux de transitions accompagnés par un croisement de diamagnétisme au paramagnétisme ou ferromagnétisme sont observés [49]. Ces faits expliquent pourquoi la plupart des matériaux semi-Heusler ont 18 ou plus d'électrons de valence.

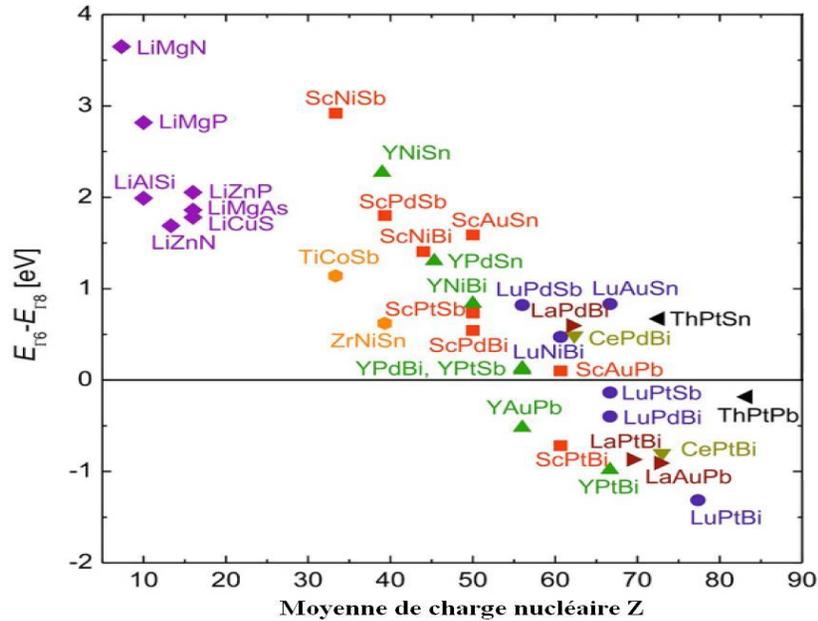
En dehors de cela, que très peu de composés sont connus pour  $V_E=16$  ou 20, ce qui peut être attribué à l'instabilité de la structure électronique telle que décrite ci-dessus. Enfin, les composés avec  $V_E=22$  n'existent que pour  $X=Mn$  et ils sont stabilisés par la forte localisation des électrons d de Mn.

Il est intéressant d'introduire des terres rares dans un matériau semi-Heusler semi-conducteur, ceci ne modifie pas la structure et les propriétés électroniques de manière significative. La raison à cela est le fait que les états f de ces terres rares sont fortement localisés et ne contribuent pas à la densité d'états au niveau de Fermi  $E_f$ . Formellement, un élément de terre rare ajoute seulement trois électrons au nombre total d'électrons. Un exemple de semi-conducteurs composés de métaux terres rares est la famille de matériaux RePdBi [58], dans lequel Pd contribue pour dix électrons de valence, Re trois et Bi cinq, respectivement, ce qui donne à nouveau 18 électrons de valence.

La figure I.9 affiche la taille de la largeur du gap en fonction de la moyenne de couplage spin-orbite et en fonction de la moyenne de charge nucléaire des atomes dans une maille [59]. Cela semble être un paramètre d'ordre approprié, qui trie les matériaux presque le long d'une ligne droite.

La flexibilité des semi-Heusler semi-conducteurs a déjà été démontrée par des calculs de premier principe [5] montrant la mise à l'échelle monotone de la largeur du gap direct (distance entre les

valeurs propres  $\Gamma_8$  et  $\Gamma_6$ ) avec une force moyenne de couplage spin-orbite (exprimée par la charge nucléaire atomique moyenne  $Z$ ).



**Figure I.9 :** Les énergies de gap en fonction de la moyenne de charge nucléaire pour les différentes phases Nowotny-Juza et alliages semi-Heusler calculées en utilisant les paramètres de maille optimisés.

### I.4.3. Composés Heusler

Semblable à la "règle des 18 électrons" pour les composés de semi Heusler à structure  $C1_b$ , une «règle des 24 électrons" a été trouvé pour la famille des composés Heusler contenant plus d'un métal de transition, à savoir les composés avec 24 électrons de valence sont semi- conducteurs, par exemple,  $Fe_2VAl$  [16, 60, 61].

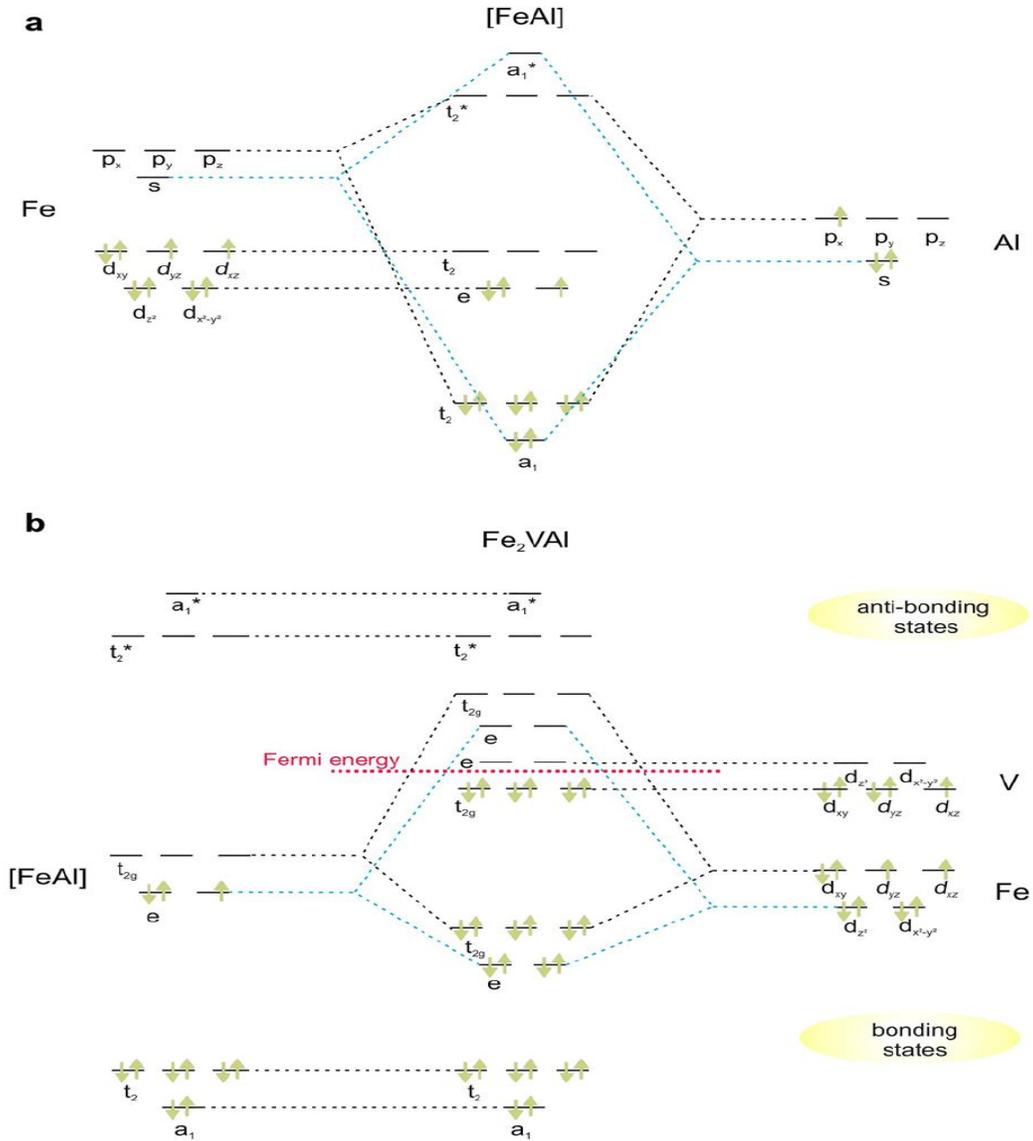
Comme dans les alliages semi-Heusler, les états s et p des éléments du groupe principal sont faibles en énergie et ils ne sont que partiellement occupés [62]. Par conséquent, une reprise partielle des électrons d des métaux de transition par ces orbitales est possible, ce qui réduit formellement le nombre d'électrons dans les états d correspondants (cinq électrons d pour  $Z=Al$ , Ga, et quatre pour  $Z=Si$ , Ge, Sn). Les états s sont séparés des états p par un intervalle d'énergie dont la taille est fonction de l'élément du groupe principal.

Il a été montré qu'il est très petit pour les composés contenant Al, cependant, pour les matériaux contenant Sn, il est beaucoup plus grand [63,64]. Par la suite, un modèle fondé sur une approche orbitale moléculaire classique est conçu pour avoir un aperçu sur la structure électronique du point de vue de la chimie. Pour expliquer l'interaction des états d, il faut d'abord décrire l'hybridation des atomes occupant le sous-réseau de type zinc blende, comme le montre la **figure I.10 (a)** en utilisant  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  comme exemple.

Les états s et p de Fe s'hybrident avec les états de Al, formant un ensemble d'orbitales liantes et un autre ensemble d'orbitales antiliantes  $a_1$  et  $t_2$  résultant en un sous réseau [FeAl]. Les états 3d de Fe montrent un éclatement entre les orbitales  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$  et  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  qui est typique d'un environnement tétraédrique.

Ces états forment des orbitales hybrides avec des états 3d pour le deuxième atome Fe ce qui résulte en deux ensembles d'orbitales e et  $t_{2g}$  c'est-à-dire un couplage d'orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  et une création d'une paire d'orbitales dégénérées liantes et antiliantes e (**Figure I.10 (b)**).

D'autre part, les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  forment des ensembles d'orbitales  $t_{2g}$  à triple dégénérescence. Enfin, les orbitales atomiques de V sont situées entre les états hybridés de Fe et sont situées près du niveau de Fermi. Le petit gap entre les états de V est responsable des propriétés semi-conductrices. Il faut noter que le gap dans les composés de Heusler avec 24 électrons de valence est considérablement plus faible que dans les composés semi-Heusler. Déjà de petites quantités de désordre atomique changent la densité d'états au voisinage de  $E_f$ , qui à son tour conduit à une perte des propriétés semi-conductrices.



**Figure I.10 :** Illustration schématique de l'hybridation de Fe<sub>2</sub>VAI. (a) Représentation de l'hybridation des atomes Fe et Al. (b) Les états formés interagissent avec les orbitales de V et le second atome Fe.

### I.5. Les propriétés structurales et les phénomènes ordre-désordre

Les propriétés des matériaux Heusler sont fortement dépendantes de l'arrangement atomique. Une intermixture partielle peut modifier distinctement la structure électronique. Comme décrit précédemment, les composés semi-Heusler sont des structures tétraédriques remplies et qui sont étroitement liées aux semi-conducteurs binaires. L'interaction de liaison covalente joue un rôle

important et leur ordre cristallin est conservé à la température de composition [65]. Ainsi, un désordre structural conduisant à une occupation des sites de réseau vacants ne se produit que rarement dans les composés semi-Heusler, alors que les phases  $X_2YZ$  présentent souvent des quantités considérables de désordre atomique.

### I.5.1. Composés semi-Heusler

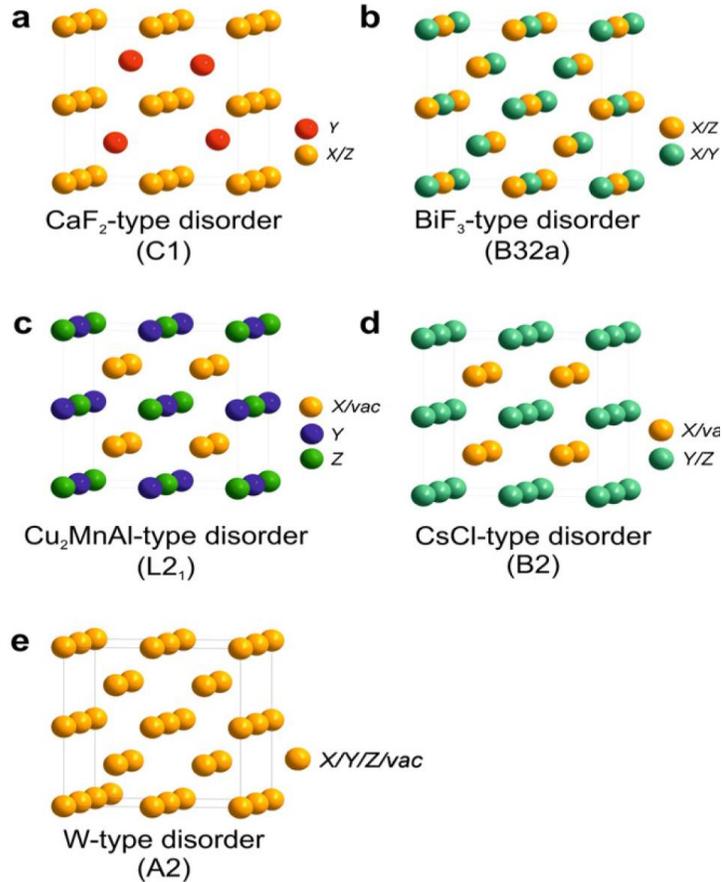
Dans la structure semi-Heusler différents types de désordre atomique sont possibles (tableau I.2). Un aperçu des types potentiels de désordre apparaît dans la Figure I.11, et une description détaillée de tous les arrangements atomiques possibles avec la structure Heusler peut être trouvée dans Référence [66].

**Tableau I.2 :** Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés semi Heusler

Occupation des sites	Formule générale	Type de structure ICSD	SB	Pearson	Groupe d'espace
4a, 4b, 4c	XYZ	LiAlSi (MgAgAs) <sup>a</sup>	C1 <sub>b</sub>	cF16	F-43m (N°. 216)
4a=4b, 4c	XZ <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	C1	cF12	Fm-3m(N°. 225)
4a, 4b, 4c=4d,	X <sub>2</sub> YZ	Cu <sub>2</sub> MnAl	L2 <sub>1</sub>	cF16	Fm-3m(N°. 225)
4a=4b, 4c=4d	XZ	CsCl	B2	cP2	Pm-3m(N°. 221)
4a=4c, 4b=4d	YZ	NaTl	B32a	cF16	Fd-3m (N°. 227)
4a=4b=4c=4d	X	W	A2	cI2	Im-3m (N°. 229)

Un mélange dans les positions de Wyckoff 4a et 4b des atomes donne une structure de type CaF<sub>2</sub> (C1, groupe d'espace Fm-3m, n ° 225). Contrairement à cela, les sites vacants peuvent devenir partiellement occupés, alors que dans le même temps, les positions vacantes sont introduites dans les autres sous-réseaux. Ainsi, une occupation partielle des sites 4d accompagnée par des vides sur les sites 4c donne une structure de type Cu<sub>2</sub>MnAl (L2<sub>1</sub>, groupe d'espace Fm-3m, n° 225), et un mélange supplémentaire des atomes sur les positions 4a et 4b conduit à un désordre de type CsCl (B2, Pm-3m, n° 221). D'autre part, si le site du réseau vacant est occupé partiellement par des atomes à partir du site 4b accompagné par un brassage des positions de 4a et 4c, on obtient une structure de type NaTl (B32a, Fd-3m, n° 227). Enfin, une distribution totalement aléatoire des trois atomes sur les quatre positions possibles donne lieu à un désordre de type tungstène (W, Im-3m, n° 229). Le tableau I.2 présente un résumé des différents types de structures, et différentes notations en fonction de la base de données structure de cristal inorganique

« Inorganic crystal structure database » (ICSD), les Rapports de structure « Strukturberichte » (SB), la base de données Pearson, ainsi que le groupe d'espace.

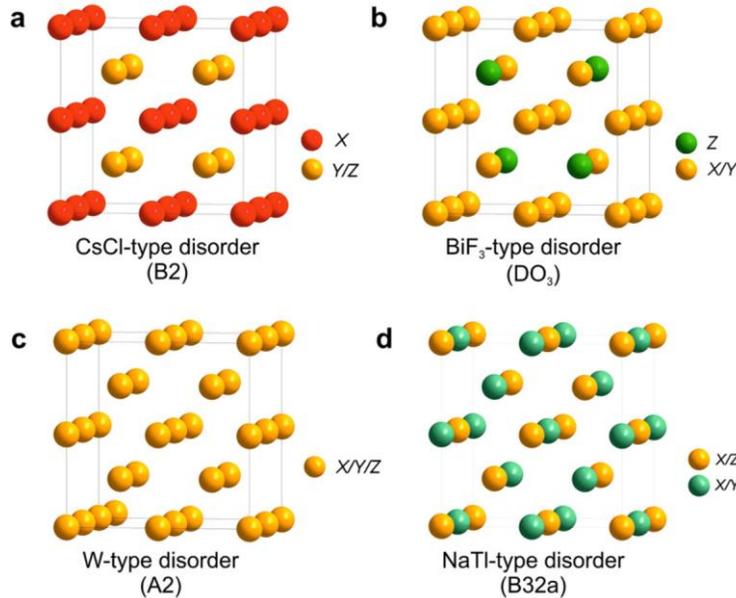


**Figure I.11 :** Vue d'ensemble des plus importants types de désordre pouvant survenir dans la structure semi-Heusler: (a) désordre de type  $\text{CaF}_2$ , (b) désordre de type NaTl, (c) désordre de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , (d) désordre de type CsCl, et (e) désordre de type tungstène.

### I.5.2. Composés Heusler

Comme pour les matériaux semi-Heusler, les propriétés des composés Heusler sont fortement dépendantes de l'ordre atomique. Les calculs de structure de bande montrent que de petites quantités de désordre au sein de la distribution des atomes sur les sites du réseau provoquent des changements notables dans leur structure électronique, et donc aussi dans leurs propriétés

magnétiques et de transport [67-69]. Par conséquent, une analyse minutieuse de leur structure cristalline est essentielle pour comprendre la relation structure-propriété des composés Heusler.



**Figure I.12 :** Présentation des différents types de désordre pouvant survenir dans la structure Heusler: (a) désordre de type CsCl, (b) désordre de type BiF<sub>3</sub> de type (c) désordre de type NaTl, et (d) désordre de type tungstène.

La figure I.12 montre la transition de la structures Heusler ordonnée vers les structures désordonnées les plus importantes, qui seront expliquées dans ce qui suit [18, 66, 70-72]. Si les atomes Y et Z sont uniformément réparties, les positions 4a et 4b deviennent équivalentes. Ceci conduit à une structure de type CsCl, aussi appelé désordre de type B2. En conséquence, la symétrie est réduite et le groupe d'espace résultant est Pm-3m. D'autre part, la distribution aléatoire de X et Y ou X et Z conduit à un désordre de type BiF<sub>3</sub> (groupe d'espace Fm3m, n ° 216, DO<sub>3</sub>). D'autres types de désordre existent, tels que la structure de type NaTl, mais qui est très rarement observée.

Dans ce type de structure les atomes X, qui occupent l'un des sous-réseaux cfc, sont mélangés avec les atomes Y, alors que les atomes X sur le second sous-réseau sont mélangés avec les atomes Z. Ce type de désordre est également connu comme le désordre B32a (groupe d'espace

Fd-3m, n° 227). Ici, les atomes X sont placés dans la position de Wyckoff 8a (0, 0, 0), tandis que Y et Z sont réparties de façon aléatoire dans la position 8b (1/2, 1/2, 1/2).

Contrairement à ces phénomènes de désordre partiel, toutes les positions deviennent équivalentes dans la structure de type tungstène avec un réseau bcc et une symétrie réduite (Im-3m (A2)). Le **tableau I.3** résume les différentes structures des composés Heusler. Le taux d'occupation des sites est corrélé à la formule générale correspondante.

**Tableau I.3 :** Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés Heusler

Occupation des sites	Formule générale	Type de structure ICSD	SB	Pearson	Groupe d'espace
X, X', Y, Z	XX'YZ	LiMgPdSn	Y	cF16	F-43m(N°. 216)
X=X, Y, Z	X <sub>2</sub> YZ	Cu <sub>2</sub> MnAl	L2 <sub>1</sub>	cF16	Fm-3m(N°. 225)
X, X'=Y, Z	XX <sub>2</sub> 'Z	CuHg <sub>2</sub> Ti	X	cF16	F-43m(N°. 216)
X=X'=Y, Z	X <sub>3</sub> Z	BiF <sub>3</sub>	DO <sub>3</sub>	cF16	Fm-3m(N°. 225)
X=X', Y=Z	X <sub>2</sub> Y <sub>2</sub>	CsCl	B2	cP2	Pm-3m(N°. 221)
X=Y, X'=Z	X <sub>2</sub> X <sub>2</sub> '	NaTl	B32a	cF16	Fd-3m(N°. 227)
X'=X'=Y=Z	X <sub>4</sub>	W	A2	cI2	Im-3m(N°. 229)

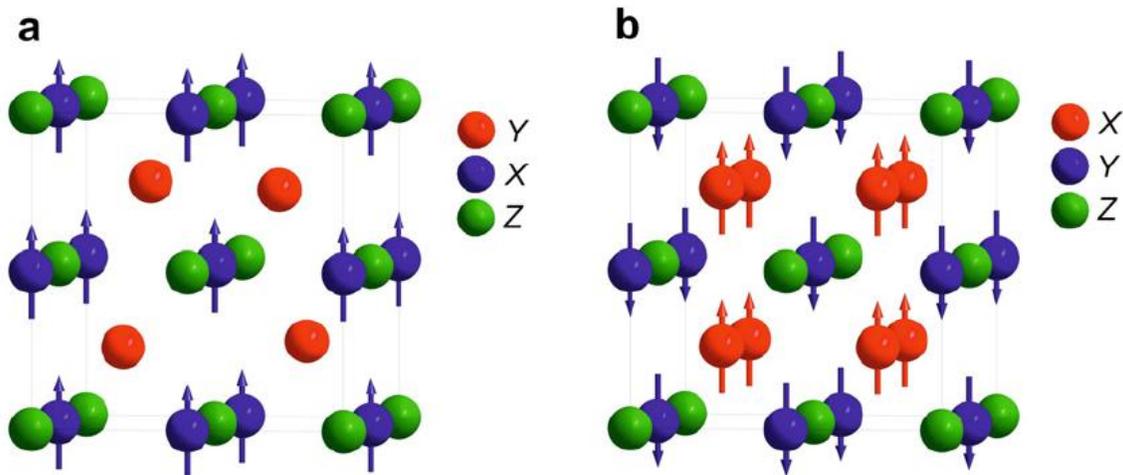
## I.6. Le magnétisme et alliages Heusler

En 1903, F. Heusler a constaté que le composé Cu<sub>2</sub>MnAl devient ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs non sont pas ferromagnétiques [1,2]. Cependant, il a fallu trois décennies jusqu'à ce que la structure cristalline ait été déterminée à être cubique à faces centrées [22,23]. 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 [73, 74]. Il a fallu attendre la prédiction du ferromagnétisme semi-métallique dans MnNiSb par de Groot et al. [48] et dans Co<sub>2</sub>MnSn par Kübler et al. [75] en 1983, pour que les matériaux Heusler retrouvent un intérêt scientifique.

Les matériaux XYZ présentent un sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique, comme indiqué dans la figure I.13. Dans la section I.4.2, il a été déjà mentionné que les matériaux semi-Heusler magnétiques de formule XYZ n'existent que pour X=Mn et Re. Ceci résulte de la nature localisée des quatre électrons 3d de Mn<sup>3+</sup> et des électrons 4f, respectivement, qui portent le moment magnétique.

Expérimentalement, un petit moment magnétique induit se retrouve également dans le nickel et aussi dans les métaux de transition qui se trouvent dans la fin de la liste. En effet, cette circonstance ne peut être négligée du point de vue des règles simples. Parmi les composés Heusler contenant Re connus dans la littérature la plupart des composés semi-conducteurs ou des systèmes métalloïdes sont antiferromagnétiques, ayant une faible température de Néel [58,76]. Étant donné que les ions magnétiques occupent le sous réseau NaCl, la distance est grande ce qui suggère une interaction magnétique basée sur un mécanisme de super-échange. Seuls quelques composés semi-Heusler ferromagnétiques sont décrits dans la littérature, par exemple NdNiSb et VCoSb [56,77]. Les composés semi-Heusler contenant du Mn sont ferromagnétiques semi-métalliques à haute température de Curie.

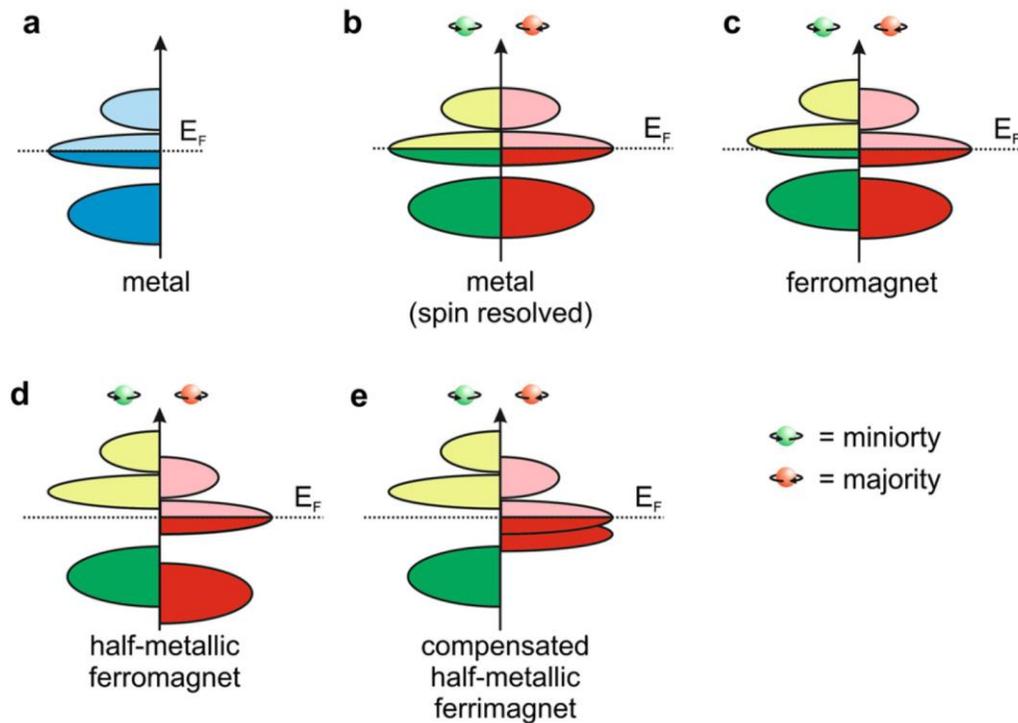
Dans les composés Heusler  $X_2YZ$  la situation est complètement différente à cause des deux atomes X qui occupent les sites tétraédriques, ce qui permet une interaction magnétique entre les atomes X et la formation d'un second sous-réseau magnétique plus délocalisé (Figure I.13). En raison de ces deux sous-réseaux magnétiques différents, les composés Heusler  $X_2YZ$  peuvent montrer toutes sortes de phénomènes magnétiques, aujourd'hui plusieurs types sont connus tel que ferromagnétisme, ferrimagnétisme et ferromagnétisme semi-métallique.



**Figure I.13 :** (a) Alliages semi-Heusler de type XYZ, seulement un sous réseau magnétique puisque seulement les atomes sur les emplacements octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) Les alliages Heusler de  $X_2YZ$ , nous avons deux sous réseaux magnétiques où nous pouvons trouver un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique.

### I.6.1. Le ferromagnétisme semi-métallique

Dans les années quatre-vingt, les propriétés magnéto-optiques inhabituelles de plusieurs composés Heusler ont motivé l'étude de leur structure électronique, qui a conduit à un résultat inattendu. Selon l'orientation de spin, certains matériaux Heusler se montrent métalliques et en même temps ils montrent des propriétés isolantes dans l'autre orientation de spin, une fonctionnalité appelée ferromagnétisme semi-métallique [48,75]. De Groot et al. ont mis au point un système de classification en distinguant trois types différents de ferromagnétisme semi-métallique [78].



**Figure I.14 :** Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un ferromagnétique, (d) un ferromagnétique semi-métallique, et (e) un ferrimagnétique semi-métallique.

La figure I.14 donne une représentation schématique de la densité d'états (DOS) de : (a) un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi, et (b) une représentation avec spin polarisé d'un

métal: les deux états sont identiques dans les deux directions de spin et tout aussi occupés, (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. 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.

### I.6.1.1. La règle Slater-Pauling

Slater et Pauling ont découvert que le moment magnétique  $m$  des éléments 3d et de leurs alliages binaires peut être estimé sur la base du nombre moyen d'électrons de valence ( $N_V$ ) par atome [79,80]. Les matériaux sont divisés en deux zones en fonction de  $m$  ( $N_V$ ). La première zone de la courbe Slater-Pauling est le domaine des faibles concentrations d'électrons de valence ( $N_V \leq 8$ ) et du magnétisme localisé. Ici, les structures liées principalement trouvées sont les bcc. Le second domaine est le domaine de concentrations élevées d'électrons de valence ( $N_V \geq 8$ ) et du magnétisme itinérant. Dans ce domaine, des systèmes avec des structures fermées sont trouvés (cfc et hcp).

Le fer est situé à la frontière entre le magnétisme localisé et itinérant. La figure I.15 (b) montre la courbe Slater-Pauling pour les métaux de transition et certains alliages. Les alliages Heusler sont situés dans la partie localisée de cette courbe. Par conséquent, nous nous concentrons sur cette partie de la courbe. Le moment magnétique est donné par l'équation :

$$m = N_V - 2n_{\downarrow} \quad (1)$$

Où  $2n_{\downarrow}$  désigne le nombre d'électrons dans les états minoritaires. Le minimum de la densité d'états minoritaire force le nombre d'électrons dans la bande d minoritaire d'être environ trois. En négligeant les électrons s et p, le moment magnétique dans la zone localisée de la courbe Slater-Pauling peut être calculé selon :

$$m \approx Nv - 6 \quad (2)$$

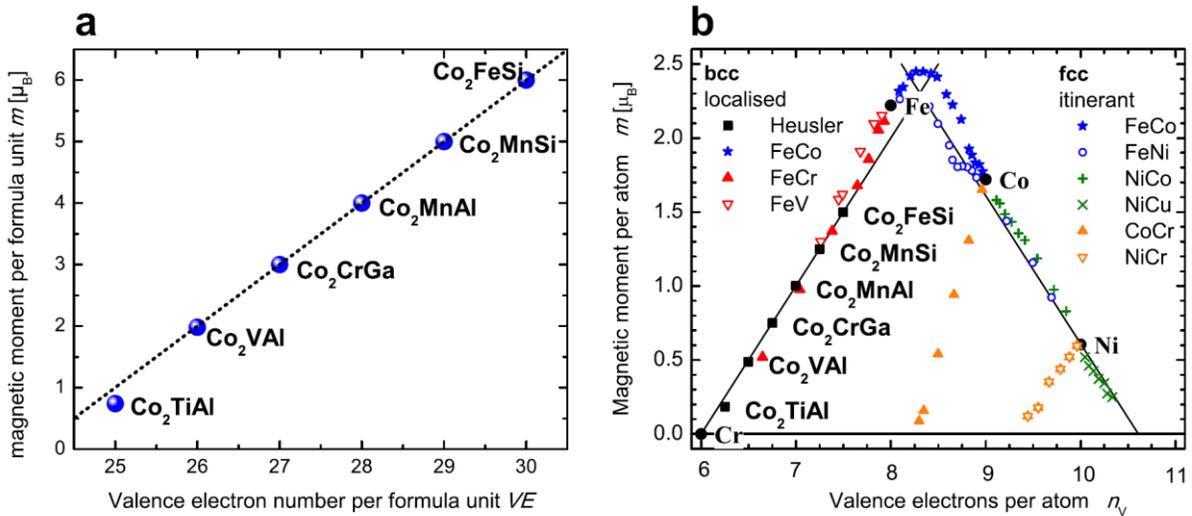
Ce qui signifie que le moment magnétique par atome n'est que le nombre moyen d'électrons de valence moins six. Les semi-métaux ferromagnétiques présentent par définition un gap dans les densités d'états minoritaires au niveau de Fermi. En raison de ce gap, le nombre d'états minoritaires occupés doit être un entier, ce qui est exactement confirmé pour le cas  $m=Nv-6$  [81, 82]. Cette règle peut conduire à des valeurs non entières, si la concentration moyenne des électrons de valence n'est pas entière. Ainsi, il est souvent plus pratique d'utiliser le nombre d'électrons de valence par unité de formule. Pour les composés semi-Heusler avec trois atomes par formule unitaire, la règle Slater-Pauling est donnée par :

$$m_{XYZ} = Nv - 18 \quad (3)$$

Dans le cas des alliages Heusler  $X_2YZ$ , il ya quatre atomes par maille conduisant à la formule :

$$m_{X_2YZ} = Nv - 24 \quad (4)$$

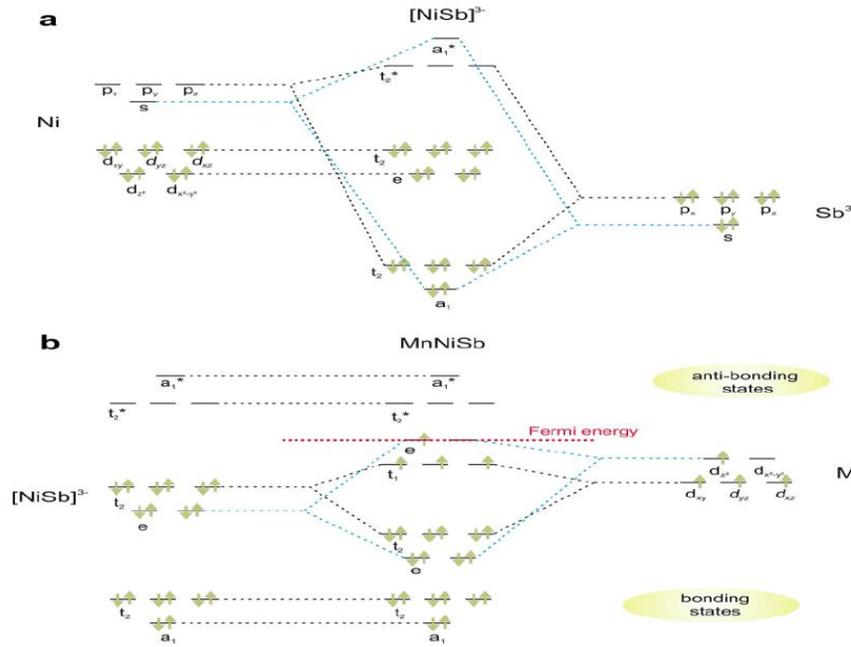
Le moment magnétique en fonction du nombre d'électrons de valence par unité de formule est représenté dans la [Figure I.15](#).



**Figure I.15 :** (a) Le moment magnétique par unité de formule des alliages Heusler à base de Co<sub>2</sub>. (b). Les valeurs du moment magnétique pour des métaux des transitions 3d et leurs alliages sont indiquées pour la comparaison.

Ces relations peuvent être facilement comprises sur la base des diagrammes d'orbitales moléculaires des composés de Heusler semi-métalliques. Tout d'abord, nous discutons l'exemple de MnNiSb ( $N_V=22$ ), qui est illustré dans la [figure I.16](#) présentant le schéma d'hybridation. La formation de la structure  $[\text{NiSb}]^{3-}$  est très similaire à celle de  $[\text{CoSb}]^{4-}$  décrite à la section I.4. Le couplage de ces orbitales hybrides  $[\text{NiSb}]^{3-}$  avec l'atome  $\text{Mn}^{3+}$  conduit à la formation de deux ensembles d'orbitales antiliantes. Les orbitales de liaison doublement occupées sont remplies avec 18 électrons de valence. Les quatre électrons de valence restants sont situés dans les orbitales hybrides antiliantes, mais maintenant il est énergétiquement favorable d'occuper une seule de ces orbitales, donnant lieu à un moment magnétique de valeur  $4 \mu_B$ .

Ce modèle est également confirmé par des calculs théoriques qui montrent que la bande de valence a un caractère Ni pour les deux directions de spin, mais seulement les états majoritaires de Mn sont observés, alors que la bande de conduction contient également des états minoritaires de Mn. Cela justifie l'occupation unique des orbitales hybrides proches du niveau de Fermi dans la [figure I.16](#).

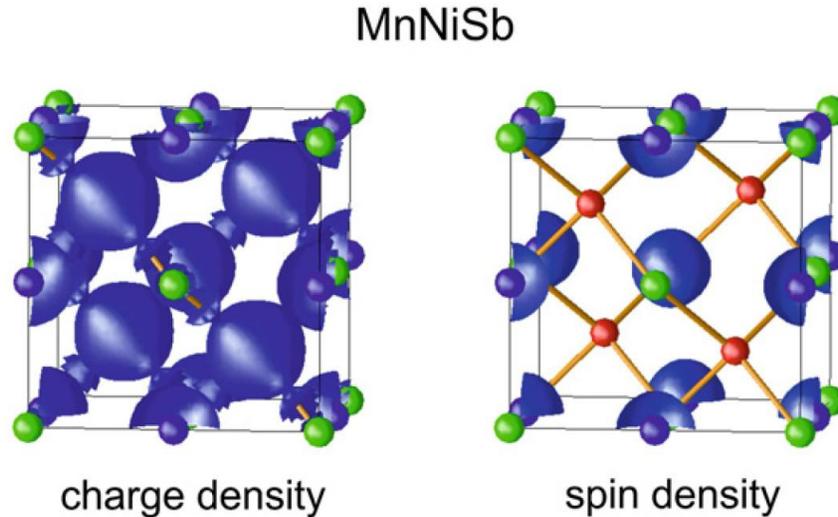


**Figure I.16:** Illustration schématique de l'hybridation de MnNiSb. (a) le sous réseau covalent zinc blende  $[\text{NiSb}]^3$  est formé à partir des états atomiques de Ni et Sn, (b) les orbitales hybrides  $[\text{NiSb}]^3$  interagissant avec les  $\text{Mn}^{3+}$ .

Nous tenons à souligner qu'en dehors de quelques exceptions, les composés semi-Heusler magnétiques ne sont stables que pour un certain nombre d'électrons de valence de 22 avec Mn ou un élément de terre rare sur le site du réseau octaédrique, ce qui peut être attribuée à la forte tendance à ce que le moment magnétique de Mn soit localisé, comme décrit par Kübler et al. [75].

Cette règle de Kübler joue un rôle important dans tous les composés Heusler. Leur état d'oxydation peut être décrit formellement comme étant  $\text{Mn}^{3+}$  avec une configuration  $d^4$  donnant lieu à un moment magnétique d'environ  $4 \mu_B$ . Le moment magnétique localisé de Mn est également représenté dans la distribution de densité de spin calculée de Mn dans MnNiSb, et présentée dans la Figure I.17. La modification du nombre d'électrons de valence à une valeur différente provient principalement de la formation d'une structure cristalline différente, par exemple MnCrSb, FeMnSb et  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  ne cristallisent pas dans la structure semi-Heusler [83, 84].

Une liste détaillée des moments magnétiques situés sur le site Mn Y est donnée dans référence [75].



**Figure I.17:** Distribution de densité de charge et densité de spin pour MnNiSb.

Maintenant, nous nous intéressons aux composés Heusler de type  $X_2YZ$  et à titre d'exemple nous discuterons  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  ( $N_V=29$ ). Ici le schéma d'hybridation (Figure I.18) ressemble à celui du semi-conducteur  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  ( $N_V=24$ ) (section I.4). Co et Si, qui sont situés dans le sous réseau zinc blende forment deux ensembles d'orbitales liantes  $t_2$  et antiliantes  $a_1$ . Les orbitales atomiques d de sous-structure [CoSi] et le second atome de Co construisent deux ensembles d'orbitales hybrides  $t_{2g}$  et  $e$ . Le Mn qui est situé sur le site du réseau octaédrique, insère ses états d entre ces états hybrides. Ces orbitales moléculaires sont remplies avec 29 électrons de valence selon la règle de Hund et le principe de Pauli. Les orbitales sont doublement occupées, résultant en une configuration électronique identique à celle du semi-conducteur  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ .

Il faut noter que la différence d'énergie entre les orbitales ci-dessus est si petite qu'une occupation à électron unique avec l'orientation du spin parallèle est énergétiquement favorable, entraînant un état semi-métallique et un moment magnétique de  $5 \mu_B$  par unité de formule. Cette similarité entre les  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  et  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  a été récemment confirmée par des calculs de structure de bande, révélant que la structure de bande minoritaire change à peine lorsqu'on passe d'un composé de Heusler semi-conducteur à un ferromagnétique semi-métallique [85].

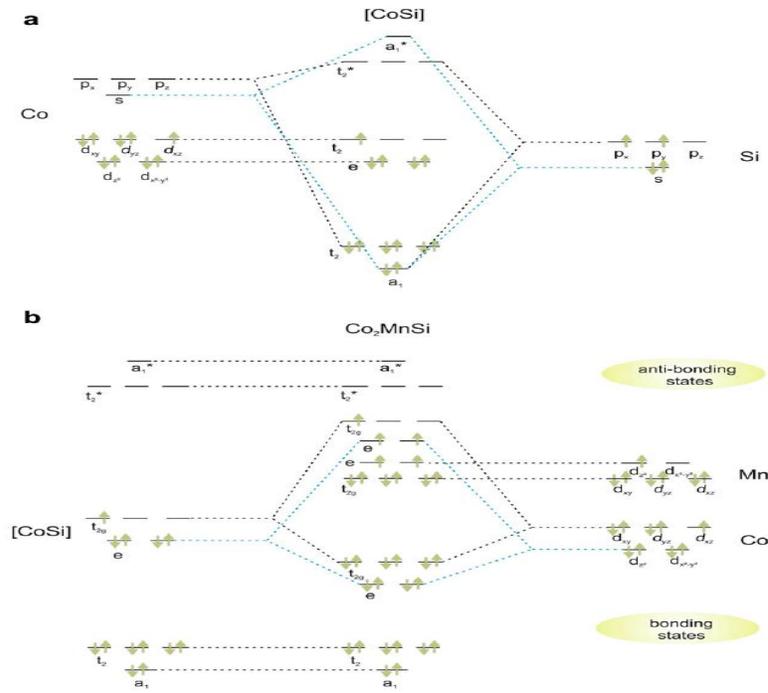
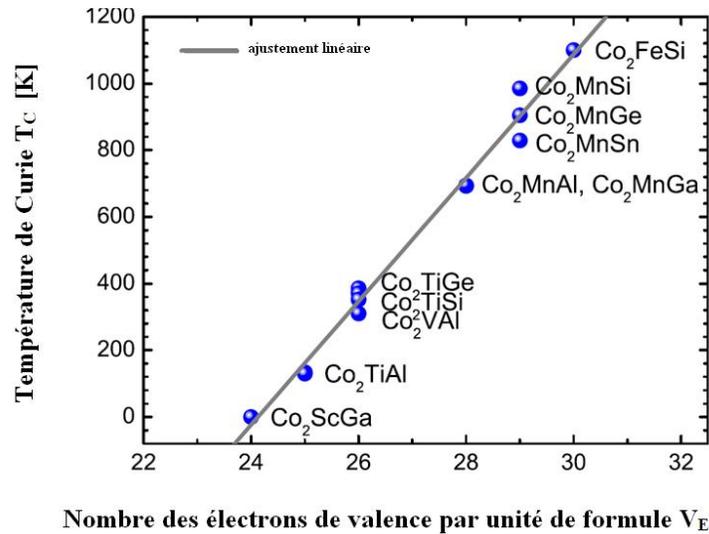


Figure I.18 : Diagramme d'orbitale moléculaire pour Co<sub>2</sub>MnSi.

Par conséquent, le moment magnétique des matériaux Heusler semi-métalliques change de façon linéaire avec le nombre d'électrons de valence selon la loi  $M=V_E-24$  comme indiqué dans la Figure I.15. Seuls quelques-uns d'entre eux avec  $V_E \leq 24$  sont connus, nous prendrons l'exemple de Mn<sub>2</sub>VAI qui est un ferromagnétique semi-métallique avec 22 électrons de valence [86]. En remplaçant l'atome Co dans la moitié des atomes de Mn dans la position X, (Co<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>VAI devient non magnétique avec 24 électrons de valence [87]. Cet exemple montre que la règle Slater-Pauling est également valable pour les composés Heusler quaternaires.

En outre, la température de Curie ( $T_C$ ) des composés Heusler à base de Co<sub>2</sub> montre une dépendance linéaire dans le moment magnétique [10]. En raison du comportement Slater-Pauling du moment magnétique,  $T_C$  suit une loi linéaire, considérée comme une fonction des électrons de valence, comme indiqué dans la Figure I.19. Cette loi linéaire est interrompue pour des matériaux ayant  $V_E=27$ . Des études théoriques ont révélé que les moments magnétiques dans Co et dans les sites Y augmentent en même temps que  $V_E$ , ce qui conduit à une non-linéarité avec le moment magnétique. Ceci est compensé par les variations de la moyenne d'échange de Heisenberg

entraînant une dépendance linéaire dans  $V_E$  [88,89]. Il convient de noter que l'aimantation en fonction de la température descend très lentement. Pour  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  une réduction de moins de 1% est observée lors du changement de la température de 5 K à la température ambiante. En fait,  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  est le composé Heusler avec le moment magnétique élevé de  $5,97 \mu_B$  à 5 K et de température de Curie très élevée de 1100 K [10,90].



**Figure I.19** : La température de Curie des composés Heusler à base de  $\text{Co}_2$ .

### I.6.1.2. La relation entre le désordre et la polarisation de spin

L'effet de désordre atomique sur la structure électronique des alliages semi-Heusler a été pour la première fois étudié par Ebert et Schütz pour  $\text{MnPtSb}$  [91]. La densité d'états locale (LDOS) a été calculée en utilisant la méthode spin polarisé relativiste Korringa-Kohn-Rostocker (KKR) dans le cadre d'une approximation de sphère atomique (ASA). La comparaison de la bande de spin minoritaire au niveau de Fermi  $E_F$  entre un composé ordonné et un autre désordonné a révélé que les états d'impuretés comblent la bande gap localement. Cet effet est plus prononcé dans le cas des atomes de Mn sur les sites Pt, dans lequel un pic apparaît dans la partie des spins minoritaires, conduisant à une nette réduction de la polarisation de spin et du moment magnétique. Une étude plus quantitative sur l'effet de désordre atomique a été réalisée par Orgassa et al. pour  $\text{MnNiSb}$  [92,93]. Ici, l'effet des distributions atomiques aléatoires sur chaque site du réseau a été étudié par la méthode KKR-ASA combinée avec l'approximation du potentiel cohérent (CPA). Les auteurs considèrent différents types de désordre atomique: l'échange partiel

de Ni et Mn, l'occupation partielle des sites vacants du réseau par Mn et Ni ou Sb. Dans tous les cas, les états de désordre induit apparaissent dans la direction des spins minoritaires, ce qui entraîne une réduction de la largeur de bande et une réduction de la polarisation de spin au niveau de Fermi. Bien que la polarisation de spin reste à 100% pour les niveaux de désordre inférieur à quelques pour cent, une baisse considérable est constatée pour des valeurs supérieures à 5%. Par exemple, la polarisation de spin est réduite à 52% pour 5% d'échange Mn-Ni. Quand Mn et Sb occupent les sites vacants du réseau, une réduction des valeurs aussi marquée que 24% aura lieu. Une analyse très attentive de la structure est nécessaire pour obtenir des polarisations de spin élevées dans les matériaux semi-Heusler. Des défauts intrinsèques dans MnNiSb et leurs conséquences pour la polarisation de spin ont également été étudiés théoriquement par Attema et al. [94]. Les auteurs ont montré que la plupart des types de défauts qui sont susceptibles de se produire n'influencent pas la polarisation de spin distinctement.

L'effet de magnétorésistance tunnel (TMR) a été observé pour la première fois à la température ambiante dans les jonctions tunnel magnétiques avec des électrodes de type CsCl désordonnés (B2) [95].

Afin de clarifier la relation entre le désordre atomique et la polarisation de spin, Miura et al. ont étudié théoriquement la structure électronique dans  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Al}$ , sur la base de calculs du premier principe [67, 96].

Cette étude a révélé que dans la phase  $\text{Co}_2\text{CrAl}$ , la polarisation de spin reste élevée (plus de 90%), même pour un échange complet entre Cr et Al. Une analyse détaillée de la densité d'états (DOS) et de la densité d'états locale (LDOS) des états 3d pour Co a révélé que le déficit énergétique de la DOS minoritaire près du niveau de Fermi est principalement constitué des états 3d de Co.

Ainsi, le désordre entre Cr et Al n'affecte pas significativement la structure électronique près du niveau de Fermi, et par conséquent, le caractère semi-conducteur des groupes minoritaires est toujours conservé, même dans la structure désordonnée B2. La polarisation du spin des  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Al}$  est réduite avec l'augmentation de la concentration de Fe pour la structure ordonnée  $L2_1$  et aussi la structure désordonnée B2, la polarisation de spin est évaluée à 90% et 77% pour les structures de type  $L2_1$  et B2, respectivement [96]. Contrairement à l'échange Cr-Al,

l'échange Co-Cr donne lieu à une réduction considérable de la polarisation de spin, en raison de l'apparition des états anti-sites 3d de Co dans la bande des spins minoritaires. Le moment magnétique total est réduit linéairement de  $3 \mu_B$  par unité de formule avec une quantité croissante de désordre Co-Cr. Wurmehl et al. ont montré que cette réduction du moment magnétique total peut être attribuée à l'ordre ferrimagnétique avec un alignement antiparallèle des moments anti-site Cr aux autres moments magnétiques sur le Cr ordinaire et sur les Co [97].

### I.6.2. Les ferrimagnétiques compensés

Les matériaux ferrimagnétiques semi-métalliques sont de bons candidats pour l'application dans les appareils magnéto-électroniques. L'avantage d'une interaction ferrimagnétique est la réduction du moment magnétique résultant due à la compensation des moments portés par les différents sous-réseaux.

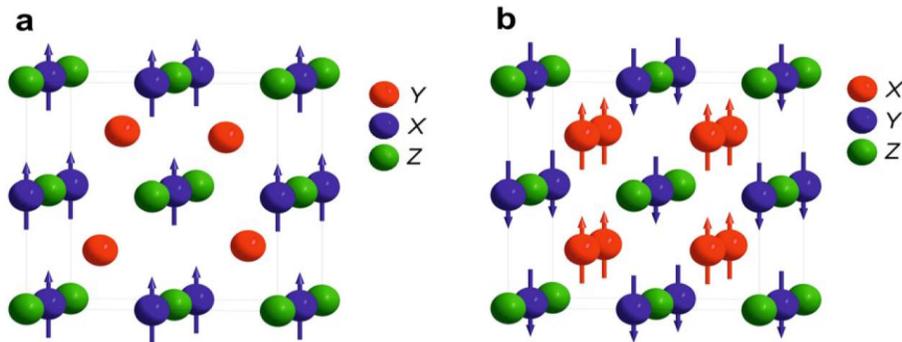
Ces matériaux offrent des avantages distincts par rapport à leurs homologues ferromagnétiques dus à leur faible moment magnétique. Le ferrimagnétique compensé idéal présenterait un moment magnétique total de valeur zéro, initialement nommé "compensé antiferromagnétique", phénomène observé par Pickett [98]. D'autres applications intéressantes peuvent être envisagées, car ces ferrimagnétiques ne donnent pas lieu à de forts champs parasites et sont moins affectés par les champs magnétiques externes. Un cas idéal pour l'application serait un ferrimagnétique compensé semi- métallique, puisqu'il serait une électrode à polarisation de spin parfaitement stable dans un dispositif à jonction, en particulier pour la commutation magnétique induite par un courant qui utilise l'effet de transfert de spin.

Le couple de transfert de spin (Spin-transfer torque-STT), qui fournit une solution de commutation de puissance ultra-faible (écriture) et rend une réduction d'échelle d'une la cellule binaire inférieure à 10 nm possible, est prévu pour être la prochaine étape clé pour le développement des dispositifs pratiques en spintronique.

Pour les appareils de radiofréquence un nouveau type d'un couple de transfert de spin nano oscillateur intégré (STTNO) a été proposé pour les télécommunications. Dans un tel dispositif le STT provoque une précession de l'aimantation des couches magnétiques libres, qui conduit à la génération de micro-ondes à des fréquences GHz.

### I.6.2.1. Composés semi-Heusler

Les composés semi-Heusler ne possèdent qu'un seul sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique, comme indiqué dans la [Figure I.20](#). Dans la littérature, il existe de nombreux exemples de composés ferrimagnétiques ou antiferromagnétiques, qui sont facilement supposés être des matériaux semi-Heusler. En fait, la plupart de ces matériaux, par exemple CrMnSb, FeMnSb, cristallisent dans des types de structure différente de la structure semi-Heusler [\[76\]](#).



**Figure I.20 :** (a) Composés semi-Heusler XYZ qui montrent un seul sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) composés Heusler  $X_2YZ$  qui ont deux sous-réseaux magnétiques pouvant se coupler ferromagnétiquement ou antiferromagnétiquement.

### I.6.2.2. Composés Heusler.

Dans les alliages Heusler, deux sous-réseaux magnétiques permettent le couplage antiferromagnétique des moments magnétiques atomiques, ce qui conduit à des matériaux ferrimagnétiques ou ferromagnétiques voire complètement ferrimagnétiques compensés (voir [Figure I.20](#)). Une combinaison de ce qui précède explique règle Slater-Pauling et la règle Kübler qui permet la prédiction du ferrimagnétisme semi-métallique complètement compensé dans les alliages Heusler avec 24 électrons de valence [\[99\]](#).

Dans ces composés, les deux atomes sur le site X doivent compenser le moment magnétique de l'atome du site Y (surtout Mn). La condition préalable à Mn d'être situé dans la position Y, c'est qu'il est le métal de transition le plus électropositif dans le composé (cf. section I.3). Les seuls éléments possibles pour occuper la position X sont, par conséquent, Fe, Co, Ni, Cu et Zn, ainsi que Mn lui-même. Le nombre total d'électrons de valence de 24 limite les combinaisons possibles

pour les composés binaires  $Mn_2MnZ$ , avec  $Z$  étant un élément du troisième groupe principal de la classification périodique. Wurmehl et al. étaient les premiers à concevoir le matériau  $Mn_2MnGa$  (ou simplement  $Mn_3Ga$ ). Ceci a conduit à un matériau ferrimagnétique semi-métallique totalement compensé avec la structure Heusler  $L2_1$  dont  $Mn^{3+}$  occupe la position octaédrique (règle Kübler) [99]. Les deux moments magnétiques des atomes de manganèse sur des positions tétraédriques annulent le moment de  $Mn^{3+}$  donnant une aimantation de valeur zéro.

La synthèse de  $Mn_3Ga$  a toutefois révélé que ce composé ne cristallise pas dans la structure de Heusler ordonnée, mais dans une autre structure quadratique déformée de prototype [100, 101]. Les calculs ab initio pour cette structure cristalline déformée montrent que le  $Mn_3Ga$  est ferrimagnétiquement ordonné de moment magnétique total d'environ  $1.7 \mu_B$ .

Une densité d'état électronique des spins minoritaires supérieure à la densité d'état électronique des spins majoritaires au niveau de Fermi  $E_F$  indique une différence distincte dans la conductivité entre les deux directions de spin. En outre, une anomalie magnétique prononcée a été observée, ce qui suggère que  $Mn_3Ga$  est un ferrimagnétique magnétique frustré. En raison de la distorsion tétragonale, ce composé est un candidat prometteur en tant qu'électrode avec une anisotropie magnétique perpendiculaire pour les dispositifs de couple de spin.

Un comportement ferrimagnétique est également observé dans les composés  $Mn_2YZ$  avec un nombre d'électrons de valence différent de 24. Si la structure Heusler inverse est formée et un atome de Mn est situé dans un site du réseau à coordination octaédrique, le moment magnétique local de Mn est fortement localisé (règle de Kübler) et peut être partiellement compensé par les atomes dans les positions de X. La structure Heusler inverse est formée si la charge nucléaire de Y est supérieure à celle de Mn, soit seulement pour  $Z(O) \geq Mn$  (voir Figure I.5 pour comparaison). Cependant, une structure en spirale magnétique incommensurable avec aimantation zéro a été observée pour le composé  $Mn_3Si$  [102, 103]. Ceci s'explique par un échange direct entre les atomes de Mn sur les positions Y stimulant la formation d'une configuration antiferromagnétique colinéaire des moments de ce sous-réseau [104] et une interaction d'échange avec les atomes de Mn sur les positions  $X_2$ , qui stimulent une orientation parallèle d'autres moments Mn. Ainsi, une compétition entre les interactions ferromagnétique et antiferromagnétique efficace conduit à la formation de la configuration colinéaire en spirale.

### I.7. Les composés Heusler dans les dispositifs pour les applications spintroniques

La découverte de l'effet de magnétorésistance géante (GMR) dans les multicouches et sandwichs magnétiques en 1986 par P. Grünberg [105] et A. Fert [106] a révolutionné le domaine de la technologie de l'information.

Pour cette découverte exceptionnelle, ils ont reçu le prix Nobel de physique en 2007. Aujourd'hui, nous sommes en contact avec la spintronique dans notre vie quotidienne, par les vanes de spin basées sur l'effet GMR, qui sont utilisées dans les disques durs magnétiques. Dans une telle vane de spin, deux couches magnétiques prennent en sandwich une très mince entretoise métallique non magnétique. Si l'aimantation des deux couches ferromagnétiques est alignée dans la direction parallèle, la résistance du dispositif est faible, tandis que la résistance est élevée, si les couches ferromagnétiques sont alignées antiparallèlement.

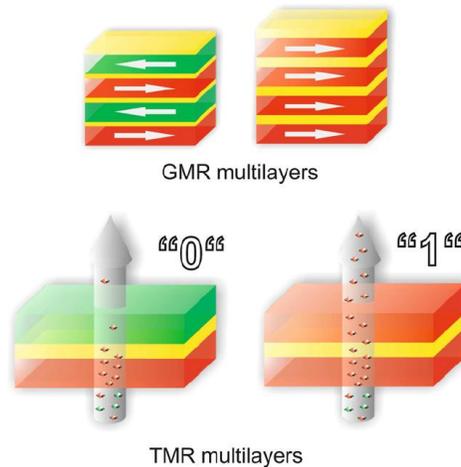
En haut de la [figure I.21](#) un exemple d'un tel système Fe-Cr-Fe multicouche est présenté [106]. En appliquant un champ magnétique, la résistivité de ces empilements peut être diminuée par des ordres de grandeur. En fonction de l'épaisseur des couches d'espacement Cr, l'échange entre les couches de couplage entre les couches de Fe passe d'un état ferromagnétique (parallèle) à un état antiferromagnétique (anti-parallèle).

Les mesures de la résistivité électrique montrent qu'un échange antiferromagnétique conduit à une forte résistance, qui peut être modifiée en appliquant des champs magnétiques externes. La résistivité diminue lorsque la configuration de l'aimantation dans les couches voisines de Fe est changée de l'état antiparallèle à l'état parallèle. Les électrons orientés de spin des couches de Fe sont accélérés par un champ électrique appliqué, jusqu'à ce qu'ils rencontrent un centre de diffusion. À condition que l'épaisseur de la couche intermédiaire soit inférieure à la longueur de cohérence, l'électron arrive à l'interface de la couche ferromagnétique voisine, portant toujours son orientation de spin initiale. Dans le cas des couches ferromagnétiques couplées de Fe, nous avons une forte probabilité pour que l'électron entre dans la couche adjacente, grâce à l'orientation de spin correspondante. Si le couplage d'échange est antiferromagnétique, les électrons sont fortement dispersés à l'interface, résultant en une résistance élevée. Le ratio de magnétorésistance d'une multicouche Fe-Cr-Fe atteint 79% à 4 K et 20% à la température ambiante pour des systèmes avec une couche Cr d'épaisseur 9 Å [106].

D'autre part, une tête de lecture ou un dispositif de détection magnétique est constitué d'un matériau de film mince multicouche avec une alternance de métaux ferromagnétiques et non magnétiques. En fait, IBM a introduit ces appareils en 1997 [107]. Dans un dispositif GMR le courant peut circuler soit d'une façon perpendiculaire aux interfaces (CPP, current-perpendicular-to-plane), ou parallèlement aux interfaces (CIP, current-inplane).

La GMR a été découverte dans une configuration CIP, mais la configuration CPP montre des effets encore plus importants. Une vanne de spin est constituée de deux couches ferromagnétiques prenant en sandwich une couche de métal non magnétique mince. L'une des couches magnétiques est «épinglée» par un matériau antiferromagnétique, et est donc insensible aux champs magnétiques modérés, la seconde couche est "libre", c'est à dire son aimantation peut être orientée par l'application de petits champs magnétiques.

Les vannes de spin GMR ont conduit à une augmentation spectaculaire de la densité de stockage, mais le développement des nouvelles technologies avec des vitesses incroyablement élevées, l'ère de la GMR est remplacée par des dispositifs à effet tunnel dépendant du spin. Le remplacement de l'entretoise métallique par un cordon de matériau isolant résulte en une augmentation de la magnéto-résistance par un facteur de 10 par rapport aux vannes de spin GMR. Comme l'effet est basé sur l'effet tunnel des électrons à travers une barrière isolante, ces nouveaux appareils sont connus comme des jonctions tunnel magnétiques (MTJs) ou appareils à magnéto-résistance tunnel (TMR) (Figure I.21) [108].



**Figure I.21 :** Illustration des dispositifs de base pour la spintronique. Dans la partie supérieure, des multicouches GMR. Dans la partie inférieure, un dispositif TMR.

Fait intéressant, le but ultime de la spintronique repose sur quelques points, c'est à dire un dispositif tunnel avec un effet de magnétorésistance de plusieurs milliers de pour cent, peut être atteint par deux techniques différentes. La première consiste à concevoir la barrière d'isolation, et l'autre à développer de nouveaux matériaux d'électrodes avec 100 % de polarisation de spin. Les candidats potentiels sont les oxydes ferromagnétiques semi-métalliques ainsi que des métaux ferromagnétiques semi-métalliques, tels que les composés Heusler. En particulier, les matériaux Heusler à base de  $\text{Co}_2$  ont été intensément étudiés en raison de leur fort potentiel de nouveaux matériaux d'électrodes dans des dispositifs spintroniques, tels que les jonctions tunnel magnétiques (MTJs) [95, 109-114], les appareils à magnétorésistance géante (GMR) [115-119], et pour l'injection de spin des électrodes ferromagnétiques dans les semi-conducteurs [120].

**Références:**

- [1] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [2] F. Heusler, Verh DPG 5(1903) 219.
- [3] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, Angew Chem Int Ed 46 (2007) 668.
- [4] S. Sakurada, N. Shutoh, Appl Phys Lett 86 (2005) 082105.
- [5] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser, S. C. Zhang, Nat. Mat 9 (2010)541.
- [6] H. Lin, A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, R.J. Cava, Nat Mat 9 (2010)546.
- [7] P.G. Van Engen, K.H. J. Bushow, R. Jongebreur, M. Erman, Appl Phys Lett 42 (1983)202.
- [8] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, Nat Mat 4 (2005) 450.
- [9] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, Nature 439 (2006)957.
- [10] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, Appl Phys Lett 88 (2006) 032503.
- [11] W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, Phys Rev B 81 (2010) 140402.
- [12] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, Z Naturforsch B 31 (1976)1540.
- [13] H. Hohl, A.P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, E. Bucher, J Phys Condens Matter 11 (1999)1697.
- [14] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, Solid State Sci 8 (2006)560.
- [15] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, Phys Rev B 68 (2003)104330.
- [16] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, Phys Rev Lett 79 (1997) 1909.
- [17] M. Morcrette, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstrom, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, Electrochim Acta 52 (2007) 5339.
- [18] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; 1988. 75-184.
- [19] H. Nowotny, W. Sibert, Z. Metallkunde 33 (1941) 391.
- [20] P. Villars, L.D Calvert. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. American Society of Metals; 1991.
- [21] J. Nuss, M. Jansen, Z Anorg Allg Chem 628 (2002) 1152.
- [22] O. Heusler, Ann Phys 19 (1934) 155.
- [23] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, Proc Roy Soc A 144 (1934) 340.
- [24] W.H. Butler, C.K.A. Mewes, C. Liu, T. Xu, arXiv:1103.3855v1.
- [25] M. Puselj, Z. Ban, Croat Chem Acta 41 (1969) 79.
- [26] V.V. Surikov, V.N. Zhordochkin, T.Y. Astakhova, Hyperfine Interact 59 (1990)469.
- [27] N. Lakshmi, A. Pandey, K. Venugopalan, Bull Mater Sci 25 (2002) 309.
- [28] R. Juza, F. Hund, Naturwiss 33 (1946) 121.
- [29] R. Juza, F. Hund, Z Anorg Chem 257 (1948) 257.
- [30] H. Nowotny, K. Bachmayer, Monatsh Chem 81 (1950)488.
- [31] F. Kalarasse, B. Bennecer, J Phys Chem Sol 67 (2006) 846.
- [32] A.E. Carlsson, A. Zunger, D.M. Wood, Phys Rev B 32 (1985) 1386.
- [33] D.M. Wood, A. Zunger, R. de Groot, Phys Rev B 31 (1985) 2570.
- [34] H.W.A.M. Rompa, M.F.H. Schuurmans, F. Williams, Phys Rev Lett 52 (1984) 528.

- [35] S.H. Wei, A. Zunger, *Phys Rev Lett* 56 (1986) 528.
- [36] L. Spina, Y.Z. Jia, B. Ducourant, M. Tillard, C. Belin, *Z Kristallogr* 218 (2003) 740.
- [37] H. Nowotny, F. Holub, *Monatsh Chem.* 91 (1960) 877.
- [38] J.J. Martin, *J Phys Chem Solids* 33 (1972) 1139.
- [39] K. Kuriyama, K. Kushida, R. Taguchi, *Solid State Commun.* 108 (1998) 429.
- [40] R. Bacevicz, T.F. Ciscek, *Appl Phys Lett* 52 (1988) 1150.
- [41] F. Kalarasse, B. Bennecer, A. Mellouki, *J Phys Condens Matter* 18 (2006)7237.
- [42] J.A. Van Vechten, *Phys Rev* 117 (1969) 1007.
- [43] D. Kieven, R. Klenk, S. Naghavi, C. Felser, T. Gruhn, *Phys Rev B* 81 (2010)075208.
- [44] T. Gruhn, *Phys Rev B* 82 (2010) 125210.
- [45] A. Walsh, S.H. Wei, *Phys Rev B* 76 (2007) 195208.
- [46] G.K.H. Madsen, *J Am Chem Soc* 128 (2006) 12140.
- [47] J. Barth, G.H. Fecher, M. Schwind, A. Beleanu, C. Felser, A. Shkabko, *J Electron Mater* 39 (2010) 1856.
- [48] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys Rev Lett* 50 (1983) 2024.
- [49] J. Pierre, R.V. Skolozdra, J. Tobola, S. Kaprzyk, C. Hordequin, M.A. Kouacou, *J Alloy Compd* 262-263 (1997) 101.
- [50] D. Jung, H.J. Koo, M.H. Whangbo, *J Mol Struct Theochem* 527 (2000) 113.
- [51] A. Rehr, T.Y. Kuramoto, S.M. Kauzlarich, J. Del Castillo, D.J. Webb, *Chem Mater* 6 (1994) 93.
- [52] J. Tobola, J. Pierre, *J Alloy Compd* 296 (2000) 243.
- [53] S. Ögüt, K.M. Rabe, *Phys Rev B* 51 (1995) 10443.
- [54] W. Jeitschko, *Met Trans* 1 (1970) 3159.
- [55] H.C. Kandpal, C. Felser, R. Seshadri, *J Phys D Appl Phys* 38 (2005) 1.
- [56] L. Heyne, T. Igarashi, T. Kanomata, K.U. Neumann, B. Ouladdiaf, K.R.A. Ziebeck, *J Phys Condens Matter* 17 (2005) 4991.
- [57] T. Nobata, G. Nakamoto, M. Kurisu, Y. Makihara, T. Tokuyoshi, I. Nakai, *Jpn J Appl Phys* 38 (1999) 429.
- [58] K. Gofryk, D. Kaczorowski, T. Plackowski, A. Leithe-Jasper, Y. Grin, *Phys Rev B* 72 (2005) 094409.
- [59] A. Perlov, A. Yaresko, V. Antonov, Spin-polarized relativistic linear muffin-tin orbitals package for electronic structure calculations, PY-LMTO, unpublished.
- [60] K. Endo, H. Matsuda, K. Ooiwa, M. Iijima, K. Ito, T. Goto, *J Phys Soc Jpn* 66 (1997) 1257.
- [61] N. Kawamiya, Y. Nishino, M. Matsuo, S. Asano, *Phys Rev B* 44 (1991) 12406.
- [62] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, *Phys Rev B* 66 (2002) 174429.
- [63] T. Graf, G.H. Fecher, J. Barth, J. Winterlik, C. Felser, *J Phys D Appl Phys* 42 (2009) 084003.
- [64] J. Barth, B. Balke, G.H. Fecher, H. Stryhanyuk, A. Gloskovskii, S. Naghavi, *J Phys D Appl Phys* 42 (2009) 185401.
- [65] I. Skovsen, L. Bjerg, M. Christensen, E. Nishibori, B. Balke, C. Felser, B. B. Iversen, *Dalton Trans* 39 (2010) 10154.
- [66] G.E. Bacon, J.S. Plant, *J Phys F Met Phys* 1 (1971) 524.
- [67] Y. Miura, K. Nagao, M. Shirai, *Phys Rev B* 69 (2004) 144413.
- [68] H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, M. Wojcik, R. Seshadri, C. Felser, *J Phys D Appl Phys* 40 (2007) 1587.
- [69] S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman, *Phys Rev B* 69 (2004) 094423.

- [70] P.J. Webster, *Contemp Phys* 10 (1969) 559.
- [71] R.A. Ziebeck, K.U. Neumann, *Landolt-Börnstein - group III condensed matter*, vol. 32C. Berlin: Springer; 2001. pp. 64-314.
- [72] T. Graf, F. Casper, J. Winterlik, B. Balke, G.H. Fecher, C. Felser, *Z Anorg Allg Chem* 635 (2009) 976.
- [73] P.J Webster, *J Phys Chem Solids* 32 (1971) 1221.
- [74] S. Brooks, J.M Williams, *Phys. Stat Sol A* 32 (1975) 413.
- [75] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, *Phys Rev B* 28 (1983) 1745.
- [76] F. Casper, C. Felser, *Z Allgem Anorg Chem* 634 (2008) 2418.
- [77] K. Hartjes, W. Jeitschko, *J Alloys Compd* 226 (1995) 81.
- [78] C.M. Fang, G.A. de Wjjs, R.A. de Groot, *J Appl Phys* 91 (2002) 8340.
- [79] J.C. Slater, *Phys Rev* 49 (1936)537.
- [80] L. Pauling, *Phys Rev* 54 (1938) 899.
- [81] J. Kübler, *Theory of itinerant electron magnetism*. Oxford: Clarendon Press; 2000.
- [82] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V Ksenofontov, C Felser, H.J. Lin, *Phys Rev B* 72 (2005) 184434.
- [83] R.A. de Groot, A.M. van der Kraan, K.H.J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater* 61 (1986) 330.
- [84] R.A de Groot, *Physica B* 172 (1991) 45.
- [85] J. Kübler, G.H. Fecher, C. Felser, Private communication.
- [86] R. Weht, W.E. Pickett, *Phys Rev B* 60 (1999) 13006.
- [87] I. Galanakis, P. Dederichs, *Halfmetallic alloys (lecture notes in physics)*, vol. 676. Berlin: Springer Verlag; 2005.
- [88] J. Kübler, G.H. Fecher, C. Felser, *Phys Rev B* 76 (2007) 024414.
- [89] G.H. Fecher, H.C. Kandpal, S. Wurmehl, C. Felser, G. Schönhense, *J Appl Phys* 99 (2006) 08J106.
- [90] S. Wurmehl, G.H. Fecher, V. Ksenofontov, F. Casper, U. Stumm, C. Felser, *J Appl Phys* 99 (2006) 08J103.
- [91] H. Ebert, G. Schütz, *J Appl Phys* 69 (1991) 4627.
- [92] D. Orgassa, H. Fujiwara, T.C. Schulthess, W.H. Butler, *Phys Rev B* 60 (1999) 13237.
- [93] D. Orgassa, H. Fujiwara, T.C. Schulthess, W.H. Butler, *J Appl Phys* 87 (2000) 5870.
- [94] J.J. Attema, C.M. Fang, L. Chioncel, G.A. de Wijs, I.A. Lichtenstein, R.A. de Groot, *J Phys Condens Matter* 15 (2004) S5517.
- [95] K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, N. Yezuka, *Jpn J Appl Phys* 42 (2003) L419.
- [96] Y. Miura, M. Shirai, K. Nagao, *J Appl Phys* 95 (2004) 7225.
- [97] S. Wurmehl, G.H. Fecher, K. Kroth, F. Kronast, H.A. Dürr, Y. Takeda, *J Phys D Appl Phys* 39 (2006) 803.
- [98] W.E. Pickett, *Phys Rev Lett* 77 (1996) 3185.
- [99] S. Wurmehl, H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, *J Phys Condens Matter* 18 (2006) 6171.
- [100] J. Winterlik, B. Balke, G.H. Fecher, C. Felser, *Phys Rev B* 77 (2008) 054406.
- [101] B. Balke, G.H. Fecher, J. Winterlik, C. Felser, *Appl Phys Lett* 90 (2007) 152504.
- [102] C. Pfleiderer, J. Beouf, H. Lohneysen, *Phys Rev B* 65 (2002) 172404.
- [103] S. Tomiyoshi, Y. Yamaguchi, M. Ohashi, *Phys Rev B* 36 (1987) 2181.
- [104] M. Hortami, L. Sandratskii, P. Zahn, I. Mertig, *J Appl Phys* 105 (2009) 07E506.
- [105] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers, *Phys Rev Lett* 57 (1986) 2442.
- [106] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, *Phys Rev Lett* 61 (1988) 2472.

- [107] P. Ball, Nature 404 (2000) 918.
- [108] J.S. Moodera, J. Nassar, G. Mathon, Annu Rev Mater 29 (1999) 381.
- [109] S. Kämmerer, A. Thomas, A. Hütten, G. Reiss, Appl Phys Lett 85 (2004) 79.
- [110] H. Kubota, J. Nakata, M. Oogane, Y. Ando, A. Sakuma, T. Miyazaki, Jpn J Appl Phys 43 (2004) L984.
- [111] T. Ishikawa, T. Marukame, H. Kijima, K. Matsuda, T. Uemura, M. Yamamoto. Appl Phys Lett 89 (2006) 192505.
- [112] S. Tsunegi, Y. Sakuraba, M. Oogane, N.D. Telling, L.R. Shelford, E. Arenholz, J Phys D Appl Phys 42 (2009) 195004.
- [113] T. Taira, T. Ishikawa, N. Itabashi, K. Matsuda, T. Uemura, M. Yamamoto, J Phys D Appl Phys 42 (2009) 084015.
- [114] C. Herbot, E.A. Jorge, M. Jordan, Appl Phys Lett 94 (2009) 142504.
- [115] K. Yakushiji, K. Saito, S. Mitani, K. Takanashi, Y.K. Takahashi, K. Hono, Appl Phys Lett 88 (2006) 222504.
- [116] T. Furubayashi, K. Kodama, H. Sukegawa, Y.K. Takahashi, K. Inomata, K. Hono, Appl Phys Lett 93 (2008) 122507.
- [117] Y. Sakuraba, T. Iwase, S. Mitani, K. Takanashi, Appl Phys Lett 94 (2009) 012511.
- [118] K. Kodama, T. Furubayashi, H. Sukegawa, T.M. Nakatani, K. Inomata, K. Hono, J Appl Phys 105 (2009) 07E905.
- [119] K. Nikolaev, P. Kolbo, T. Pokhil, X. Peng, Y. Chen, T. Ambrose, Appl Phys Lett 94 (2009) 222501.
- [120] C. Dong, X.Y. Adelman, J.Q. Xie, C.J. Palmstrom, L.X.J. Strand, P.A. Crowell, Appl Phys Lett 86 (2005) 102107.

# **C** *hapitre II*

**APERÇU SUR LE CADRE  
THÉORIQUE**

## II.1. La méthode DFT

### II.1.1. Introduction

Les méthodes de type *abinitio* 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...

La résolution de l'équation de Schrödinger multi-particule étant très complexe, sa simplification en un système d'équations mono-particules est plus aisée à résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations. Dans ce 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

Le point de départ pour étudier les propriétés électroniques des matériaux d'un point de vue théorique est la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$H\psi(\{r_i\}, \{R_I\}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\{r_i\}, \{R_I\}, t) \quad (\text{II.1})$$

Le système étant décrit à l'aide d'une fonction d'onde multi-particule  $\psi(\{r_i\}, \{R_I\}, t)$ , où l'ensemble  $\{r_i\}$  contient les variables décrivant la position des électrons, et  $\{R_I\}$  celles décrivant la position des noyaux,  $H$  est l'hamiltonien du système.

La fonction d'onde du système comporte un grand nombre de degrés de liberté, et son état fondamental peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (état stationnaire) [1] :

$$H\psi(\{r_i\}, \{R_I\}) = E\psi(\{r_i\}, \{R_I\}) \quad (\text{II.2})$$

où  $E$  est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction propre  $\psi$ . Généralement, l'opérateur hamiltonien s'écrit :

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

Où  $T_e$  et  $T_N$  sont les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et des noyaux,  $V_{ee}$  et  $V_{NN}$  sont les opérateurs d'énergie de répulsion entre électrons et entre noyaux,  $V_{Ne}$  est l'opérateur d'énergie d'attraction entre noyaux et électrons. Ces opérateurs peuvent s'écrire (en unités électrostatiques telles que  $4\pi\epsilon_0 = 1$ ) :

$$T_e(r) = -\frac{\hbar}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 \quad \text{et} \quad T_N(R) = -\frac{\hbar}{2M} \sum_I^A \nabla_I^2 \quad (\text{II.4})$$

$$V_{ee}(r) = \sum_{i<j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad \text{et} \quad V_{NN} = \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (\text{II.5})$$

$$V_{Ne}(r, R) = -\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} \quad (\text{II.6})$$

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

L'équation (II.3) peut ensuite être simplifiée grâce à l'approximation de *Born-Oppenheimer* (BO) qui découple le mouvement des électrons et des noyaux en subdivisant le système en deux sous-systèmes appariés : l'un pour les électrons, et l'autre pour les noyaux [2] :

$$\Psi \approx \Psi_{BO} = \Psi_{elec} \times \Psi_{noyaux} \quad (\text{II.7})$$

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 donnée des noyaux. Ainsi, pour les deux termes de l'équation (II.3) ne dépendant que des noyaux,  $T_N$  peut être négligée 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 :

$$H_{elec} = T_e(r) + V_{ee}(r) + V_{Ne}(r, R) \quad (\text{II.8})$$

$$H_{noyaux} = T_N(R) + V_{NN}(R) \approx V_{NN}(R) \quad (\text{II.9})$$

L'approximation de *Born-Oppenheimer* constitue une 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. 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 dont l'un des exemples les plus connus est l'approximation de *Hartree-Fock* [3].

Cependant, une autre approche pour résoudre le problème est l'utilisation de la densité électronique comme l'inconnue plutôt que la fonction d'onde électronique qui comporte 3 fois autant de variables que le système contient d'électrons (sans tenir compte des variables de spin). Il s'agit des méthodes *ab initio* basées la théorie de la fonctionnelle de la densité.

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

La théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT pour '*DensityFunctionalTheory*', est l'une des méthodes les plus largement utilisées dans les calculs *ab initio* de la structure d'atomes, de molécules, de cristaux et de surfaces. Une première approche a été proposée par *Thomas* et *Fermi* dans les années 1920 [4, 5]. Un pas important a été franchi dans l'étude de la structure électronique avec la formulation de cette théorie par *Hohenberg* et *Kohn* [6].

#### II.1.3.1. Principes de base

Comme mentionné précédemment, *Thomas* et *Fermi* ont été les premiers à proposer un modèle basé sur l'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système. Mais ce modèle comportait quelques points faibles, car quantitativement il décrivait mal les propriétés des molécules et des solides. Environ quarante ans plus tard, d'autres pionniers comme *Slater*, *Hohenberg* et *Kohn* ont proposé une théorie exacte et plus élaborée. Ils ont formellement établi la densité électronique comme la quantité décrivant le système électronique, et ont établi la DFT comme étant la méthode qui détermine la densité de l'état fondamental. C'est une méthode qui a le double avantage de pouvoir traiter de nombreux types de problèmes et d'être suffisamment précise.

### II.1.3.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les théorèmes de *Hohenberg-Kohn* [6] sont relatifs à tout système d'électrons (fermions) dans un champ externe  $V_{ext}(r)$  tel que celui induit par les noyaux. Ces théorèmes sont les suivants :

- Théorème 1 : *Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe  $V_{ext}(r)$  est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(r)$ . Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(r)$ .*
- 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  $\rho(r) = \rho_0(r)$  (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  $E$  devienne une fonctionnelle des deux états de spin :  $E[\rho] = E[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$ .

Sous cette forme, l'applicabilité et l'utilité de la DFT dépend de la forme de la fonctionnelle de densité  $E[\rho]$ , dont les deux théorèmes précédents ne donnent aucune indication. Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment « exactes » permettant de traiter  $E[\rho]$ .

### II.1.3.3. 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  $\psi_i(r)$ , 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.*

$$H_{KS}\psi_i = [T_e(r) + V_{eff}(r)]\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (\text{II.10})$$

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

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (\text{II.11})$$

$V_H(r)$  est le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombienne classique entre les particules de gaz électronique et  $V_{xc}(r)$  est le potentiel d'échange-corrélation.

Ces deux termes s'expriment très simplement en fonction de la densité électronique :

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3 r' \quad (\text{II.12})$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.13})$$

Les théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn* ainsi que le développement amenant aux équations mono-particules de *Kohn* et *Sham* sont parfaitement rigoureux et sont obtenus sans avoir recours à des approximations. Cependant, la fonctionnelle d'échange-corrélation  $V_{xc}(r)$  apparaissant dans les équations rend toute résolution exacte impossible, sa forme analytique étant inconnue.

#### II.1.3.4. Formulation de l'échange-corrélation $V_{xc}(r)$

Ce potentiel est la clé de voûte de la théorie de la fonctionnelle de la densité puisqu'il permet de compenser la perte d'information sur les propriétés d'échange et de corrélation du gaz électronique induite par le passage d'une fonction d'onde réelle multi-particules à des fonctions d'onde fictives mono-particules sans interactions par la méthode de *Kohn-Sham*.

Dans un gaz électronique réel, les électrons présentant des spins parallèles subissent une répulsion liée au principe d'exclusion de Pauli. 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*.

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*. Elle peut exprimer par :

$$V_{xc}(r) = [T_e(r) - T'_e(r)] + [V_{int}(r) - V_H(r)] \quad (\text{II.14})$$

$V_{xc}(r)$  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,  $V_{xc}(r)$  est une grandeur physique locale.

L'efficacité de l'approche de *Kohn-Sham* dépend entièrement de la capacité du physicien à calculer aussi précisément que possible  $V_{xc}(r)$  dont l'expression analytique est inconnue dans le cas général.

### II.1.3.5. 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),  $\epsilon_{xc}(\rho)$ , soit égale à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz homogène de même densité  $\rho(r)$ ,  $\epsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho)$ , alors l'énergie totale d'échange-corrélation du gaz réel peut s'écrire :

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho) dr \quad (\text{II.15})$$

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II.16})$$

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

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (\text{II.17})$$

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 :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) dr \quad (\text{II.18})$$

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  $\varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|)$  :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|) dr \quad (\text{II.19})$$

Ou encore

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}) dr \quad (\text{II.20})$$

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

L'approche du pseudo-potentiel (PP) utilise une description quantique des interactions électroniques, dans le cadre de la DFT. 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 (*Vienna Ab initio Simulation Package*) est créé par l'équipe du Professeur Jürgen Hafner (Université de Technologie de Vienne en Autriche). 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. Le formalisme général des méthodes PP est l'objet des paragraphes suivant.

#### II.1.4.1.1. Théorème de Bloch et ondes planes

Le théorème de Bloch [20] stipule que dans un cristal parfait, 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 ( $\psi_i$ ), en fonction des vecteurs de l'espace réciproque, peut alors s'exprimer :

$$\psi_i(r) = e^{ik \cdot r} f_i(r) \quad (\text{II.21})$$

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 :

$$f_i(r) = \sum_G C_G(k) e^{iG \cdot r} \quad (\text{II.22})$$

En combinant les équations (II.21) et (II.22) on obtient la fonction d'onde mono-particule écrite comme une somme d'ondes planes :

$$\psi_i(r) = \sum_G C_G(k) e^{i(k+G) \cdot r} \quad (\text{II.23})$$

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  $K + G$  vérifie :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |K + G|^2 \leq E_{cut} \quad (\text{II.24})$$

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 dans 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 le 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 [21] qui permet d'obtenir une grille uniforme de points k de dimension choisie.

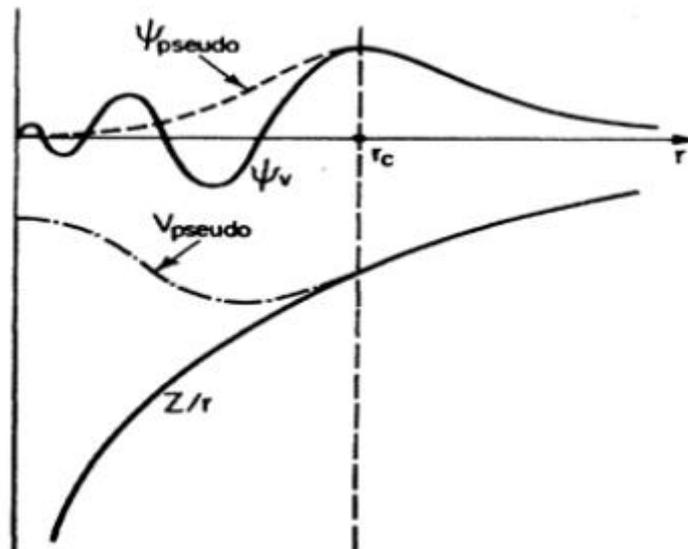
En pratique, le choix du maillage en points k est un point crucial de chaque calcul. Ces points appartiennent au réseau réciproque dont la taille est inversement proportionnelle au réseau direct. Donc, plus ce dernier est grand moins le réseau réciproque l'est, le nombre de points k nécessaire pour un 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. Ceci est pour garder une répartition spatiale des points k la plus uniforme possible.

#### II.1.4.1.3. Approximations générales

Dans la plupart des systèmes, 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 :

1. Le potentiel fort du cœur est remplacé par un pseudo-potentiel dont la fonction d'onde de l'état de base  $\psi_{pseudo}$  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. La figure II.1.1 schématise ce principe.
2. Les pseudo-fonctions d'ondes résultantes  $\psi_{pseudo}$  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  $\psi_{pseudo}$ .
3. 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*) [22] et les pseudo-potentiels projetés PAW (*Projector Augmented Waves*) [23] qui ne conservent pas la norme.



**Figure II.1.1 :** Illustration schématique du potentiel réel en  $Z/r$  et du pseudo-potentiel  $V_{pseudo}$ , ainsi que de leurs fonctions d'onde associées,  $\psi_v$  et  $\psi_{pseudo}$  respectivement. Les grandeurs réelles sont représentées en traits pleins, les pseudo-grandeurs en pointillés. Le rayon de coupure  $r_c$  est matérialisé par la ligne verticale en pointillés.

### Pseudo-potentiels à normes conservées

Pour qu'un pseudo-potential soit utilisable, il faut que sa densité puisse reproduire, de façon aussi précise que possible, la densité de valence. D'autre part, un pseudo-potential est valable s'il est *doux* et *transférable*. Le terme doux veut dire que le développement des pseudo-fonctions de valence doit s'effectuer avec un petit nombre d'ondes planes. Pour la transférabilité, elle signifie qu'un pseudo-potential généré pour une configuration atomique particulière, devrait permettre de reproduire d'autres configurations de manière précise. C'est un point très important, notamment dans le cas des solides où les potentiels qui règnent sont différents. Les conflits qui apparaissent dans ces caractéristiques des pseudo-potentiels peuvent être résolus en utilisant la notion de *conservation de norme* [24, 25]. Dans cette démarche, les pseudo-potentiels sont construits de sorte à ce qu'ils soient égaux aux fonctions d'ondes réelles en dehors d'un certain rayon de coupure. Cependant, si  $r \leq r_c$  les fonctions diffèrent des fonctions réelles, mais leurs normes sont imposées à être identiques.

$$\int_0^{r_c} dr r^2 \psi_{pseudo}^*(r) \psi_{pseudo}(r) = \int_0^{r_c} dr r^2 \psi_v^*(r) \psi_v(r) \quad (\text{II.25})$$

La conservation de la norme trouve ses limites dans l'étude des systèmes ayant des orbitales de valence localisées (plusieurs ondes planes sont nécessaires pour les décrire au voisinage du noyau).

D'autres classes de pseudo-potentiels ont été proposées pour contourner la contrainte de conservation de la norme. Ce sont les pseudo-potentiels à norme non conservée ou relaxée.

### Pseudo-potentiels ultra-doux (US-PP)

En 1990, David Vanderbilt [22] introduit une nouvelle approche dans laquelle les pseudo-fonctions d'ondes sont contraintes à être égales aux fonctions d'ondes tous-électrons au-delà de  $r_c$ . Cela permet d'avoir des pseudo-fonctions les plus douces possibles à l'intérieur, mais au détriment de la conservation de la norme. Par conséquent, de grandes valeurs de  $r_c$  peuvent être utilisées, permettant ainsi de réduire considérablement l'énergie de coupure de l'onde plane nécessaire au calcul. Néanmoins, les défauts suivants doivent être pris en compte :

1. Les pseudo-fonctions d'ondes ne sont pas normalisées, puisqu'elles sont identiques aux fonctions d'ondes tous-électron dans l'espace interstitiel (donc même norme) mais différent dans le cœur. Ceci introduit un recouvrement non-diagonal dans l'équation séculaire.

2. La densité de pseudo-charge n'est pas calculée en résolvant  $\sum \psi^* \psi$ , comme dans la méthode de conservation de la norme. Un terme augmenté doit être ajouté dans la région de cœur.
3. L'abandon de la conservation de la norme entraîne une baisse de la transférabilité des pseudo-potentiels.

Les pseudo-potentiels proposés par Vanderbilt ont été présentés pour une utilisation dans des calculs à grandes échelles, pour lesquels le coût de génération des PP est quasiment négligeable face au coût des calculs. Dans le schéma de Vanderbilt, l'énergie totale est exprimée de la façon suivante :

$$E = \sum_{occ} \langle \psi_j | T + V^{NL} | \psi_j \rangle + \int d^3r V^L(r) \rho(r) + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + V_{xc}[\rho] + V_{ion} \quad (II.26)$$

où  $T$  est l'opérateur énergie cinétique,  $V^L$  la constante locale du PP et  $\psi_j$  les pseudo-fonctions d'ondes. La composante non locale du PP est  $V^{NL}$ , qui est décrit par une somme de coefficients représentés par des fonctions harmoniques sphériques et radiales. La densité de pseudo-charge est exprimée par le carré des pseudo-fonctions et une augmentation des sphères.

En appliquant le principe variationnel, le déterminant séculaire s'écrit :

$$H | \psi_j \rangle = \epsilon_j S | \psi_j \rangle \quad (II.27)$$

Avec

$$H = T + V_{xc}(r) + V_H(r) + V^L(r) + V^{NL}(r) \quad (II.28)$$

### Pseudo-potentiels et onde augmentée (PAW)

Peter Blöchl développa en 1994 l'algorithme PAW [23] en combinant les principes des méthodes à base de pseudo-potentiels d'une part et à base d'onde plane augmentée linéarisée (*linear augmented plane wave* LAPW) d'autre part. Dans le contexte de PAW, la fonction d'onde est décrite en superposant différents termes : (i) une onde plane, (ii) une pseudo-fonction d'onde, et (iii) des orbitales étendues, atomiques et pseudo-atomiques.

Le terme (i) permet de décrire les régions liantes et les traces de la fonction d'onde. Néanmoins, l'utilisation de ce terme seul requiert une grande base afin de décrire d'une façon

correcte toutes les oscillations de la fonction d'onde près du noyau. Ce dernier aspect est reproduit fidèlement par le terme (iii) auquel manque la considération des degrés variationnels de liberté et des traces. La méthode PAW regroupe alors tous les aspects précédents dans une base bien définie.

Afin d'éviter un effort calculatoire double (ondes plane et orbitales atomiques) la méthode PAW ne détermine pas les coefficients des orbitales atomiques dans le cadre variationnel. En outre, ces dernières sont traitées comme des fonctions uniques des coefficients de l'onde plane. L'énergie totale ainsi que les autres quantités fournies par le calcul sont composées de trois contributions dues respectivement à l'onde plane et à une paire d'orbitales atomiques étendues. Les contributions dues aux orbitales atomiques sont attribuées à chaque atome. Ceci implique qu'il n'existe pas de recouvrement entre les orbitales atomiques des différents sites réduisant alors l'effort calculatoire.

Il est important de signaler que la fonction d'onde des états de cœur dans les potentiels PAW est exprimée de la manière suivante :

$$|\psi^c\rangle = |\psi_{pseudo}^c\rangle + |\phi^c\rangle - |\phi_{pseudo}^c\rangle \quad (\text{II.29})$$

Où  $|\psi_{pseudo}^c\rangle$ ,  $|\phi^c\rangle$  et  $|\phi_{pseudo}^c\rangle$  sont respectivement la pseudo-fonction d'onde de cœur, la fonction d'onde tous-électrons du potentiel du cœur et la pseudo-fonction d'onde partielle des états de cœur.

En principe, la méthode PAW permet de traiter des états semi-cœur comme états de valence fournissant alors de meilleurs résultats que les PP *ultra-doux* dans l'étude des systèmes magnétiques [26]. Néanmoins les potentiels PAW sont généralement moins *doux* que les PP *ultra-doux*.

## **II.2. La méthode datamining**

### **II.2.1. Introduction**

L'exploration de données, aussi connue sous le nom fouille de données, datamining (forage 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 *a 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 ou un datamart 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*. 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, interprétabilité 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 terme 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

Bien sûr ce processus n'est pas linéaire, il se veut cyclique, le Datamining participant dès lors à une rationalisation avancée du stockage de l'information et des données. Autrement dit, le Datamining ne consiste pas en une succession d'études ad hoc mais doit bien permettre de capitaliser des connaissances acquises sous forme de connaissances explicites, donc de structurer les contenus nécessaires à l'ingénierie des connaissances. Le Datamining se propose alors d'utiliser un ensemble d'algorithmes issus de disciplines scientifiques diverses (statistiques, intelligence artificielle, base de données) pour construire des modèles à partir des données,

c'est-à-dire trouver des schémas « intéressants » (des 'patterns' ou motifs de conception en français) selon des critères fixés au départ, et extraire de ces données un maximum de connaissances utiles.

### **II.2.3 Algorithmes**

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

#### **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 Hebbienx...
- Techniques utilisées classiquement dans le monde des statistiques : classification ascendante hiérarchique, k-means et les nuées dynamiques (Recherche des plus proches voisins), les classification 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 rétropropagation 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**

La représentation brute de l'information conduit à des vecteurs de caractéristiques de grandes dimensions, ce qui peut poser des problèmes de complexité de calcul et de capacité de stockage. Ainsi, il est parfois préférable de chercher à réduire la dimensionnalité d'un problème de classification pour améliorer ses performances. Le mathématicien Bellman, père de la programmation dynamique, a introduit l'expression «malédiction de la dimensionnalité » (curse of dimensionality), pour signifier que représenter les formes par des vecteurs de taille importante est source de problèmes (Bellman 1961) [27].

Il est évident que l'on se trouve d'emblée confronté à un problème de grande dimension. Plusieurs solutions sont préconisées dans la littérature pour réduire la taille de sa dimension Minami 1999 [28]. Dans ce travail, nous avons utilisé l'analyse en composantes principales.

L'analyse en composantes principales (ACP) est une technique descriptive permettant d'étudier les relations qui existent entre les variables, sans tenir compte, a priori, d'une quelconque structure (Jolliffe 1986) [29], (Diamantaras 1996) [30]. Son utilisation pour l'exploitation des données remonte au début du siècle dernier. Elle est principalement issue des travaux de psychologues américains (Pearson 1901) [31], (Spearman 1904) [32], (Hotelling 1933) [33]. 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 leurs valeurs propres correspondantes de la matrice de dispersion des variables originelles.

Les vecteurs propres orthonormaux sont utilisés pour construire les composantes principales et les valeurs propres sont les variances des composantes principales correspondantes (Jolliffe 1986).

#### II.2.4.2. Principes de l'analyse en composantes principales

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. Supposons qu'on a un vecteur de données aléatoires  $x_k = [x_1, \dots, x_m]^t \in \mathfrak{R}^m$  de moyenne nulle  $\mathcal{E}\{x(k)\} = 0$  et de matrice de covariance ou d'auto-corrélation :

$$\Sigma = \mathcal{E}\{xx^t\} \in \mathfrak{R}^{m \times m}. \quad (\text{II.30})$$

Avec 
$$\mathcal{E} = \frac{1}{m-1}$$

En analyse en composantes principales, un vecteur caractéristique  $t \in \mathfrak{R}^l$  est associé à chaque vecteur de données dont il optimise la représentation au sens de la minimisation de l'erreur d'estimation de  $\mathbf{x}$  ou la maximisation de la variance de  $\mathbf{t}$ . Les vecteurs  $\mathbf{t}$  et  $\mathbf{x}$  sont liés par une transformation linéaire  $\mathbf{t} = \mathbf{P}^t \mathbf{x}$ ,

où la matrice de transformation  $P \in \mathfrak{R}^{m \times l}$  vérifie la condition d'orthogonalité  $P^t P = I_l$ . Les colonnes de la matrice  $\mathbf{P}$  forment les vecteurs de base orthonormés d'un sous-espace  $\mathfrak{R}^l$  de représentation réduite des données. La transformation linéaire s'apparente ainsi à une

projection de l'espace des données de dimension  $\mathbf{m}$  vers un sous-espace orthogonal de dimension  $\ell$ .

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

Au sens de l'ACP, la projection  $\mathbf{P}$  est optimale si l'erreur quadratique d'estimation des vecteurs de données  $\mathbf{x}$  est minimale. Ce problème d'optimisation s'exprime par :

$$P_{opt} = \arg \min J_e(P) \quad (\text{II.31})$$

où  $J_e$  représente le critère d'erreur d'estimation de l'ACP. Sous la contrainte d'orthogonalité de la matrice de projection  $\mathbf{P}^t\mathbf{P} = \mathbf{I}_\ell$ , ce critère aura la forme :

$$\begin{aligned} J_e(P) &= \mathcal{E}\{\|\mathbf{x} - \hat{\mathbf{x}}\|^2\} \\ &= \mathcal{E}\{\|\mathbf{x} - \mathbf{P}\mathbf{P}^t\mathbf{x}\|^2\} \\ &= \mathcal{E}\{(\mathbf{x} - \mathbf{P}\mathbf{t})^t(\mathbf{x} - \mathbf{P}\mathbf{t})\} \\ &= \mathcal{E}\{\mathbf{x}^t\mathbf{x} - 2\mathbf{t}^t\mathbf{x} + \mathbf{t}^t\mathbf{P}\mathbf{P}^t\mathbf{x}\} \\ &= \mathcal{E}\{\text{trace}(\mathbf{x}\mathbf{x}^t) - \mathbf{t}^t\mathbf{x}\} \\ &= \text{trace}(\Sigma) - \mathcal{E}\{\mathbf{t}^t\mathbf{x}\} \end{aligned} \quad (\text{II.32})$$

Notons que la trace d'une matrice carrée est définie par la somme de ses éléments diagonaux. Du fait que la matrice de covariance  $\Sigma$  est indépendante de la matrice des paramètres  $\mathbf{P}$ , minimiser  $J_e$  revient à maximiser le second terme  $J_v$  de son expression :

$$J_v(P) = \mathcal{E}\{\mathbf{t}^t\mathbf{x}\} = \sum_{j=1}^{\ell} \mathcal{E}\{t_j^2\} \quad (\text{II.33})$$

Ainsi, la minimisation de l'erreur quadratique d'estimation de  $\mathbf{x}$  est équivalente à la maximisation de la variance des projections  $t_j$  des données. En conséquence :

$$P_{opt} = \arg \min J_e(P) = \arg \max J_v(P) \quad (\text{II.34})$$

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  $\Sigma$ .

### II.2.4.3. Identification du modèle ACP

Soit  $\mathbf{x}_k = [x_{1k}, \dots, x_{nk}]^t$  un vecteur d'observations de  $n$  variables aléatoires.

On notera  $\bar{\mathbf{x}}$  le vecteur correspondant à la moyenne des observations de  $\mathbf{x}$  et  $\Sigma$  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  $\Sigma$ . Puisque la matrice de covariance  $\Sigma$  est carrée de dimension  $n \times n$  et symétrique, on peut, selon l'algèbre linéaire, vérifier une relation de type :

$$P^t \Sigma P = L \quad (\text{II.35})$$

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  $\Sigma$  alors que les vecteurs colonnes de  $P$  sont les vecteurs propres de  $\Sigma$ .

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

$$\det[\Sigma - l_i I] = 0 \quad (\text{II.36})$$

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

$$(\Sigma - l_i I)A_i = 0 \quad (\text{II.37})$$

et puis,

$$u_i = \frac{A_i}{\sqrt{A_i^t A_i}} \quad (\text{II.38})$$

pour les  $n$  vecteurs propres. Notons que l'équation (II.38) est aussi appelée équation de normalisation. Il est intéressant de constater qu'ici les éléments des vecteurs propres  $\mathbf{u}_i$  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 des ces nouveaux axes. En d'autres termes, on peut transformer les variables  $\mathbf{x} = [x_1, \dots, x_n]^t$  en un nouvel ensemble de variables  $\mathbf{y} = [y_1, \dots, y_n]^t$  par l'application de

$$\mathbf{y}_i = \mathbf{u}_i^t (\mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}}) \quad (\text{II.39})$$

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  $\Sigma$ ). Les vecteurs de colonnes  $\mathbf{u}_i$  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 (II.39), on obtiendra des composantes principales qui ne seront pas corrélées et de variances égales aux valeurs propres de la matrice de covariance  $\Sigma$ .

En appliquant une transformation sur les vecteurs colonnes  $\mathbf{u}_i$ , on peut obtenir de nouvelles propriétés intéressantes. L'une de ces transformations consiste à effectuer une mise à l'échelle de  $\mathbf{u}_i$  par les valeurs propres de la matrice de covariance  $\Sigma$  :

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{u}_i \sqrt{l_i} \quad (\text{II.40})$$

Les composantes obtenues par l'utilisation de  $\mathbf{V} = [\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_n]^t$  seront de même unité que les variables originales. Nous retrouvons également une transformation dans laquelle les vecteurs  $\mathbf{u}_i$  sont divisés par les valeurs propres de la matrice de covariance  $\Sigma$  :

$$\mathbf{w}_i = \frac{\mathbf{u}_i}{\sqrt{l_i}} \quad (\text{II.41})$$

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 (II.40) selon :

$$var = \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i^t \quad \text{avec } i=1, \dots, n. \quad (\text{II.42})$$

Les valeurs obtenues par l'équation (II.42) 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  $\mathbf{X}$  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 [34-37]. 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) [38] 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**

Ce que nous pouvons retenir de cette méthode est que l'ACP est une technique utile pour la compression et la classification des données. Le problème consiste à réduire la dimensionnalité d'un ensemble des données (échantillon) en trouvant un nouvel ensemble de variables plus petit que l'ensemble originel des variables, qui néanmoins contient l'essentiel de l'information sur l'échantillon. Par information nous voulons parler de la variation présente dans l'échantillon et donnée par les corrélations entre les variables originelles. Les nouvelles variables, appelées composantes principales (PC), sont non corrélées, et sont ordonnées par fraction de l'information totale que chacune contient [39, 40].

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

**1<sup>ière</sup> PC:** contient la plus grande quantité de variation.

**2<sup>nde</sup> PC:** contient en deuxième lieu la plus grande quantité de variation.

Une fois que nous aurons appliqué cette méthode nous aurons besoin d'appliquer autre méthode qui n'est pas descriptive mais plutôt une méthode prédictive. En l'occurrence la méthode des moindres carrés partiels (PLS).

## II.2.5. La méthode des moindres carrés partiels (PLS)

### II.2.5.1. Introduction – Problématique

De nombreux problèmes industriels peuvent être décrits sous la forme d'un modèle de régression, où l'on possède des variables  $X$  sur lesquelles on peut plus ou moins agir et des variables  $Y$  que l'on ne peut qu'observer.

L'objectif est alors de décrire les relations entre  $Y$  et  $X$ , en l'absence de modèle théorique.

Le problème est que le nombre de variables  $X$  est souvent très important par rapport au nombre d'observations. La régression PLS (Partial Least Squares Regression) est une méthode d'analyse des données spécialement construite pour l'étude de ce type de problème [41].

#### II.2.5.1.1. Présentation

La régression PLS est une extension du modèle de régression linéaire multiple. Dans sa forme la plus simple, un modèle linéaire spécifie la relation (linéaire) entre une (ou des) variables dépendantes (réponses)  $Y$  et un ensemble de variables prédictives  $X$  telles que :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_pX_p \quad (\text{II.43})$$

Où les  $b_i$  sont les coefficients de régression.

Un exemple commun est l'estimation (prédiction) du poids d'une personne en fonction de sa taille ou de son sexe en se basant sur une expression donnant le poids ( $Y$ ) en fonction de la taille et du sexe ( $X_1$  et  $X_2$ ). On peut utiliser une régression linéaire pour estimer les coefficients de régression respectifs à partir d'un échantillon de données mesurant la taille et le poids et en distinguant le sexe des individus.

Dans beaucoup de problèmes d'analyses de données, l'estimation de la relation linéaire entre deux variables est adéquate pour décrire les données observées et pour faire de bonnes prédictions pour de nouvelles observations.

Le modèle de régression multiple a été étendu de plusieurs façons afin de l'adapter aux problèmes d'analyse de données plus sophistiqués. Il sert donc de base pour de nombreuses méthodes multivariées comme l'analyse discriminante, la régression sur composantes principales (PCR) et la corrélation canonique.

La régression PLS est une technique récente qui généralise et combine les caractéristiques de l'analyse sur composantes principales et de la régression multiple.

Elle est particulièrement utile quand on a besoin de prédire un ensemble de variables dépendantes à partir d'un ensemble très grand de variables explicatives (prédicteurs) qui peuvent être très fortement corrélées entre elles.

Quand les prédicteurs sont peu nombreux, non significativement colinéaires et ont une relation connue avec les réponses, alors la régression linéaire multiple est la meilleure méthode pour analyser les données. Cependant si l'une de ces trois conditions n'est pas vérifiée, la régression linéaire multiple peut être inefficace et inappropriée.

La méthode PLS est donc une méthode pour construire des modèles de prédiction quand les facteurs sont nombreux et très colinéaires. Notons que cette méthode met l'accent sur la prédiction de la réponse et pas nécessairement sur la mise en évidence d'une relation entre les variables.

Ceci signifie que la PLS n'est pas appropriée pour désigner les variables ayant un effet négligeable sur la réponse, mais quand le but est la prédiction et qu'il n'y a pas besoin de limiter le nombre de variables mesurées, la PLS est un outil très utile.

#### **II.2.5.1.2. Historique**

La régression PLS tire son origine des sciences sociales, plus précisément des sciences économiques, Herman Wold 1966 [42]. Elle devient très populaire en chimie grâce au fils d'Herman Wold, Svante Wold.

La régression PLS est née de l'association de l'algorithme NIPALS (Non linear Iterative Partial Least Squares) développé par H. Wold [42] pour l'analyse sur composantes principales et de l'approche PLS proposée par H. Wold [42] pour l'estimation des modèles d'équations structurelles sur les variables latentes. Il en résulte une représentation "classique" de la régression PLS sous la forme d'un algorithme (remarquons qu'il y a plusieurs versions possibles de l'algorithme NIPALS aboutissant aux mêmes résultats).

Une méthode d'estimation alternative pour les composantes de la régression est l'algorithme SIMPLS de Jong [43].

**1966** : Herman Wold [42] publie un ouvrage introduisant le PLS, alors appelé Non Linear Iterative Partial Least Squares NIPALS.

**1983** : Svante Wold (le fils d'Herman Wold) et Harold Mertens [44] adaptent NIPALS au problème de régression avec trop de prédicteurs et appellent PLS cette adaptation de l'algorithme.

**1990** : Stone et Brooks [45] introduisent la PLS dans le contexte du "Continuum Regression" (elle ajoute un paramètre continu  $\lambda$ , autorisant la méthode de modélisation à varier continûment entre MLR "Multiple Linear Regression" ( $\lambda = 0$ ), PLS ( $\lambda = 0.5$ ) et PCR "Principal Component Regression" ( $\lambda = 1$ )). Ceci constitue une première projection sérieuse du PLS dans un contexte statistique.

Plus récemment la littérature concernant la méthode PLS s'est largement étoffée, surtout dans le journal "Chemometric". De plus un ouvrage entièrement en français dédié à cette méthode a été écrit par Tenenhaus en 1998 [46, 47].

### II.2.5.2. Intérêt de la Régression PLS :

La régression PLS pour le modèle linéaire s'applique où l'on possède peu d'observations sur des variables très corrélées et en très grand nombre, c'est le cas pathologique de la régression linéaire, là où les méthodes habituelles ne fonctionnent pas ( $n$  étant très petit on ne peut pas tendre vers l'infini).

#### II.2.5.2.1. Défaillances du modèle linéaire

Supposons que l'on a :

- $p$  variables explicatives
- $c$  variables réponses
- un échantillon de  $n$  observations

Nous allons considérer dans en premier temps  $c = 1$

On appelle :

- $T_{n \times p}$  la matrice des observations sur les variables explicatives centrées
- $Y_{n \times 1}$  les observations sur les variables réponses centrées.
- 

On suppose ici que  $\text{rang}(T) = p$  (ce qui est faux en général)

Soit  $X_{n \times p}$  la matrice des variables centrées réduites, c'est à dire  $X^j$  la  $j^{\text{eme}}$  colonne de  $X$  s'écrit :

$$X^j = \frac{T^j}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (T_i^j)^2}} \quad (\text{II.44})$$

Soit  $V$  la matrice des covariances empiriques ( $V = X^T X$ )

Le modèle linéaire s'écrit :

$$Y = X\beta + \epsilon \quad (\text{II.45})$$

où  $\epsilon \approx N(0, \sigma^2 I)$ .

Alors l'estimateur de  $\beta$  s'écrit :

$$\hat{\beta} = (XX^T)^{-1}Y^T Y \quad (\text{II.46})$$

Et

$$E(\hat{\beta}) = \beta.$$

On sait alors que l'erreur quadratique moyenne vaut :

$$MSE = E(\|\hat{\beta} - \beta\|_2^2) = \sigma^2 \text{trace}(V^{-1}) \quad (\text{II.47})$$

Or on sait aussi que l'ensemble des valeurs propres de  $V^{-1}$ :  $\lambda(V^{-1})$ , peut s'écrire

$\lambda(V^{-1}) = \frac{1}{\lambda(V)}$ . Alors l'erreur quadratique moyenne se réécrit :

$$MSE = \sigma^2 \sum_{j=1}^p \frac{1}{\lambda_j(V)}. \quad (\text{II.48})$$

Or avec les problèmes de multi colinéarité,  $\lambda_j(V) \sim 0$  et donc l'erreur quadratique moyenne « mean square error » MSE devient très grande et les coordonnées de  $\hat{\beta}$  ne sont plus interprétables.

On peut facilement montrer que  $\text{trace}(V^{-1}) = \sum_{j=1}^p \frac{1}{1-R^2_{-j}}$  où  $R^2_{-j}$  est le coefficient  $R^2$  quand on effectue la régression de la variable explicative  $X^j$  sur les autres variables.

Or  $R^2_{-j}$  sera voisin de 1 si  $X^j$  est très corrélé avec les autres variables, donc  $1 - R^2_{-j}$  sera proche de 0 et la MSE sera infinie.

On comprend maintenant mieux pourquoi le problème de multicolinéarité influe sur la variance de l'estimateur.

### II.2.5.3. La méthode PLS linéaire

#### II.2.5.3.1. Modèle de base

##### - Principe

Comme dans la régression linéaire multiple, le but principal de la régression PLS est de construire un modèle linéaire

$$Y = XB + E \quad (\text{II.49})$$

où  $B_{p \times c}$  sont les coefficients de régression et  $E_{n \times c}$  le terme de bruit pour le modèle.

Usuellement les variables  $X$  et  $Y$  sont centrées en soustrayant leur moyenne, et réduites en divisant par leur écart type. La régression en composantes principales et la régression PLS produisent toutes les deux des facteurs de scores comme des combinaisons linéaires des variables prédictives originelles, de telle manière qu'il n'y a pas de corrélation entre les facteurs scores utilisés par le modèle de régression prédictive.

Remarque : La régression sur composantes principales et la régression PLS diffèrent dans la méthode utilisée pour extraire les facteurs de scores.

En résumé, la régression sur composantes principales produit une matrice de poids  $W$  reflétant la structure de covariances entre les variables prédictives alors que la régression PLS produit une matrice de poids  $W$  reflétant les structures de covariance entre les prédicteurs et les réponses.

Pour établir le modèle, la régression PLS produit une matrice de poids  $W_{p \times c}$  pour  $X$  telle que  $T = XW$ , c'est à dire les colonnes de  $W$  sont des vecteurs de poids pour les colonnes de  $X$  produisant la matrice de facteurs de score  $T_{n \times c}$  correspondante.

Ces poids sont calculés de telle façon qu'ils maximisent la covariance entre la réponse et les facteurs de score correspondants.

La procédure OLS (Ordinary Least Squares) pour la régression de  $Y$  sur  $T$  est alors utilisée pour produire  $Q$ , tel que  $Y = TQ + E$ .

Une fois  $Q$  calculé, nous avons  $Y = XB + E$  où  $B = WQ$  et le modèle de prédiction est complet.

Une matrice supplémentaire nécessaire pour une description complète de la procédure de régression PLS est la matrice  $P$  des facteurs qui donne le modèle  $X = TP + F$  où  $F$  est la partie non expliquée du score de  $X$ .

### II.2.5.3.2. La méthode

La méthode PLS est une méthode de régression linéaire de  $c$  variables réponses sur  $p$  variables explicatives toutes mesurées sur les mêmes  $n$  individus. Les tableaux des observations, notés respectivement  $Y$  et  $X$ , de dimensions  $n \times c$  et  $n \times p$ , sont supposés centrés et éventuellement réduits par rapport aux poids  $(p_1, \dots, p_n)$ . On note  $D = \text{diag}(p_1, \dots, p_n)$  la matrice diagonale des poids.

L'intérêt de la méthode comparée à la régression sur composantes principales (RCP), réside dans le fait que les composantes PLS sur les  $X$ , notées  $t$ , sont calculées "dans le même temps"

que des régressions partielles sont exécutées. Cette simultanée leur confère un meilleur pouvoir prédictif que celles de la RCP. La question est donc d'examiner comment cette simultanée est mise en œuvre.

Notons  $E_0 = X$  et  $F_0 = Y$  les tableaux centrés et réduits au sens de  $D$  qui en général est égal à  $\frac{1}{n}I_n$ . La méthode procède par étapes successives permettant le calcul des composantes principales. On notera  $A$  le nombre total d'étapes, c'est à dire de composantes indicées par  $k = 1, \dots, A$ .

### **II.2.6. Conclusion**

Depuis leur création, les méthodes d'exploration des données ont été étudiées par de nombreux chercheurs et ont été adaptées à de nombreuses situations. Cependant, il reste encore beaucoup de choses à développer. On sait que la plupart de ces méthodes ont meilleure application dans le cas où il y a plus de prédicteurs que d'observations et qu'il y a une forte colinéarité entre ces prédicteurs, sachant qu'il est toujours plus intéressant de pouvoir étudier plus précisément la qualité d'un modèle lorsqu'il a été construit.

En effet, en développant des tests de validité et en examinant les résidus on peut certainement mieux juger de la qualité d'un modèle. Même si le contexte (peu d'observations, beaucoup de variables et qui sont très corrélées) permet de construire des modèles cohérents, rien ne permet d'affirmer *a priori* qu'ils seront de bonne qualité.

Un autre problème sur lequel il faudrait se pencher est celui des données aberrantes- parfois dues à des erreurs numériques ou empiriques, ou simplement des cas particuliers qui ne peuvent pas être traités conventionnellement (en anglais "outliers"). Comment sont-ils traités par la méthode, et quand peut-on dire qu'une observation est aberrante ? Dans le cas de la régression linéaire, un certain nombre de procédures ont été développées, mais sont-elles utilisables dans le cas de la régression PLS ou faut-il en développer d'autres ? De nombreuses autres questions concernant la régression PLS et quasiment toutes les techniques de datamining restent en suspens et ces méthodes ont encore beaucoup de progrès à faire.

Cependant, il est clair à la lumière des résultats incontestablement utiles de l'utilisation de ces techniques dans divers domaines de la recherche, qu'elles offrent un moyen puissant pour l'analyse que l'on doit utiliser en science des matériaux pour profiter de leurs prérogatives tout en demeurant prudent quant à l'interprétation des résultats.

**Références:**

- [1] E. Schrödinger, An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules, *Phys. Rev.* 28 (1926) 1049.
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, *Ann. Physik* 389 (1927) 457.
- [3] J.-L. Rivail, *Éléments 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 (1927) 542.
- [5] E. Fermi, *Z. Physik* 48 (1928) 73.
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [7] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [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 (1996) 5326.
- [9] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Phys. Rev. Lett.* (1980) 566.
- [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 (1980) 1200.
- [11] J.P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [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. B* 37 (1988) 785.
- [13] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [14] J.P. Perdew et al., *Phys. Rev. B* 46, (1992) 6671.
- [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 (1999) 2544.
- [16] <http://www.castep.org>
- [17] <http://www.icmab.es/siesta/>
- [18] <http://www.abinit.org>
- [19] <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>  
G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.  
G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15.  
G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758
- [20] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, Florida, 1976.
- [21] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, On Special Points for Brillouin Zone Integrations, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [22] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalues formalism, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
- [23] P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.

- [24] W.C. Toop, J.J. Hopfield, Phys. Rev. B 7 (1974) 1295.
- [25] T. Strakloff, D.J. Joannopoulos, Phys. Rev. B 16 (1977) 5212.
- [26] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758.
- [27] R. Bellman, "*Adaptive Control Processes : A Guided Tour*", Princeton University Press, 1961.
- [28] K. Minami, H. Nakajima, R. Mark, T. Toyoshima, IEEE Trans. Biomed. Eng., vol. 46, no 2, Feb 1999.
- [29] I.T. Jolliffe, "*Principal component analysis*", Springer-Verlag, New York, 1986
- [30] K.I. Diamantaras, S.Y. Kung, "*Principal component neural networks. Theory and applications*", John Wiley and Sons, 1996.
- [31] K. Pearson, The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 6 (1901) 559.
- [32] C. Spearman, American Journal of Psychology 15 (1904) 201.
- [33] H. Hotelling, Journal of Educational Psychology 24 (1933) 417.
- [34] P. Besse, L. Ferre, Revue de Statistique Appliquée, 1 (1993) 71.
- [35] L. Ferre, Computational Statistics and Data Analysis (1995) 669.
- [36] 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.
- [37] S.Valle, Industrial & Engineering Chemistry Research 38 (1999) 4389.
- [38] S. J. Qin, R. Dunia, Proc. of the 5th IFAC Symposium on Dynamics and Control of Process Systems, (1988) 359.
- [39] Lindsay I Smith, " *A tutorial on Principal Components Analysis*" February 26, 2002.
- [40] Harkat M-F., "*Détection et localisation de défauts par analyse en composantes principales*". Doctorat de l'Institut Polytechnique de Lorraine, 30 juin 2003.
- [41] P. Bastien, V. Esposito Vinzi, M. Tenenhaus, Computational Statistics & Data Analysis, 48 (2005) 17.
- [42] H. Wold, Multivariate Analysis, Academic Press (1966) 391.
- [43] S. de Jong, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 18 (1993) 251.
- [44] S. Wold, H. Martens, H. Wold, Lecture Notes in Mathematics, Springer Verlag, Heidelberg (1983) 286.
- [45] M. Stone, R. Brooks, Journal of the Royal Statistical Society, Series B, 52 (1990) 237.
- [46] Tenenhaus, M. (1998), "*La régression PLS, théorie et pratique*" Paris : Technip.
- [47] J. Pagès, M. Tenenhaus, *Chemometrics and Intelligent Laboratory System*, 58 (2001) 261.

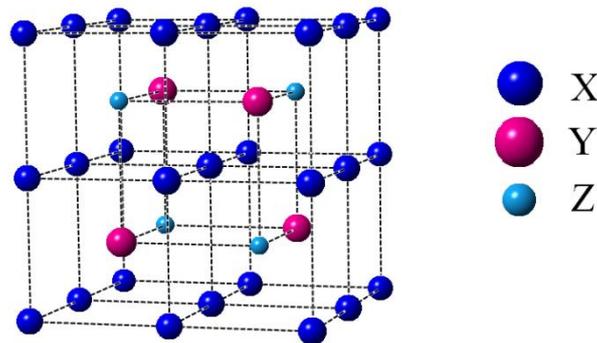
# **C** *hapitre III*

***RÉSULTATS ET  
DISCUSSIONS***

### III.1. Etude du ferrimagnétisme et semi-métallicité dans les alliages de type $Mn_2TiZ$

#### III.1.1. Introduction

Les alliages dits Full Heusler cristallisent dans la structure  $L2_1$  et ont une composition stœchiométrique de type  $X_2YZ$ , où X et Y sont des métaux de transition, et Z représente les éléments non magnétiques du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. En général, les alliages Heusler cristallisent dans des structures cubiques du réseau de Bravais cubique à faces centrées, dans lequel les atomes X occupent les sites A (0, 0, 0) et C (1/2, 1/2, 1/2), l'atome Y occupe le site B (1/4, 1/4, 1/4), et l'atome de Z occupe le site D (3/4, 3/4, 3/4) comme le montre la figure III.1.1.



**Figure III.1.1:** représentation schématique de la structure  $L2_1$  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  $Y = Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn$ , et Z représente les éléments du groupe III, IV ou V de le tableau périodique [1-12]. Ces matériaux sont beaucoup plus souhaitables que l'autre classe des alliages ferromagnétiques dans des applications magnéto-électroniques [13]. 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.

En effet, ils ne donnent pas lieu à de forts champs parasites dans les appareils et sont moins affectés par les champs magnétiques externes.

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 [14] et [15]. Plus tard, les structures de bande ont été étudiées dans la série d'alliages de type  $Mn_2VZ$  ( $Z = Al, Ga, In, Si, Ge, et Sn$ ) [16].

Dans ce travail, nous présentons les résultats de notre étude pseudopotentiel sur les propriétés électroniques, magnétiques et structurales de la série des alliages  $Mn_2TiZ$  ( $Z = Al, As, Bi, Ga, Ge, Si, Sb et Sn$ ). Aucune donnée expérimentale ou théorique n'est disponible pour ce système.

D'après des études antérieures, dans les alliages Heusler  $Mn_2VZ$  et  $Mn_2CrZ$  [2], [14] et [15], les atomes Mn préfèrent occuper les sites (A, C) contrairement à la majorité des alliages Heusler, dans lesquels l'atome de manganèse occupe habituellement l'emplacement B. L'atome Ti occupe les sites B, et le site D correspond aux éléments du groupe III, IV ou V du tableau périodique.

Par conséquent, dans les alliages  $Mn_2CrZ$  et  $Mn_2VZ$ , les atomes Cr et V occupent le site B, en tant que Cr, V et Ti ont moins d'électrons de valence que l'atome Mn. Il est constaté que la préférence de site des atomes X et Y est fortement influencée par le nombre de leurs électrons 3d dans le processus de cristallisation. La règle régissant l'occupation des sites des atomes a été confirmée. Ces éléments avec plus d'électrons 3d occupent préférentiellement les sites (A, C) et ceux avec moins d'électrons 3d ont tendance à occuper les sites B [17] et [18]. Un cas similaire de préférence des sites a été observé dans  $Fe_3Si$  lors de la substitution d'éléments de transition 3d pour Fe [19] et [20].

### III.1.2. Energies totales et paramètres de maille

Les calculs ont été effectués en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité [21] et [22] à l'aide du code VASP [23-25] en utilisant des pseudo-potentiels PAW (Projector augmented wave) [26] qui sont plus performants par rapport aux pseudo-potentiels ultra-doux (US) [27] 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).

Avant de commencer l'optimisation géométrique, les énergies totales ont été soigneusement vérifiées pour la convergence en ce qui concerne le maillage des points  $k$  et l'énergie de coupure de l'onde plane, nous avons constaté qu'une grille de Monkhorst-Pack [28]  $11 \times 11 \times 11$  et une énergie de coupure de 337.4 eV sont suffisantes pour assurer la convergence vers 1 meV pour les alliages étudiés.

Pour déterminer le paramètre de maille d'équilibre et trouver comment l'énergie totale varie en fonction de ce paramètre, nous avons effectué des optimisations structurales sur les alliages Mn<sub>2</sub>TiZ pour deux états à la fois, l'état non magnétique (NM) et l'état ferrimagnétique (FM) [29] et [30].

L'optimisation structurale s'effectue en minimisant l'énergie totale en fonction du volume  $V$ . 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'équation de Murnaghan [31] donnée par :

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

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

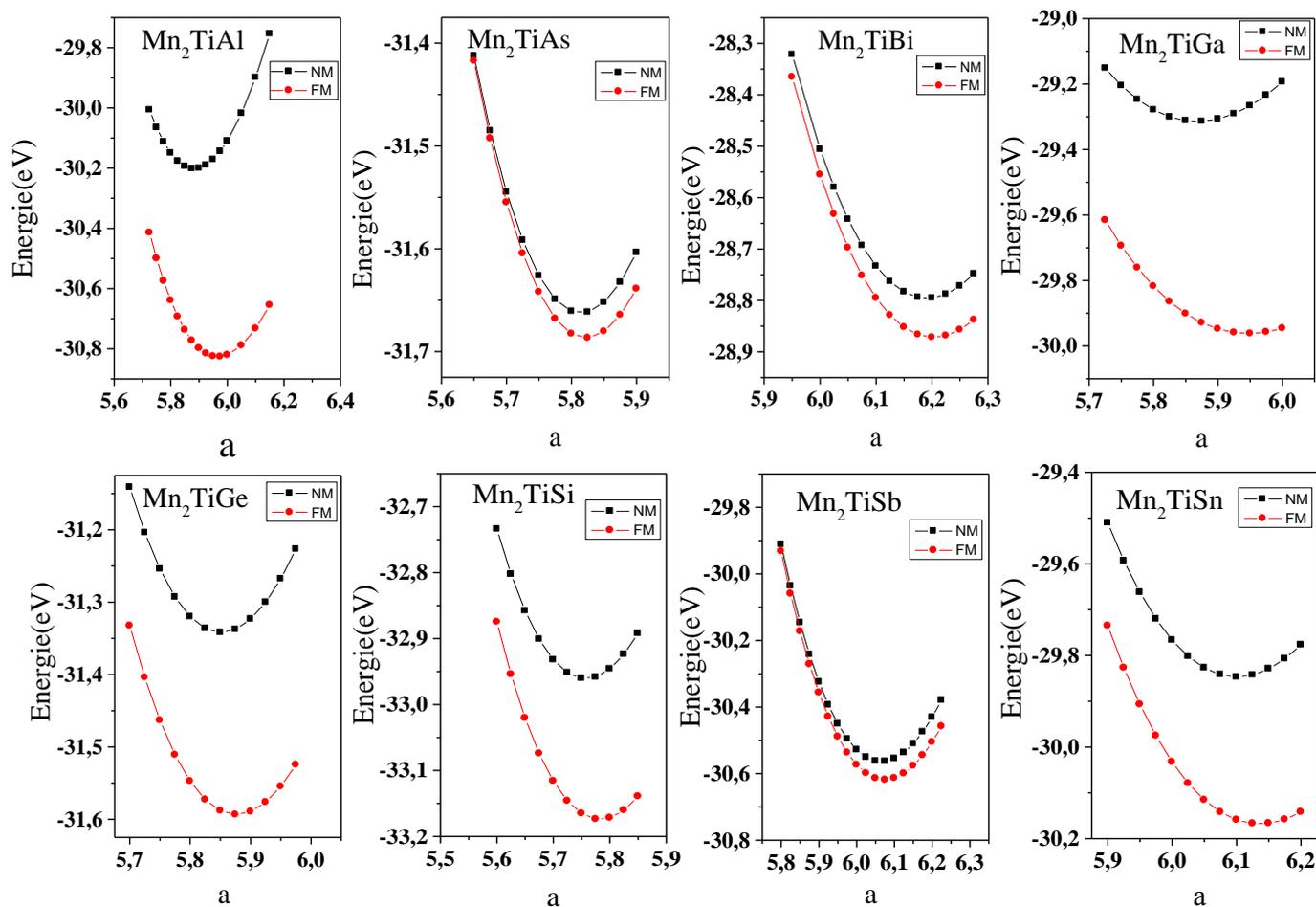
Les valeurs des paramètres de maille, le module de compression (B) et la différence d'énergie entre les états (NM) et les états (FM) sont regroupés dans le [tableau III.1.1](#).

**Tableau III.1.1.** Les valeurs des paramètres de maille a angström (Å) pour les deux états ferrimagnétique (FM) et non magnétique (NM) respectivement, 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 les alliages Heusler Mn<sub>2</sub>TiZ (Z = Al, As, Bi, Ga, Ge, Sb, Si et Sn).

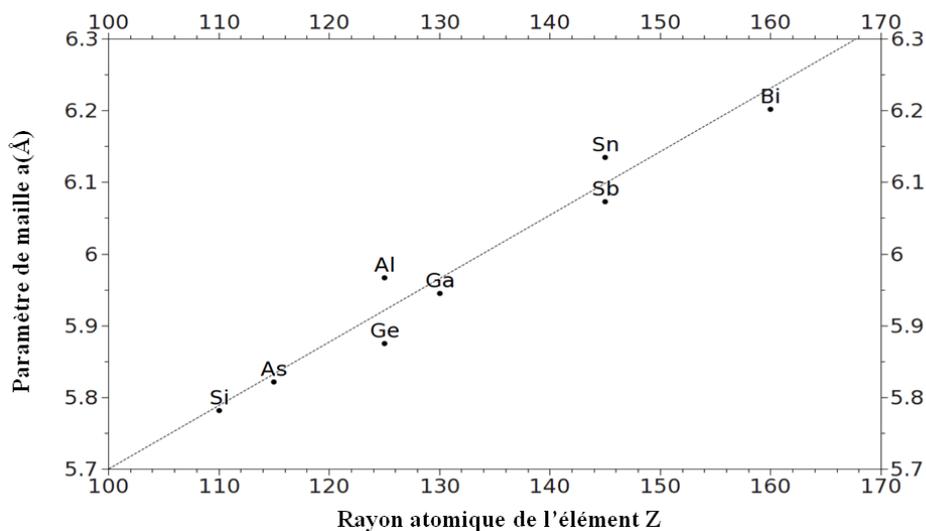
Composé	Paramètres de maille (Å)		$\Delta E$ (eV)	B(GPa)
	(FM)	(NM)		
Mn <sub>2</sub> TiAl	5.967	5.883	0.624	144
Mn <sub>2</sub> TiGa	5.947	5.868	0.647	143.68
Mn <sub>2</sub> TiSi	5.783	5.757	0.213	198.57
Mn <sub>2</sub> TiGe	5.876	5.851	0.251	182.59
Mn <sub>2</sub> TiSn	6.136	6.100	0.321	155.85
Mn <sub>2</sub> TiAs	5.822	5.814	0.024	201.39
Mn <sub>2</sub> TiSb	6.075	6.065	0.054	181.14
Mn <sub>2</sub> TiBi	6.202	6.191	0.076	157.12

La [figure III.1.2](#) montre les énergies totales pour les deux configurations ferrimagnétiques et non magnétiques en fonction du volume pour Mn<sub>2</sub>TiZ (Z = Al, As, Bi, Ga, Ge, Sb, Si et Sn). Il est clair que pour tous les alliages étudiés, l'état FM montre une d'énergie plus basse que l'état NM.

Il est convient de noter que la différence d'énergie entre les états FM et NM dans leurs paramètres de maille d'équilibre correspondent aux variations du nombre atomique des atomes de Z dans la même colonne de la classification périodique. Cela signifie que atome Z joue un rôle très important dans la stabilisation de l'état FM. Il faut également signaler que les paramètres de maille des alliages étudiés suivent une dépendance linéaire avec le rayon atomique de l'élément Z avec un coefficient de corrélation de  $r = 0,97$  ([Figure III.1.3](#)).



**Figure III.1.2:** Energies totales calculées pour les alliages Mn<sub>2</sub>TiZ (Z = Al, As, Bi, Ga, Ge, Sb, Si et Sn) en fonction des paramètres de maille pour les états non magnétique (NM) et les états ferrimagnétiques (FM).



**Figure III.1.3 :** dépendance du paramètre de maille (a) en fonction du rayon atomique de l'élément Z

### III.1.3. Moment magnétique et polarisation de spin

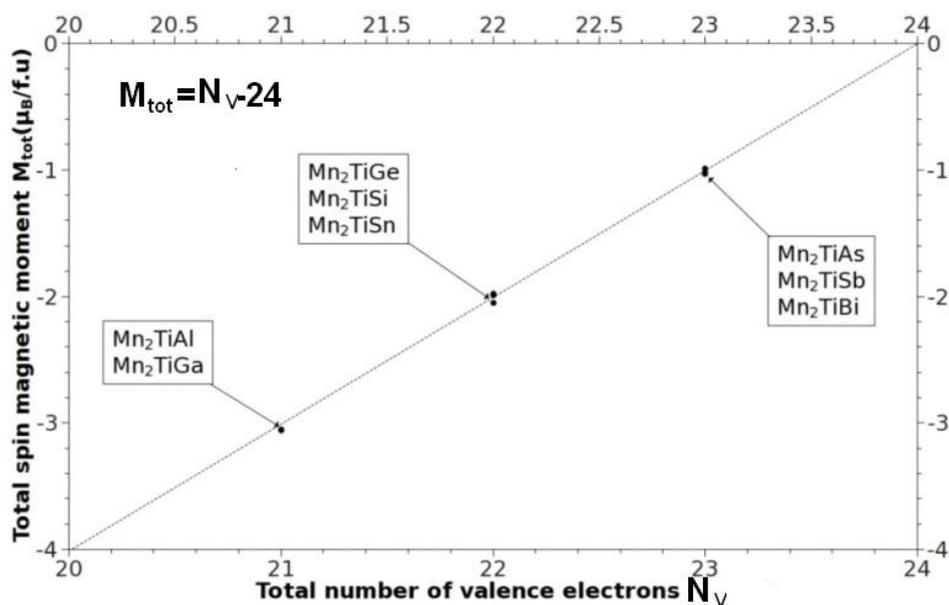
Galanakis et al. ont montrés que dans le cas des alliages Heusler semi-métalliques, le moment magnétique total suit une relation bien définie dite règle de Slater Pauling  $M_t = N_v - 24$ , où  $N_v$  est le nombre total des électrons de valence, même pour les composés contenant moins de 24 électrons tels que les alliages étudiés dans notre travail [32].

Si nous suivons la relation précédente, les composés  $Mn_2TiAl$  et  $Mn_2TiGa$  qui ont 21 électrons de valence par cellule, leur moment magnétique total par unité de formule doit être  $-3 \mu_B/f.u.$ , tandis que les trois autres composés  $Mn_2TiSi$ ,  $Mn_2TiGe$  et  $Mn_2TiSn$  ont 22 électrons de valence par cellule alors que le moment magnétique total par unité de formule doit être  $-2 \mu_B/f.u.$ , et les trois derniers composés,  $Mn_2TiAs$ ,  $Mn_2TiBi$  et  $Mn_2TiSb$ , ont un total d'électrons de valence de 23 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  $\mu_B$  et la polarisation de spin pour les alliages  $Mn_2TiZ$  ( $Z = Al, As, Bi, Ga, Ge, Sb, Si$  et  $Sn$ ).

<i>composé</i>	<i>m<sub>total</sub></i> ( $\mu_B/f.u$ )	<i>m<sub>Mn</sub></i> ( $\mu_B$ )	<i>m<sub>Ti</sub></i> ( $\mu_B$ )	<i>m<sub>Z</sub></i> ( $\mu_B$ )	<i>P</i> (%)
$Mn_2TiAl$	-3.05	-1.980	0.815	0.086	77
$Mn_2TiGa$	-3.06	-1.998	0.843	0.086	65
$Mn_2TiSi$	-1.98	-1.234	0.435	0.050	97
$Mn_2TiGe$	-1.99	-1.282	0.526	0.051	100
$Mn_2TiSn$	-2.05	-1.414	0.711	0.062	95
$Mn_2TiAs$	-0.99	-0.646	0.281	0.027	90
$Mn_2TiSb$	-1.02	-0.709	0.365	0.028	94
$Mn_2TiBi$	-1.03	-0.747	0.430	0.029	96

Le tableau III.1.2 résume les moments magnétiques totaux des 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.1.4, 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.

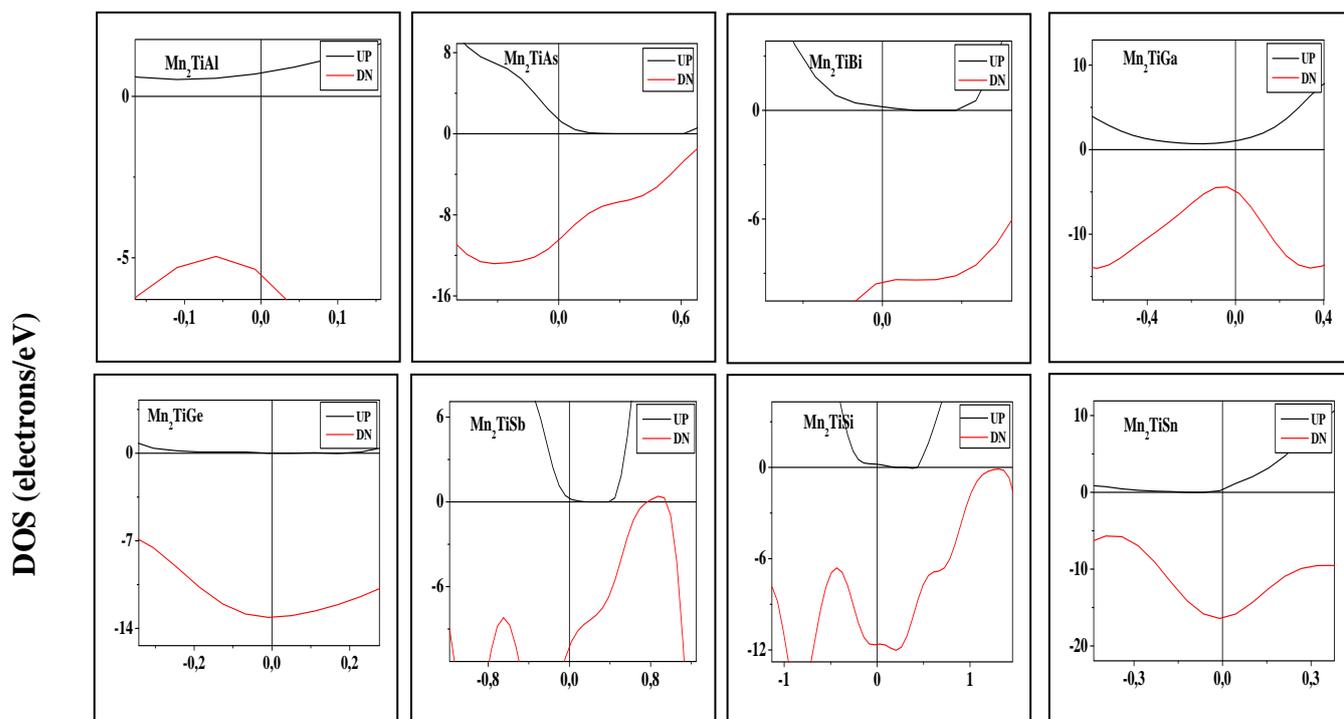


**Figure III.1.4:** Les moments magnétiques calculés pour les alliages  $Mn_2TiZ$  ( $Z = Al, As, Bi, Ga, Ge, Sb, Si$  et  $Sn$ ). La ligne droite représente la courbe Slater-Pauling.

La polarisation de spin  $P(E)$  des alliages  $Mn_2TiZ$  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 (2)

$$P(E_F) = \frac{n \uparrow (E_F) - n \downarrow (E_F)}{n \uparrow (E_F) + n \downarrow (E_F)} \quad (2)$$

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  $Mn_2TiGe$ , sauf pour  $Mn_2TiAl$  et  $Mn_2TiGa$ , qui ont des polarisations de spin de 77% et 65%, respectivement. La faible valeur de la polarisation de spin pour quelques 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.1.5.



**Figure III.1.5:** Densité d'état électronique pour les alliages  $Mn_2TiZ$  ( $Z= Al, As, Bi, Ga, Ge, Sb, Si, \text{ and } Sn$ ) dans la région du niveau de Fermi.

### III.1.4. Enthalpies de formation :

L'enthalpie de formation d'un cristal  $\Delta H_{form}$  est définie comme étant la différence entre l'énergie du cristal et la somme des énergies des éléments constituant ce cristal dans leurs états standards (un corps est dit à l'état standard lorsqu'il est pur, non mélangé et dans son état physique le plus stable).

Afin de déterminer la stabilité thermodynamique et estimer la possibilité de synthétiser ces alliages, l'enthalpie de formation peut être calculée en utilisant la relation suivante:

$$\Delta H_{form}(Mn_2TiZ) = E_{total}(Mn_2TiZ) - [2E_{total}(Mn) + E_{total}(Ti) + E_{total}(Z)] \quad (3)$$

où  $E_{total}(Mn_2TiZ)$  est l'énergie totale des composés présents dans la phase L2<sub>1</sub>, et  $E_{total}(Mn)$ ,  $E_{total}(Ti)$  et  $E_{total}(Z)$  sont les énergies totales calculées (par atome à T= 0 K) des atomes dans leurs états standards.

Les valeurs des enthalpies de formations pour les alliages étudiés sont représentées dans le [tableau III.1.3](#). Nous pouvons constater que les enthalpies de formation prennent des valeurs négatives, pour tout les composés étudiés, calculées à partir de l'équation (3), signifie l'existence et la stabilité et qu'il est possible de synthétiser ces alliages expérimentalement.

**Tableau III.1.3 :** Les valeurs des enthalpies de formation ( $\Delta H_{form}$ )

<i>Composé</i>	<i><math>\Delta H_{form}</math> (eV/atome)</i>
Mn <sub>2</sub> TiAl	-0.793
Mn <sub>2</sub> TiGa	-0.836
Mn <sub>2</sub> TiSi	-0.709
Mn <sub>2</sub> TiGe	-0.881
Mn <sub>2</sub> TiSn	-1.094
Mn <sub>2</sub> TiAs	-0.9
Mn <sub>2</sub> TiSb	-0.709
Mn <sub>2</sub> TiBi	-0.427

### III.1.5. Densités d'états électroniques :

Il est facile de voir que les structures électroniques sont similaires pour chaque groupe contenant le même nombre d'électrons de valence. Ils ont tous une largeur de bande interdite dans une direction de spin, qui est dans la direction des spins majoritaires et pas dans la direction des spins minoritaires [32]. Ceci explique pourquoi dans le tableau III.1.2 nous avons un moment magnétique total négatif.

Tous les alliages  $Mn_2TiZ$  étudiés ont un caractère semi-métallique, à l'exception de  $Mn_2TiAl$  et  $Mn_2TiGa$ , qui ont une petite valeur de DOS dans la bande de spin majoritaire ce qui conduit à une polarisation de spin non parfaite.

La perte de la semi-métallicité de ces matériaux peut être attribuée à la constante du réseau. Il a été constaté que la largeur du gap est très sensible aux paramètres du réseau et diminue avec l'expansion de ce paramètre [2].

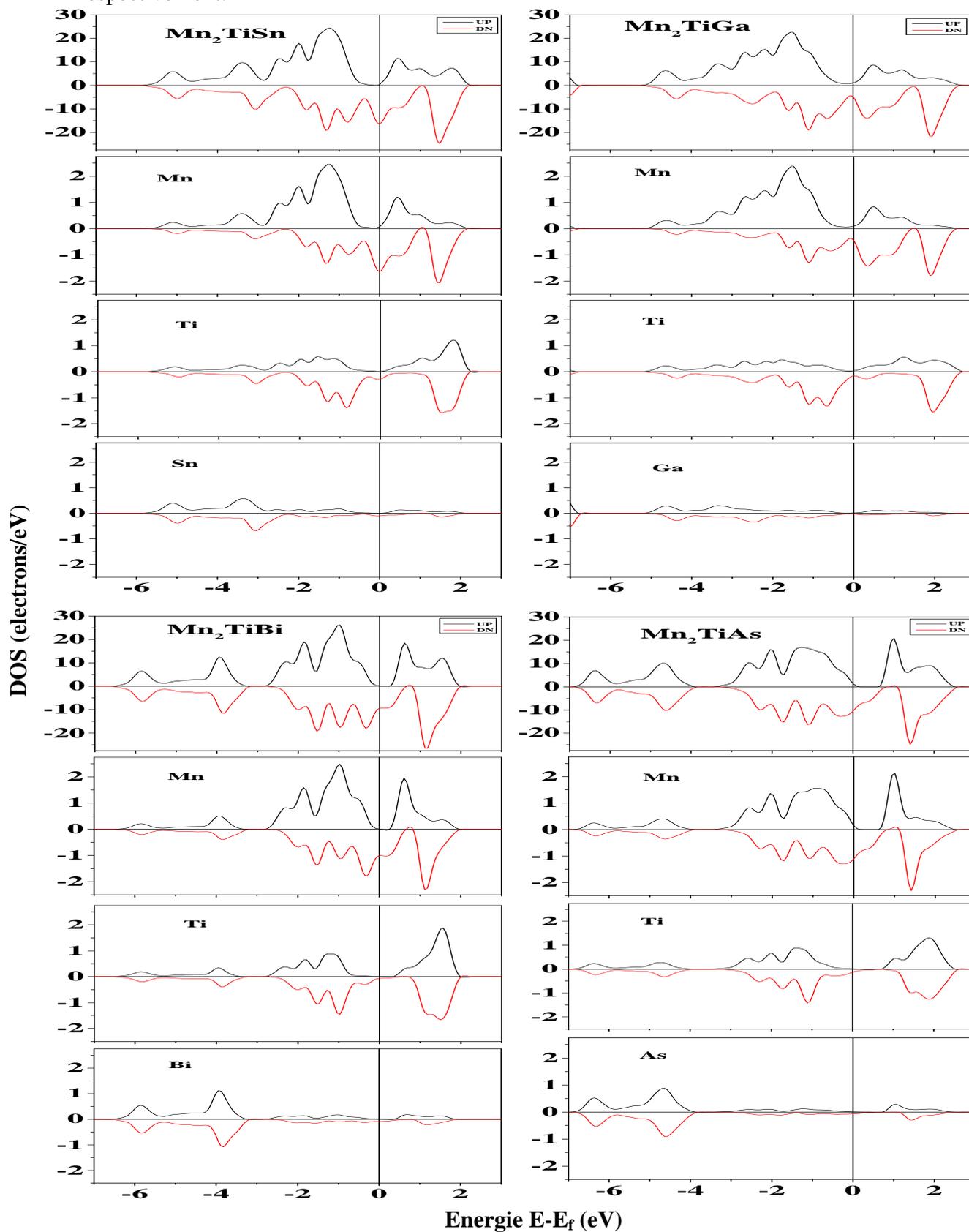
Comme l'atome Z varie de l'élément Al jusqu'à l'élément Bi, nous avons un accroissement dans le nombre d'électrons de valences quand on se déplace dans les colonnes du tableau périodique, les états de spin majoritaires et minoritaires sont décalés à faible énergie par rapport au niveau de Fermi, ce qui conduit à un changement à la fois dans leur état semi-métallique et aussi dans leurs propriétés magnétiques.

Pour la série de  $Mn_2TiSi$ ,  $Mn_2TiGe$  et  $Mn_2TiSn$  qui possèdent 22 électrons de valence, lors du passage de  $Mn_2TiAl$  à  $Mn_2TiSi$ , ce dernier ayant un d'électron de plus, le moment magnétique total par unité de formule change de -3 à -2  $\mu_B$ /fu.

Il est bien clair sur la figure III.1.6 que les états Ti présentent une structure avec deux pics (liant et antiliant), séparés par un minimum dans la DOS autour du niveau de Fermi.

Les états d du Mn montrent 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. Weht et Pickett ont étudiés le ferrimagnétisme et la semi-métallicité dans l'alliage Heusler  $Mn_2VAl$  [33] et ils ont découvert que la DOS a eu une majorité écrasante du caractère  $t_{2g}$  de Mn autour de niveau de Fermi  $E_F$ .

Les structures électroniques de  $Mn_2TiGe$  et  $Mn_2TiSn$  sont similaires à celle de  $Mn_2TiSi$ , car il ya également gap dans le la partie des spins majoritaires au niveau de Fermi. La largeur du gap est de 0,47 eV pour  $Mn_2TiSi$ , 0,38 eV et 0,28 eV pour  $Mn_2TiGe$  et  $Mn_2TiSn$ , respectivement.



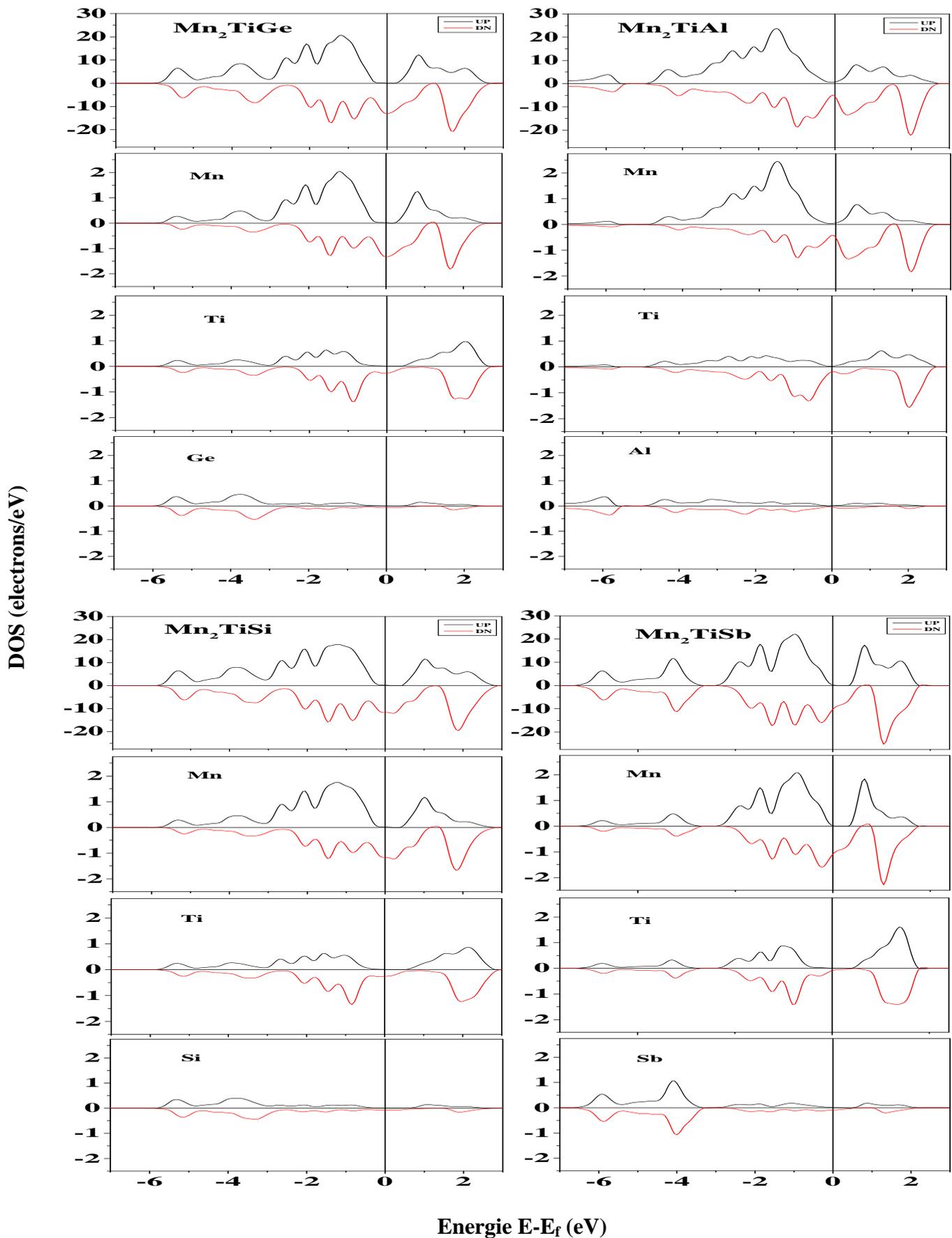


Figure III.1.6: Densités d'états totales et partielles calculées pour les alliages Heusler  $Mn_2TiZ$  ( $Z = Al, As, Bi, Ga, Ge, Sb, Si$  et  $Sn$ ).

Il a été constaté dans  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $X = \text{Si}, \text{Ge}$  ou  $\text{Sn}$ ) que la largeur de la bande interdite diminue avec l'augmentation du nombre atomique des éléments  $Z$  [32]. Ainsi, la diminution de la largeur du gap peut être expliquée de deux manières. La première est l'hybridation des états p-d, comme on peut le voir dans les états partiels, cf. [figure III.1.6](#).

L'énergie des états p est fortement dépendante de l'atome  $Z$  dans les alliages  $\text{Mn}_2\text{TiZ}$ . L'atome  $Z$  fournit les états sp, qui s'hybrident avec les états d ce qui détermine le degré d'occupation d'orbitale p-d, 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. En second lieu nous avons changement du paramètre de maille. Comme il a été trouvé, la largeur du gap est très sensible au changement du paramètre de maille et elle diminue avec l'expansion de ce paramètre [16] et [34].

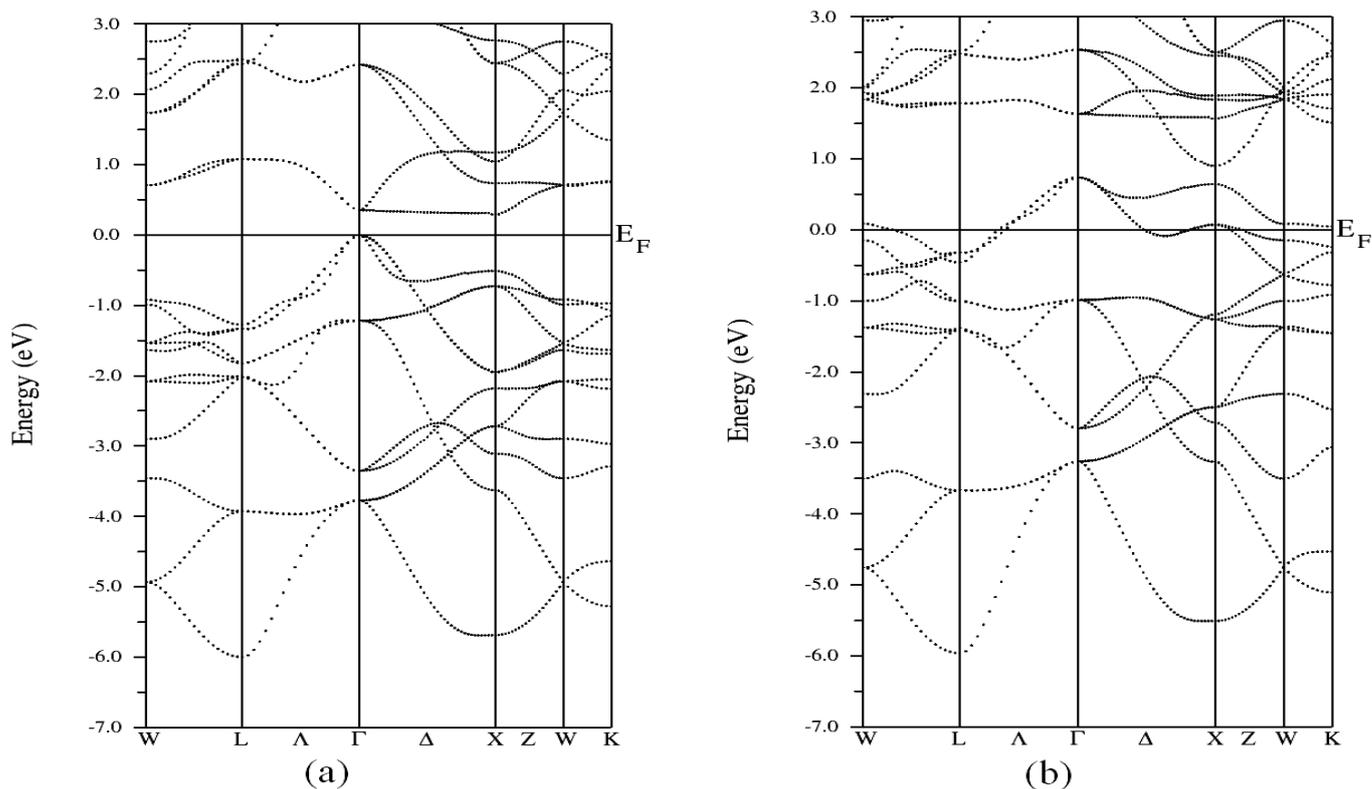
Le dernier groupe contient  $\text{Mn}_2\text{TiAs}$ ,  $\text{Mn}_2\text{TiSb}$  et  $\text{Mn}_2\text{TiBi}$ . Dans ces cas, nous avons un moment magnétique total de seulement  $-1 \mu_B/\text{fu}$  ce qui était attendu. Les cas de  $\text{Mn}_2\text{TiAs}$ ,  $\text{Mn}_2\text{TiSb}$ , et  $\text{Mn}_2\text{TiBi}$  sont similaires à ceux de  $\text{Mn}_2\text{TiSi}$ ,  $\text{Mn}_2\text{TiGe}$ , et  $\text{Mn}_2\text{TiSn}$ . Un gap est formé au-dessus du niveau de Fermi d'une largeur de 0,51 eV pour  $\text{Mn}_2\text{TiAs}$ , 0,36 eV pour  $\text{Mn}_2\text{TiSb}$  et 0,24 pour  $\text{Mn}_2\text{TiBi}$ , respectivement. Ils ont une polarisation de spin supérieure à 90%.

Enfin, on peut noter que, pour toutes les matériaux dans notre étude, les moments magnétiques de l'élément  $Z$  sont très petits (moins de  $0,086 \mu_B$ ), plus précisément 0,086 pour Al, 0,027 pour l'As, 0,029 pour Bi, 0,086 pour Ga, 0,051 pour Ge, 0,028 pour Sb, 0,050 pour le Si, et 0,062 pour Sn. Ils portent le même signe que l'élément Ti, de sorte qu'ils sont antiparallèles au moment magnétique de Mn. Par conséquent, l'effet du composant  $Z$  dans  $\text{Mn}_2\text{TiZ}$  est double. Tout d'abord, il détermine le paramètre de maille de l'alliage, et donc le degré de localisation des électrons et en second lieu, le moment magnétique total est déterminé par le nombre d'électrons fournis.

### III.1.6. Structures de bandes

Afin de mieux comprendre le phénomène de semi-métallicité dans les alliages  $\text{Mn}_2\text{TiZ}$ , nous avons pris l'exemple de  $\text{Mn}_2\text{TiSi}$  et nous avons essayé d'étudier la structure de bande électronique. [La figure III.1.7](#) nous donne les structures de bandes le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin pour les bandes majoritaires et minoritaires de  $\text{Mn}_2\text{TiSi}$ .

Les principaux caractères de nos résultats sont similaires à plusieurs autres calculs de structure électronique pour les alliages Heusler semi-métalliques [35] et [36]. Avec l'aide de la DOS, il est clair que la région à basse énergie inférieure à -3 eV se compose principalement des états s et p des électrons d'atomes Si et la structure de bande est presque identique pour les deux directions de spin.



**Figure III.1.7 :** Structure de bandes des spins majoritaires (a) et spins minoritaires (b) pour  $Mn_2TiSi$ .

La région d'énergie entre  $-3\text{eV}$  et  $+3\text{eV}$  est constituée essentiellement des électrons d des atomes de Mn et Ti, les bandes supérieures dispersées sont dues à la forte hybridation des états d de Mn et Ti, y compris une contribution des états p de Si dans les états occupés de valence. Les électrons p de l'atome Si s'hybrident avec des électrons p du Mn et des atomes de Ti.

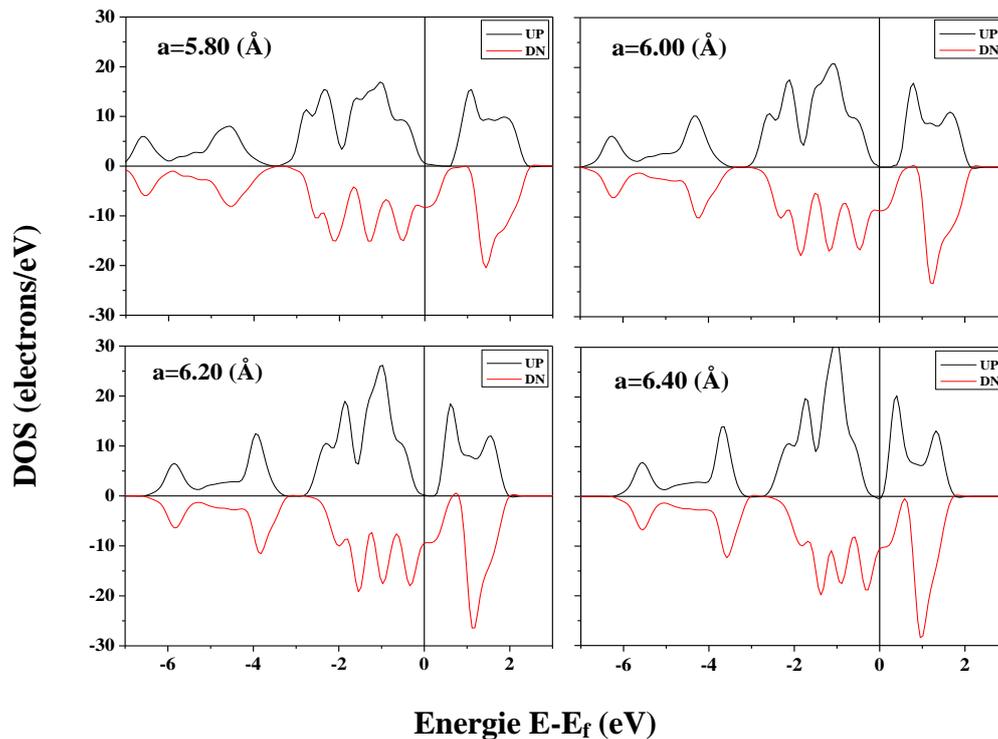
Il est bien clair que la structure de bande électronique dans la direction des spins majoritaires révèle que l'alliage  $\text{Mn}_2\text{TiSi}$  possède un gap indirect d'une valeur de 0.47 eV, à cause de la bande de valence maximale (au point  $\Gamma$ ) qui ne coïncide pas avec la bande de conduction minimale (au point X), indiquant la nature semi-conductrice au niveau de Fermi. Tandis que la structure de bande électronique dans la direction des spins minoritaires est fortement métallique et cela peut être constaté dans l'intersection des états au niveau de Fermi.

La largeur de bande dans les bandes minoritaires se pose essentiellement de l'hybridation covalente entre les états d du Mn et Ti, conduisant à la formation des bandes liantes et antiliantes avec un écart entre les deux, comme cela est illustré en détail dans les références [35], [36] et [37]. Il est à noter que, dans nos calculs, le couplage spin-orbite n'est pas pris en compte, ce qui peut soulever légèrement la dégénérescence des bandes. Toutefois, lorsque le gap indirect est suffisamment grand, le couplage spin-orbite ne détruit pas la semi-métallité.

### III.1.7. Effet de distorsion

Jusqu'à présent, nos résultats ne concernent que les paramètres de maille d'équilibre. La question est de savoir si les alliages  $\text{Mn}_2\text{TiZ}$  présentent une semi-métallité uniquement pour des paramètres de maille bien spécifiques et comment la polarisation de spin se comporte avec le changement du paramètre de maille.

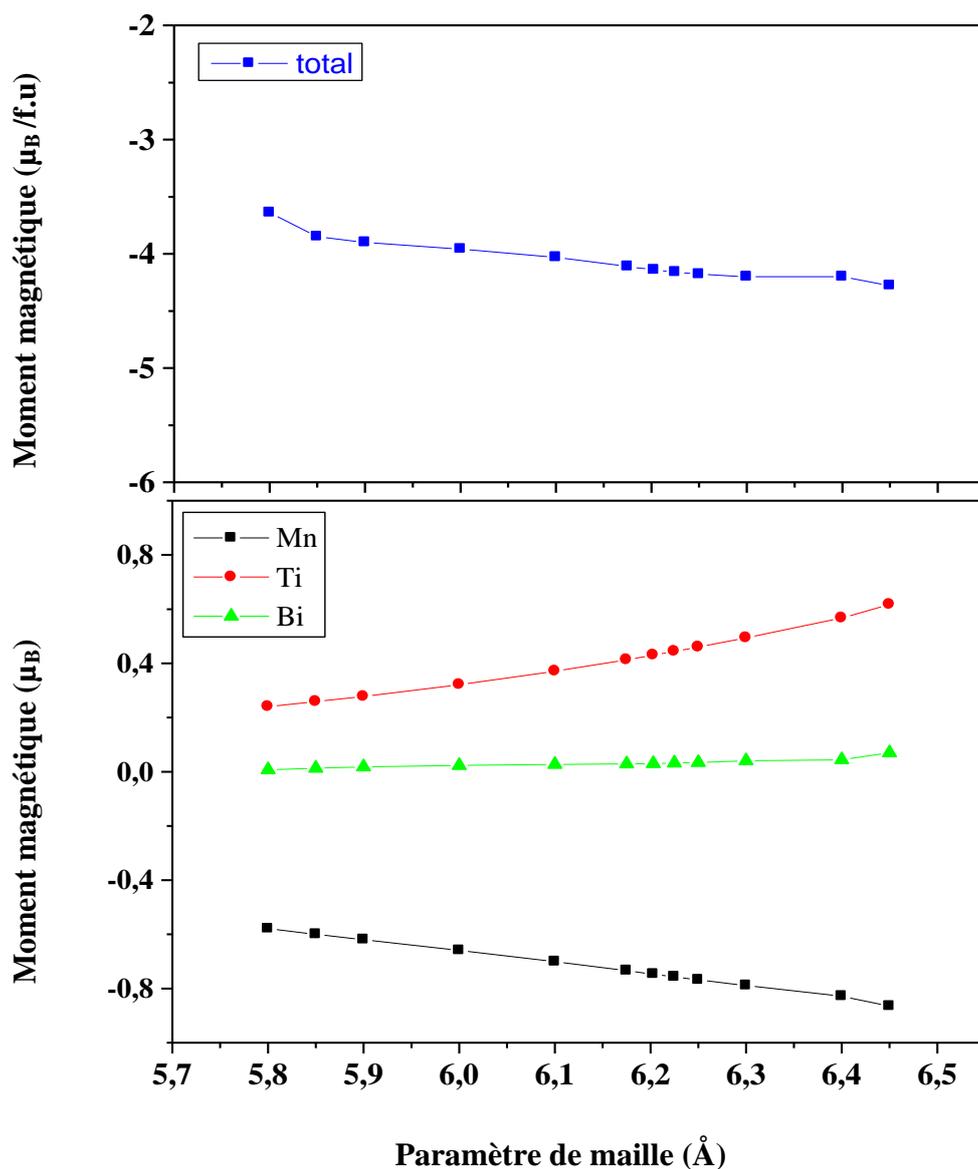
La croissance des matériaux en couche mince devient possible par les techniques modernes. Il est connu que les semi-métaux sont habituellement préparés sous forme de couches minces pour des applications dans des dispositifs spintroniques. Leurs paramètres de mailles sont influencés par les paramètres de mailles des substrats ce qui conduit à une déviation de leur paramètre de maille d'équilibre. Ce petit changement dans le paramètre de maille peut changer l'emplacement du gap par rapport au niveau de Fermi  $E_F$ , ce qui affecte évidemment le caractère semi-métallique [34]. Ceci conduit aussi au changement de la polarisation de spin, et il est donc utile d'étudier la relation entre le caractère semi-métallique et la constante de réseau pour un matériau donné. Par conséquent, nous étudions la dépendance des propriétés magnétiques et de la polarisation de spin par rapport aux constantes de réseau pour  $\text{Mn}_2\text{TiBi}$ .



**Figure III.1.8** : densité d'états électronique totale pour  $\text{Mn}_2\text{TiBi}$  pour différents paramètres de maille.

Dans la Figure III.1.8, les DOS de  $\text{Mn}_2\text{TiBi}$  pour différents paramètres de maille sont représentés. On observe un net changement de la position du niveau de Fermi de gauche à droite avec l'expansion du paramètre de maille. Tout cela conserve un rapport de polarisation de spin élevé dans l'intervalle étudié (de 5,8 Å à 6,4 Å), ce qui est favorable pour les applications techniques tels que les systèmes à couche mince.

La variation de la constante du réseau modifie l'hybridation entre les électrons des atomes différents. Cette variation engendre le changement de la largeur et de la position du gap et les électrons vont devenir plus localisée [34], ce qui résulte en un déplacement dans les bandes majoritaire et minoritaire par rapport au niveau de Fermi.



**Figure III.1.9** : Moment magnétique total et moment magnétiques partiels en fonction des différents paramètres de maille pour  $Mn_2TiBi$ .

Le changement des propriétés magnétiques pour  $Mn_2TiBi$  en fonctions du paramètre de maille est également indiqué dans la Figure III.1.9. On peut voir qu'un changement modéré dans le paramètre de maille n'affecte pas significativement le moment magnétique total dans cet alliage. Cependant, les moments de spins partiels de Mn, Ti et Bi sont très sensibles à la distorsion du réseau. Le comportement de Mn est inverse par rapport au comportement de Ti et Bi malgré que la variation du moment magnétique de Bi est négligeable devant les moments magnétiques des atomes Mn et Ti.

Toutes les valeurs absolues des moments magnétiques de Mn, Ti et Bi augmentent avec l'augmentation des paramètres de maille. Simultanément, nous pouvons bien remarquer que le moment magnétique partiel de Mn diminue avec l'augmentation de la constante de réseau afin d'obtenir le moment magnétique total presque fixe. Ceci peut être expliqué que lorsque nous élargissons le réseau, nous diminuons l'hybridation entre atomes voisins et nous augmentons leur type de caractère atomique ce qui va augmenter leurs moments magnétiques. Ce comportement est bien connu dans la plupart des alliages de Heulser [38].

## III.2. Prédiction de la température de Curie par l'approche du datamining

### III.2.1. Introduction

Un point crucial dans le développement de matériaux semi-métalliques magnétiques est leur température de Curie  $T_C$  [39]. 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. Toutefois, il reste indispensable de prendre en compte ce facteur lors du développement de nouvelles compositions, dans la mesure où il est en effet clair que  $T_C$  dépend fortement de la composition.

Dans notre travail, nous allons utiliser des approches relevant de la fouille de données, ou datamining [40]. Cette approche est très novatrice en science des matériaux.

Dans cette section, nous nous intéressons aux deux familles d'alliages Heusler, les alliages Heusler à base de Manganèse et les alliages Heusler à base de Cobalt. Ces derniers ont un intérêt particulier à cause de leur température de Curie relativement élevée. Nous présentons les résultats liés à l'utilisation de l'analyse en composante principale (ACP) et la régression (PLS) [41-44], appliquées sur les propriétés des alliages Heusler, en portant l'accent sur les Full-Heusler. Afin de garder une homogénéité dans la base de données utilisée, nous avons pris en considération uniquement les alliages Heusler cristallisant dans la structure  $L2_1$ .

L'idée principale est que nous générerons une base de données comprenant les différentes propriétés structurales et magnétiques : le paramètre de maille ( $a$ ), le nombre d'électrons de valence (NVE), le moment magnétique ( $M$ ) et enfin la température de Curie ( $T_C$ ). Grâce à cette base de données nous identifions les tendances entre les différentes propriétés de ces alliages ainsi que leurs corrélations avec la température de Curie.

## III.2.2. Base de données

- Alliages à base du Cobalt

**Tableau III.2.1 :** Alliages Heusler à base de cobalt (moment magnétique et nombre d'électrons de valence).

Composé	a (Å)	M ( $\mu_B$ )	NVE
Co <sub>2</sub> CrAs	5,797	4,93	29
Co <sub>2</sub> CrBi	6,217	4,87	29
Co <sub>2</sub> CrSb	6,021	4,9	29
Co <sub>2</sub> MnAs	5,807	5,955	30
Co <sub>2</sub> MnBi	6,1889	5,9775	30
Co <sub>2</sub> MnSi	5,74	5,03	29
Co <sub>2</sub> MnSn	5,996	5,085	29
Co <sub>2</sub> MnSb	6,036	6,01	30
Co <sub>2</sub> VSi	5,683	2,99	27
Co <sub>2</sub> VSn	6,018	3,03	27
Co <sub>2</sub> VGe	5,777	3,02	27
Co <sub>2</sub> CrSi	5,649	3,9825	28
Co <sub>2</sub> CrSn	5,992	3,995	28
Co <sub>2</sub> MnGe	5,65	5,09	29

**Tableau III.2.2 :** Alliages à base de cobalt (moment magnétique et température de Curie).

Composé	a (Å)	M ( $\mu_B$ )	NVE	T <sub>c</sub> (k)	r <sub>z</sub> (Å)
Co <sub>2</sub> MnSi	5,74	4,96	29	970 <sup>a</sup>	1,1
Co <sub>2</sub> MnSn	5,996	5,03	29	978 <sup>b</sup>	1,45
Co <sub>2</sub> MnGe	5,65	5,09	29	985 <sup>a</sup>	1,25
Co <sub>2</sub> MnAl	5,75	4,125	28	697 <sup>a</sup>	1,25
Co <sub>2</sub> MnGa	5,77	4,17	28	700 <sup>c</sup>	1,3
Co <sub>2</sub> VGa	5,78	2,05	26	454 <sup>a</sup>	1,3
Co <sub>2</sub> TiAl	5,84	1,07	25	148 <sup>d</sup>	1,25
Co <sub>2</sub> CrGa	5,71	3,045	27	495 <sup>e</sup>	1,3
Co <sub>2</sub> TiGa	5,85	1,06	25	130 <sup>d</sup>	1,3
Co <sub>2</sub> TiSn	6,088	2,09	26	370 <sup>d</sup>	1,45

<sup>a</sup>Ref. [45], <sup>b</sup>Ref. [46], <sup>c</sup>Ref. [47], <sup>d</sup>Ref. [48], <sup>e</sup>Ref. [49]

• Alliages à base de Manganèse:

**Tableau III.2.3 :** Alliages à base de manganèse (moment magnétique et nombre d'électrons de valence).

Composé	a (Å)	M ( $\mu_B$ )	NVE	Mx ( $\mu_B$ )	My ( $\mu_B$ )
Mn <sub>2</sub> CrAs	5,732	1	25	-0,48	1,45
Mn <sub>2</sub> CrGe	5,715	0,03	24	-0,5	0,53
Mn <sub>2</sub> CrP	5,582	1	25	-0,32	1,28
Mn <sub>2</sub> CrSb	5,943	1	25	-0,58	1,57
Mn <sub>2</sub> CrSi	5,623	-0,03	24	-0,12	0,08
Mn <sub>2</sub> CrSn	5,959	0,02	24	-1,6	1,6
Mn <sub>2</sub> MnAs	5,731	2,01	26	-0,62	2,59
Mn <sub>2</sub> MnGe	5,749	1,04	25	-1,52	2,53
Mn <sub>2</sub> MnP	5,579	2,01	26	-0,48	2,44
Mn <sub>2</sub> MnSi	5,621	1,15	25	-0,96	2,09
Mn <sub>2</sub> MnSn	5,979	1,02	25	-2	3,01
Mn <sub>2</sub> TiAs	5,822	-0,99	23	-1,292	0,281
Mn <sub>2</sub> TiBi	6,202	-1,03	23	-1,494	0,43
Mn <sub>2</sub> TiGe	5,876	-1,99	22	-2,564	0,626
Mn <sub>2</sub> TiSb	6,075	-1,02	23	-1,418	0,365
Mn <sub>2</sub> TiSi	5,783	-1,98	22	-2,486	0,435
Mn <sub>2</sub> TiSn	6,136	-2,05	22	-2,828	0,711
Mn <sub>2</sub> VSi	5,672	-1	23	-1,52	0,48
Mn <sub>2</sub> VGe	5,767	-1	23	-1,6	0,551
Mn <sub>2</sub> VSn	6,023	-1,02	23	-1,9	0,82

**Tableau III.2.4 :** Alliages à base de manganèse (moment magnétique et température de Curie).

Composé	a (Å)	M ( $\mu_B$ )	NVE	Tc (k)	Mx( $\mu_B$ )	My ( $\mu_B$ )	rz (A°)
Mn <sub>2</sub> TiSi	5,783	-1,98	22	424 <sup>a</sup>	-2,468	0,435	1,1
Mn <sub>2</sub> TiGe	5,876	-1,99	22	398 <sup>a</sup>	-2,564	0,526	1,25
Mn <sub>2</sub> TiSn	6,136	-2,05	22	354 <sup>a</sup>	-2,828	0,711	1,45
Mn <sub>2</sub> TiAs	5,822	-0,99	23	132 <sup>a</sup>	-1,292	0,281	1,15
Mn <sub>2</sub> TiSb	6,075	-1,02	23	156 <sup>a</sup>	-1,418	0,365	1,45
Mn <sub>2</sub> TiAl	5,95	-2,98	21	665 <sup>a</sup>	-3,66	0,57	1,25
Mn <sub>2</sub> TiGa	5,96	-2,95	21	663 <sup>a</sup>	-3,68	0,6	1,3

<sup>a</sup>Ref. [30]

### 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).

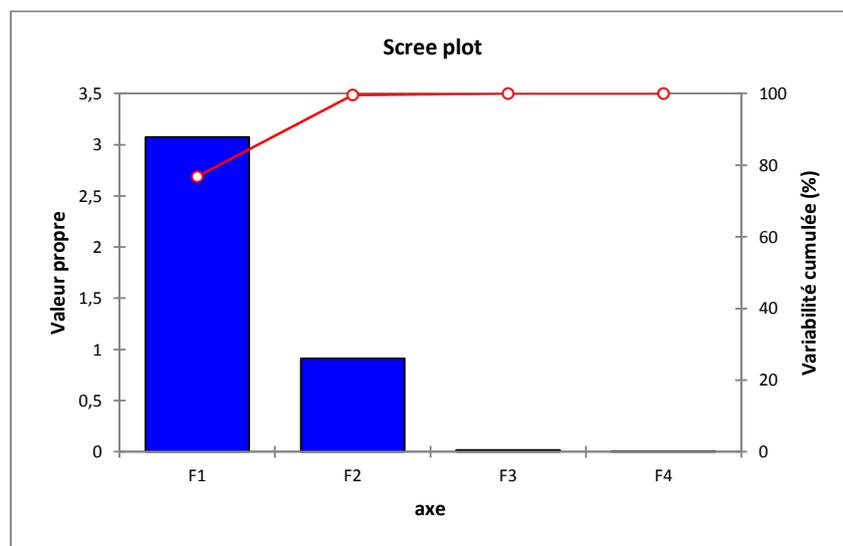


Figure III.2.1 : Représentation graphique des axes principaux.

D'après les figures (III.2.2) et (III.2.3) on voit que PC1 porte 73.02% et 76.81% de l'information pour les bases des tableaux (III.2.1) et (III.2.2) respectivement. L'axe PC2 porte 26.94% et 22.78% de l'information pour les mêmes bases.

##### ❖ Interprétation des données :

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

## Alliages à base du Cobalt

Les deux tableaux III.2.5 et III.2.6 correspondent aux matrices de corrélation des alliages Heusler à base de Co.

**Tableau III.2.5 :** Matrice de corrélation des alliages à base de Co (moment magnétique et nombre d'électrons de valence)

Variables	a (Å)	M ( $\mu_B$ )	NVE
a (Å)	<b>1</b>	0,332	0,344
M ( $\mu_B$ )	0,332	<b>1</b>	<b>0,999</b>
NVE	0,344	<b>0,999</b>	<b>1</b>

**Tableau III.2.6 :** Matrice de corrélation des alliages à base de Co (moment magnétique et température de Curie)

Variables	a (Å)	M ( $\mu_B$ )	NVE	T (k)	$r_z$ (Å)
a (Å)	<b>1</b>	-0,305	-0,304	-0,275	<b>0,768</b>
M ( $\mu_B$ )	-0,305	<b>1</b>	<b>0,999</b>	<b>0,985</b>	-0,187
NVE	-0,304	<b>0,999</b>	<b>1</b>	<b>0,988</b>	-0,197
T (k)	-0,275	<b>0,985</b>	<b>0,988</b>	<b>1</b>	-0,181
$r_z$ (Å)	<b>0,768</b>	-0,187	-0,197	-0,181	<b>1</b>

Pour le premier tableau (III.2.5), nous remarquons que le moment magnétique des alliages est fortement corrélé avec le nombre d'électrons de valence, avec une valeur de **0,999**.

Pour le deuxième (III.2.6), nous pouvons voir que la température de Curie est fortement corrélée au moment magnétique et au nombre d'électron de valence avec les valeurs **0,987** et **0,989** respectivement. Aussi, nous constatons que le paramètre de maille (a) est fortement corrélé avec le rayon atomique de l'élément z avec la valeur de **0,768**.

Les résultats de l'ACP pour les alliages Heusler à base de Co sont donnés par les graphes des observations « score plot » et des variables « loading plot ».

Les « score plot » donnent des informations sur les échantillons et traitent la façon dont ils se comportent et les « loading plot » donnent des informations sur les relations qui existent entre les propriétés.

Les graphes des observations « score plot » sont présentés sur les figures (III.2.2), (III.2.3), (III.2.4) et (III.2.5). Pour les deux premières, il s'agit de la même représentation, en l'occurrence celle en fonction du moment magnétique et du nombre d'électrons de valence, avec deux manières différentes d'interpréter la répartition des composés sur le plan. Les deux suivantes correspondent à la représentation en fonction du moment magnétique et de la température de Curie, avec également deux interprétations possibles.

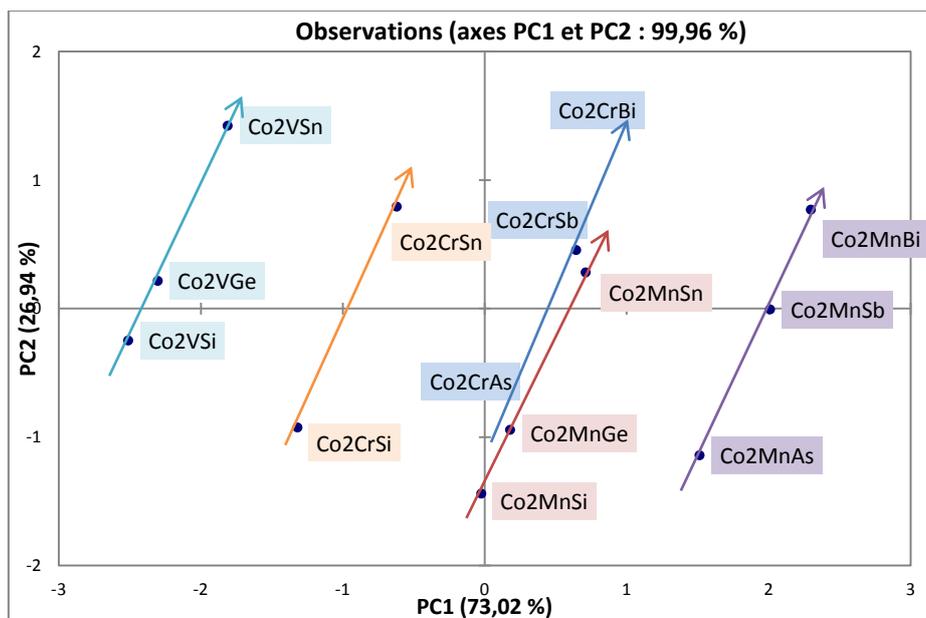


Figure III.2.2 : Graphe des observations pour les alliages à base de Co (moment magnétique et nombre d'électrons de valence)

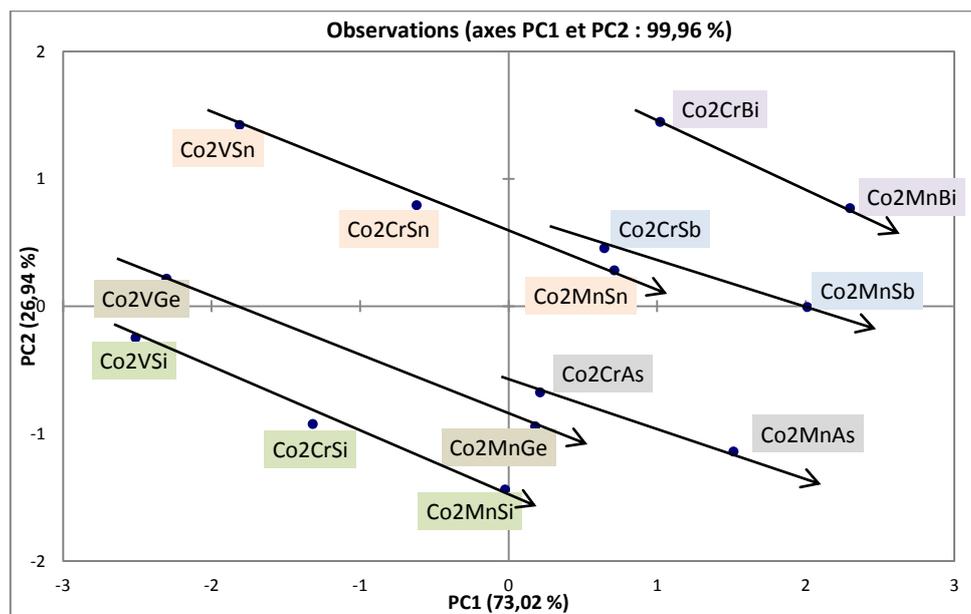


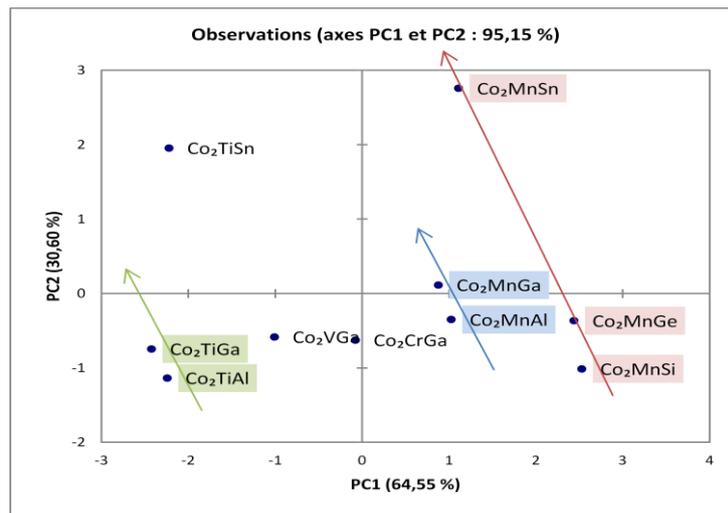
Figure III.2.3 : Graphe des observations pour les alliages à base de Co (moment magnétique et nombre d'électrons de valence)

Le signe de chaque composante principale n'a pas de signification particulière, c'est la répartition relative qui importe.

En observant le premier graphe ci-dessus nous remarquons que la variation selon l'axe PC2 suit la variation du numéro atomique de l'élément Z, autrement dit le numéro atomique de Z augmente dans la direction positive de l'axe PC2. Le paramètre de maille de l'alliage augmente dans la même direction.

Le deuxième graphe nous permet de voir que la variation suivant l'axe PC1 correspond à l'augmentation du nombre d'électrons de valence et du moment magnétique de l'alliage.

Les deux graphes suivants sont un peu moins concluants. Nous pouvons remarquer tout d'abord que l'augmentation du rayon atomique de l'élément Z et du paramètre de maille de l'alliage suit encore une fois la direction positive de l'axe PC2. PC1 quant à lui permet de suivre l'augmentation du moment magnétique et de la température de Curie de l'alliage.



**Figure III.2.4** : Graphe des observations pour les alliages à base de Co (moment magnétique et température de Curie)

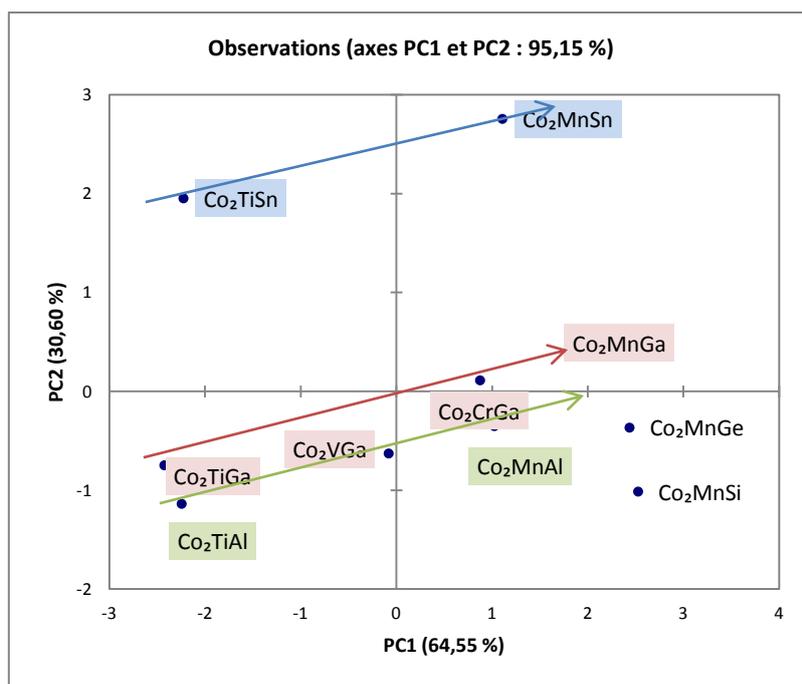


Figure III.2.5 : Graphe des observations pour les alliages à base de Co (moment magnétique et température de Curie)

Le graphe qui représente les variables (ou propriétés) dites « descripteurs » est le « loading plot ». Les figures (III.2.6.a) et (III.2.6.b) représentent la disposition des variables correspondant aux observations représentées sur les figures précédentes. Nous pouvons classer les résultats en deux clusters pour les deux cas.

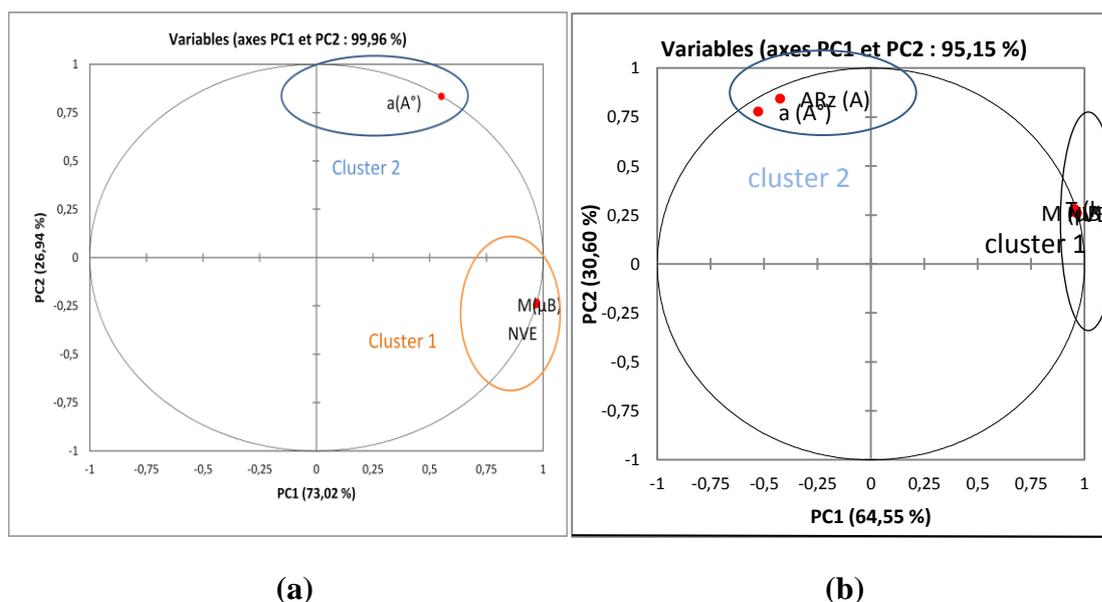
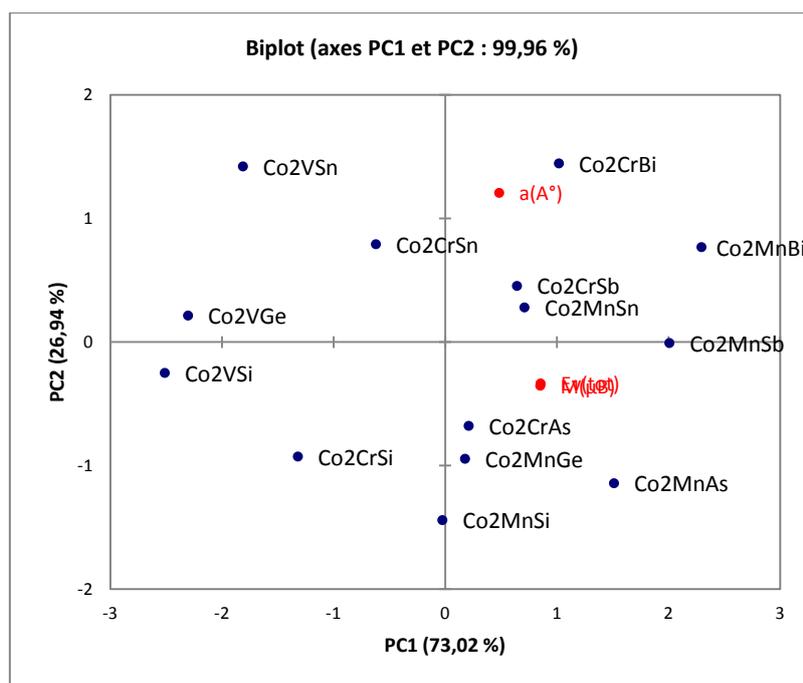


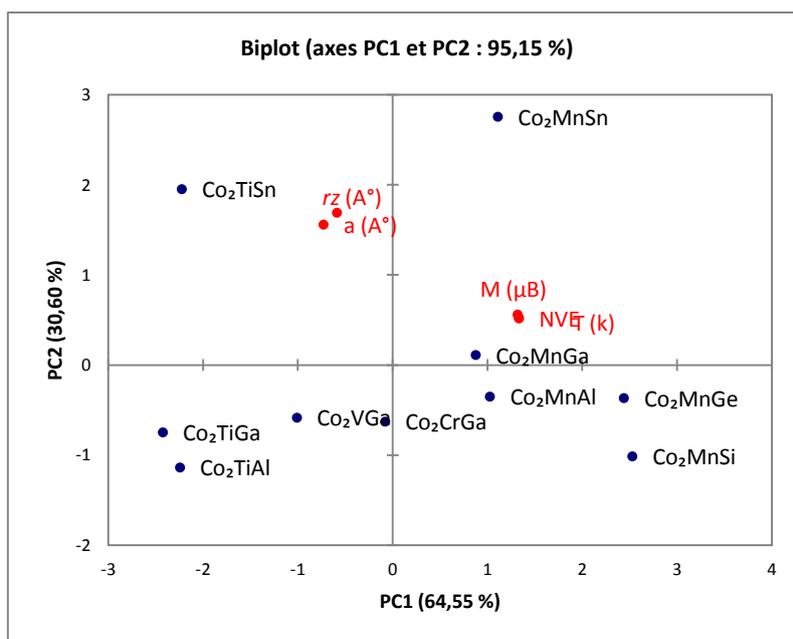
Figure III.2.6 : Graphe des variables (loading plot) des alliages Heusler à base de Co

Les cercles de corrélation représentés dans les figures (III.2.6.a) et (III.2.6.b) sont utiles pour interpréter la signification des axes. L'axe PC1 est lié au premier cluster alors que l'axe PC2 est lié au second. Ainsi, les propriétés dans le cluster 1 sont inversement corrélées avec celles dans le cluster 2. Les propriétés dans le même cluster sont fortement corrélées. Nous pouvons voir que la température de Curie et le moment magnétique sont fortement corrélés avec le nombre d'électrons de valence et inversement corrélés avec le paramètre de maille et le rayon atomique de l'élément z. Ces derniers sont fortement corrélés l'un avec l'autre. En d'autres termes, plus le paramètre de maille de l'alliage et le rayon atomique de z sont petits plus sa température de Curie et son moment magnétique sont grands, c'est par exemple le cas du  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  avec un moment magnétique ( $M=5.09\mu\text{B}$ ) et une température de Curie ( $T=985^\circ\text{K}$ ).

Les résultats précédents peuvent être visualisés conjointement sur ce qu'on appelle dans la terminologie du datamining les biplots, ou les graphes superposant les échantillons et leurs propriétés. Les figures III.2.7 et III.2.8 présentent ces graphes.



**Figure III.2.7 :** Graphe superposant les échantillons et les propriétés (biplot) (nombre d'électrons de valence et moment magnétique)



**Figure III.2.8 :** Graphe superposant les échantillons et les propriétés (biplot) (moment magnétique et température de Curie)

### Alliages à base de Manganèse

Les deux tableaux suivants, en l'occurrence III.2.7 et III.2.8 correspondent aux matrices de corrélation des alliages Heusler à base de Mn pour le nombre d'électrons de valence et la température de Curie respectivement.

**Tableau III.2.7 :** Matrice de corrélation des alliages à base de Mn (M, M<sub>x</sub>, M<sub>y</sub> et NVE)

Variabiles	a (Å)	M (μ <sub>B</sub> )	NVE	M <sub>y</sub> (μ <sub>B</sub> )	M <sub>x</sub> (μ <sub>B</sub> )
a (Å)	<b>1</b>	<b>-0,502</b>	-0,493	-0,210	-0,594
M(μ <sub>B</sub> )	-0,502	<b>1</b>	<b>1,000</b>	<b>0,812</b>	<b>0,731</b>
NVE	-0,493	<b>1,000</b>	<b>1</b>	<b>0,807</b>	<b>0,735</b>
M <sub>y</sub> (μ <sub>B</sub> )	-0,210	<b>0,812</b>	<b>0,807</b>	<b>1</b>	0,194
M <sub>x</sub> (μ <sub>B</sub> )	<b>-0,594</b>	<b>0,731</b>	<b>0,735</b>	0,194	<b>1</b>

**Tableau III.2.8** : Matrice de corrélation des alliages à base de Mn ( $M$ ,  $M_x$ ,  $M_y$  et température de Curie)

Variabes	a (Å)	M ( $\mu_B$ )	NVE	Tc (k)	$M_x(\mu_B)$	$M_y(\mu_B)$	$r_z$ (Å)
a (Å)	<b>1</b>	-0,047	-0,021	-0,037	-0,130	0,528	<b>0,976</b>
M ( $\mu_B$ )	-0,047	<b>1</b>	<b>0,999</b>	<b>-0,991</b>	<b>0,995</b>	<b>-0,746</b>	0,051
NVE	-0,021	<b>0,999</b>	<b>1</b>	<b>-0,994</b>	<b>0,991</b>	<b>-0,725</b>	0,076
Tc (k)	-0,037	<b>-0,991</b>	<b>-0,994</b>	<b>1</b>	-0,974	0,663	-0,124
$M_x(\mu_B)$	-0,130	<b>0,995</b>	<b>0,991</b>	<b>-0,974</b>	<b>1</b>	-0,810	-0,029
$M_y$ ( $\mu_B$ )	0,528	-0,746	-0,725	0,663	-0,810	<b>1</b>	0,437
$r_z$ (Å)	<b>0,976</b>	0,051	0,076	-0,124	-0,029	0,437	<b>1</b>

Nous remarquons dans le tableau III.2.7 que le nombre d'électrons de valence est fortement corrélé avec les moments magnétiques  $M_x$ ,  $M_y$  et le moment magnétique total  $M_{tot}$  avec les valeurs **0.735**, **0.807** et **1.00** respectivement. Il est inversement corrélé avec le paramètre de maille ( $a$ ) avec la valeur **-0.502**.

Dans le tableau III.2.8, nous pouvons voir que le nombre d'électrons de valence de ces alliages est fortement corrélé avec le moment magnétique  $M_x$  et le moment magnétique total  $M_{tot}$  avec les valeurs **0.991**, **0.999** respectivement. Le moment magnétique  $M_y$  est fortement corrélé avec la température de Curie avec la valeur **0.663**. Cette dernière est inversement corrélée avec le moment magnétique total et le nombre d'électrons de valence avec les valeurs **-0.991** et **-0.994** respectivement. Nous remarquons également que le paramètre de maille est fortement corrélé avec le rayon atomique de z avec la valeur **0.976**.

Les résultats de l'ACP pour les alliages Heusler à base de Mn sont donnés par les graphes des observations (score plot) et des variables (loading plot) représentés sur les figures **III.2.9** à **III.2.11**.

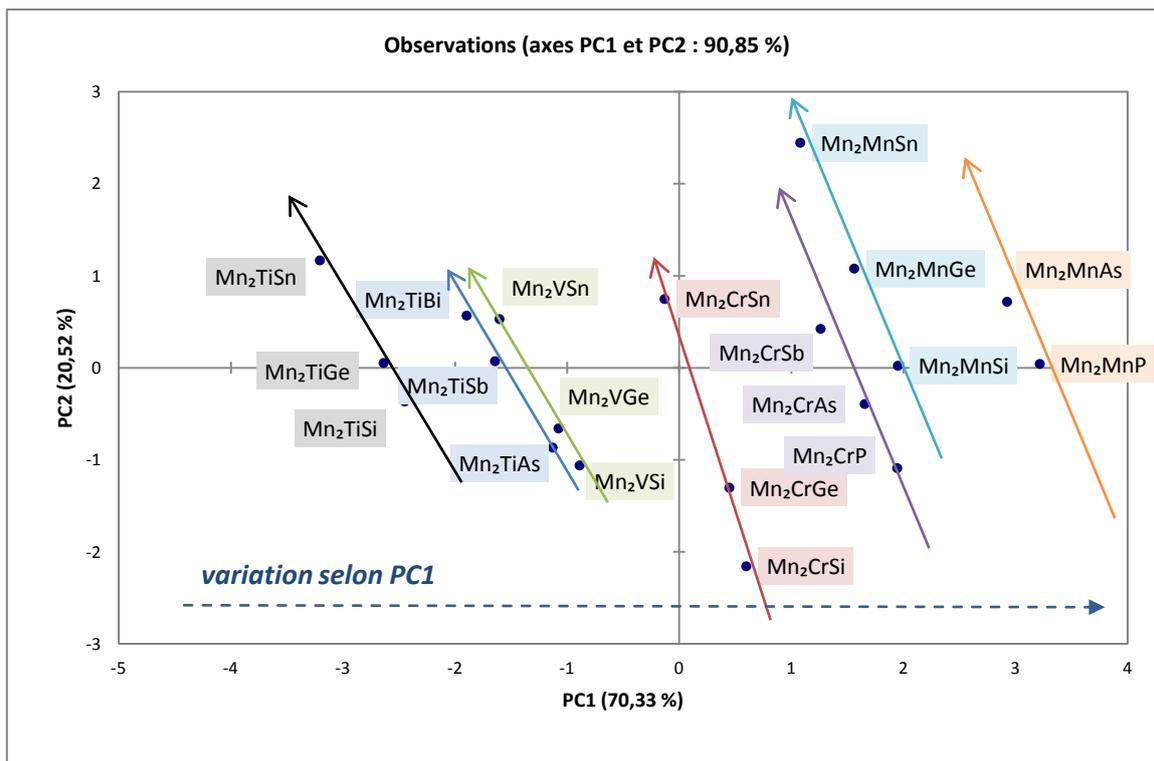


Figure III.2.9 : Graphe des observations pour les alliages à base de Mn (moments magnétiques et nombre d'électrons de valence)

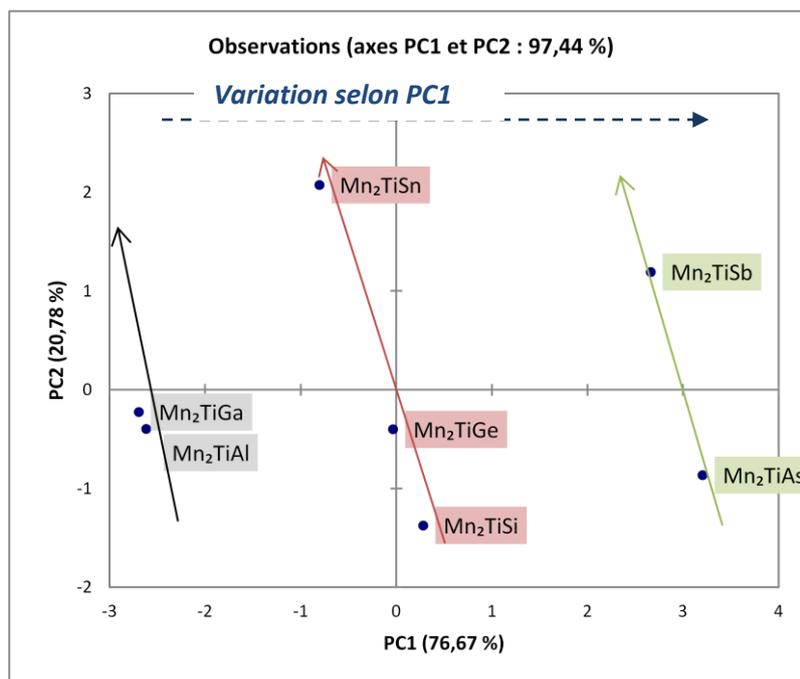


Figure III.2.10 : Graphe des observations pour les alliages à base de Mn (moments magnétiques et température de Curie)

Sur les deux graphes ci-dessus, nous constatons que la variation suivant l'axe PC2 suit l'augmentation du paramètre de maille de l'alliage et le déplacement de l'élément Z dans le tableau périodique des éléments. Suivant l'axe PC1, c'est l'augmentation du nombre d'électrons de valence et des moments magnétiques  $M_x$ ,  $M_y$  et  $M_{tot}$  qui est visible. La figure III.2.10 montre que PC2 est représentatif de l'augmentation du paramètre de maille et du rayon atomique de l'élément Z. L'axe PC1, quant à lui, est représentatif du nombre d'électrons de valence, du moment magnétique total et de la température de Curie.

Comme précédemment, nous remarquons sur la figure III.2.11.a que les moments magnétiques et le nombre d'électrons de valence appartiennent au même cluster, distinctement lié à l'axe PC1, ce qui montre alors qu'ils sont fortement corrélés entre eux. Nous pouvons remarquer aussi que les moments partiels  $M_x$  et  $M_y$  sont opposés par rapport à l'axe PC2 ce qui indique une corrélation inverse. Ceci est en bon accord avec les résultats théoriques qui montrent que l'orientation des spins pour les éléments X et Y sont opposés dans les alliages Heusler ferrimagnétiques.

Même remarque pour la figure III.2.11.b qui nous permet de distinguer deux clusters : le cluster 1 lié à l'axe PC1 et le cluster 2 lié à l'axe PC2. Par conséquent, les propriétés du premier sont inversement corrélées avec celles du second ce qui conduit à un comportement inverse des propriétés contenues dans le premier cluster par rapport à celles du second. Les propriétés au sein du même cluster sont fortement corrélées entre elles.

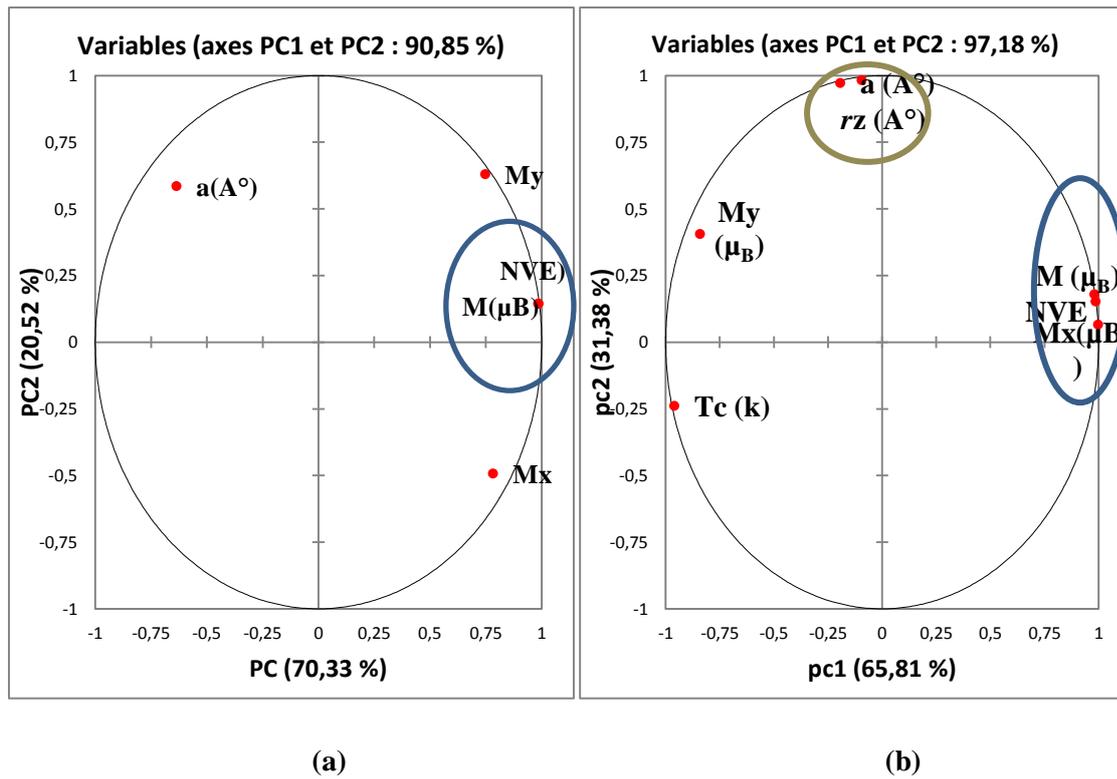


Figure III.2.11: Graphe des variables (loading plot) des alliages Heusler à base de Mn

Les résultats précédents sont présentés différemment sur les biplots des figures III.2.12 et III.2.13.

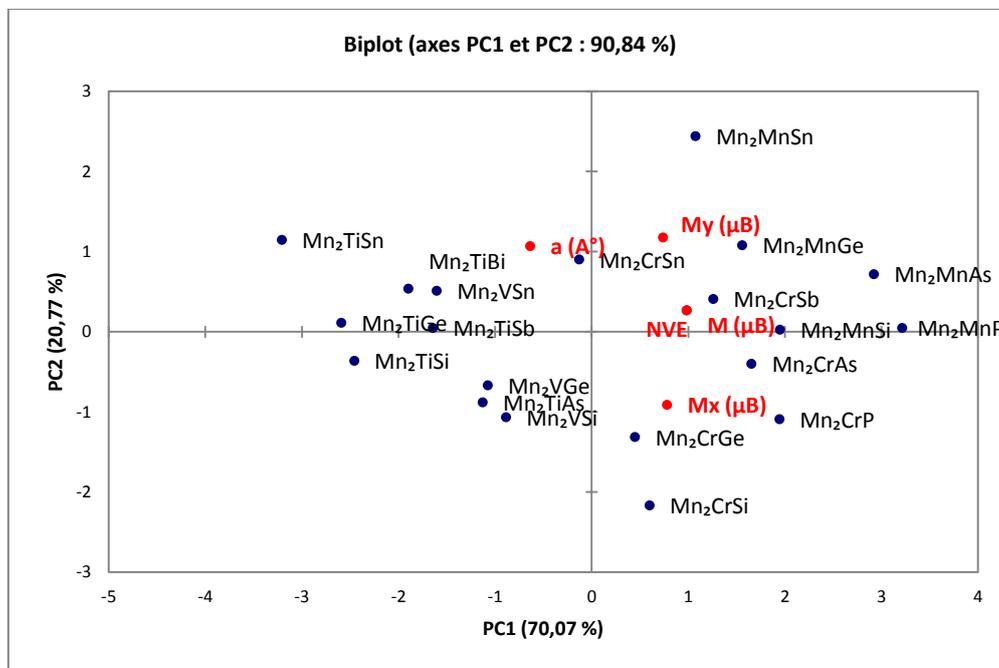
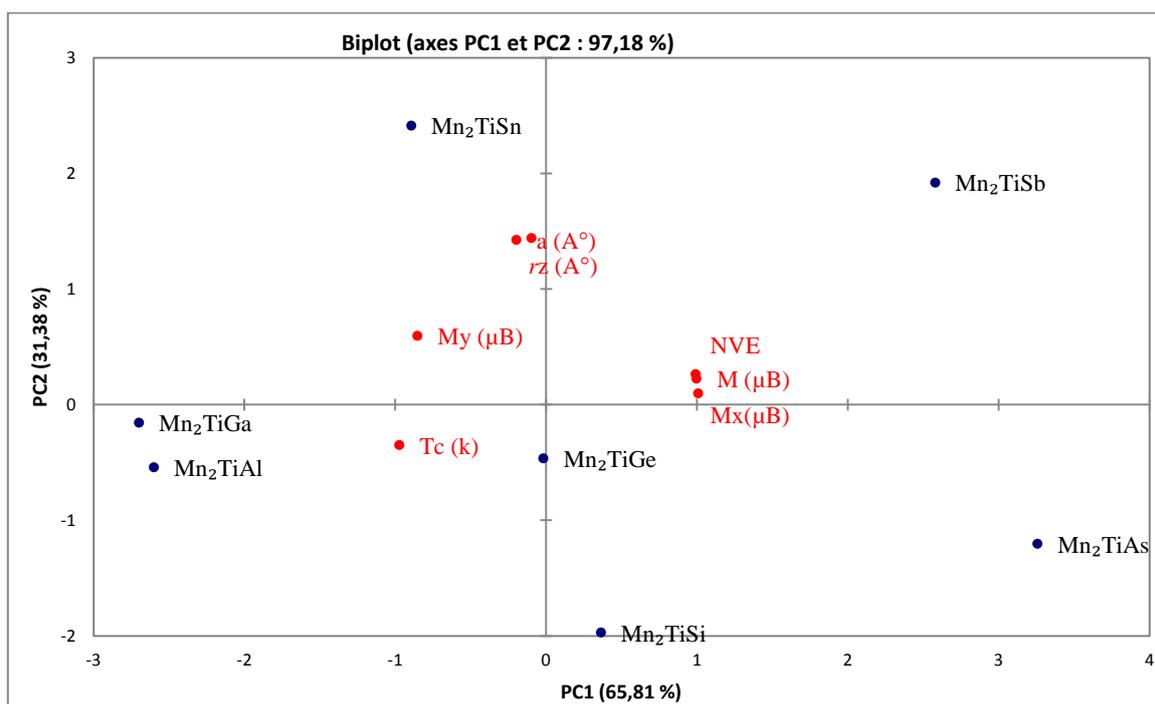


Figure III.2.12 : Graphe superposant les échantillons et les propriétés (biplot) (nombre d'électrons de valence et moments magnétiques)



**Figure III.2.13 :** Graphe superposant les échantillons et les propriétés (biplot) (moments magnétiques et température de Curie)

La procédure décrite ici peut être appliquée à n'importe quel système avec tout nombre d'échantillons et de descripteurs. L'utilisation de la PCA est un moyen d'avoir une visualisation directe des interconnexions existantes. Elle pourrait s'avérer extrêmement utile dans le cas où la quantité de données à exploiter est particulièrement large.

La prédiction par calcul ou l'expérimentation sur des alliages aléatoirement choisis sont toutes deux coûteuses en termes de temps et de moyens. L'utilisation de techniques de datamining, très peu coûteuses en effort de calcul, pourrait représenter, à défaut d'être un moyen de prédiction infallible, un bon guide pour les investigations.

### III.2.3.2. Le modèle PLS (Partial Least Square) :

Vu que la température de Curie est un paramètre crucial dans l'étude et la conception des alliages Heusler, nous allons essayer de prédire cette grandeur à partir des propriétés magnétiques et structurales regroupées dans la base de données.

Tout d'abord nous avons essayé de trouver une relation entre le moment magnétique et le nombre d'électrons de valence en faisant appel à la méthode des moindres carrés partiels (PLS).

L'utilisation de cette méthode permet de trouver une relation linéaire entre le moment magnétique et le nombre d'électrons de valence, en l'occurrence l'équation suivante :

$$M_{\text{tot}} (\mu_B) = -24.26733 + 1.01154 NVE$$

Cette équation est similaire à celle de Slater-Pauling [50].

### A. Mesures de l'importance des variables

Certains alliages Heusler ont un nombre d'électrons de valence identique, mais des moments magnétique et températures de Curie sensiblement différents. Nous avons donc envisagé d'ajouter un autre paramètre, structural cette fois, à l'équation. Le rayon atomique de l'élément Z, très visible dans l'analyse en composantes principales (PCA), a une contribution dans la stabilité de la structure de l'alliage. Il serait justifié de l'utiliser, mais nous avons d'abord effectué une analyse de l'importance des variables.

Dans le modèle PLS une variable  $X_k$  peut être importante pour la modélisation de  $Y$ . Ces variables importantes sont identifiées par de grands coefficients de régression  $b_k$ . Un résumé de l'importance d'une variable  $X$  pour  $X$  et  $Y$  à la fois est donné par le graphe des VIP (Variable Importance for the Projection) pour chacune des variables explicatives, sur chaque composante. Cela permet d'identifier rapidement quelles sont les variables explicatives les plus importantes sur l'ensemble des modèles. La figure III.2.14 représente ce graphe.

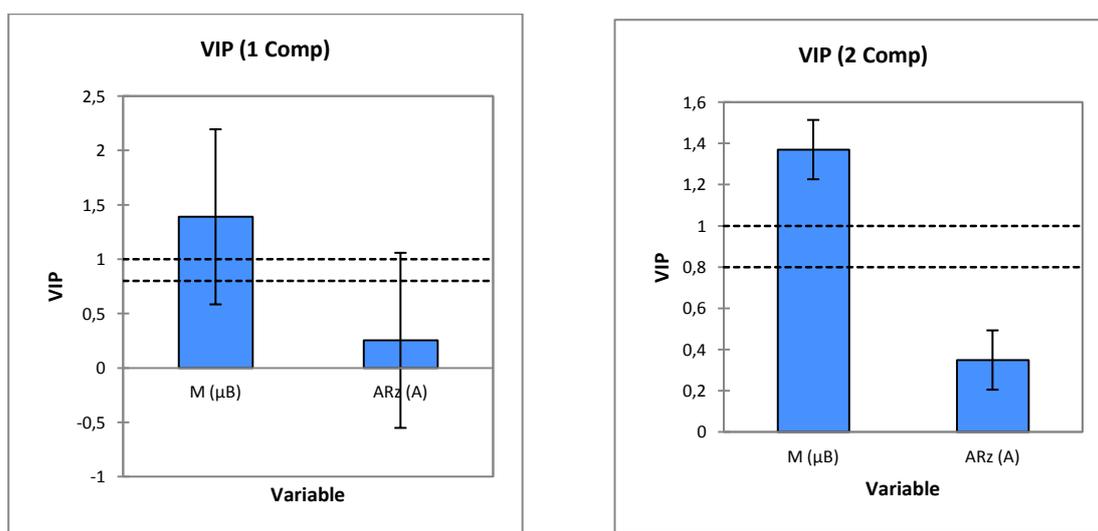


Figure III.2.14 : VIP pour les deux premières composantes

## B. Paramètres et équations du modèle

Les paramètres des modèles correspondant à chacune des variables dépendantes sont listés sur le tableau III.2.9.

**Tableau III.2.9** : Paramètres du modèle pour les alliages à base de cobalt et de manganèse

Variable	Tc (k)	Tc (k)
	Co	Mn
Constante	-73,525	125,842
$M_{\text{tot}} (\mu_B)$	199,193	-260,995
$r_z (\text{Å})$	11,633	-193,561

**Equation du modèle pour les alliages Heusler à base de cobalt :**

$$T_c (\text{k}) = -73.5249 + 199.19257 M_{\text{tot}} (\mu_B) + 11.6327 r_z (\text{Å})$$

**Equation du modèle pour les alliages Heusler à base du manganèse :**

$$T_c (\text{k}) = 125.84157 - 260.9945 M_{\text{tot}} (\mu_B) - 193.56140 r_z (\text{Å})$$

## C. Les résidus et prédictions

Le modèle PLS permet aussi de donner des graphes correspondant aux coefficients normalisés ainsi que des graphes des résidus et prédictions permettant d'identifier la qualité du modèle. Nous obtenons alors des résultats plus riches en prenant les graphiques ci-dessous qui correspondent aux coefficients normalisés pour les deux modèles avec deux composantes et ceci pour la seule variable (la température de Curie). Ces données permettent d'apprécier la validité du modèle.

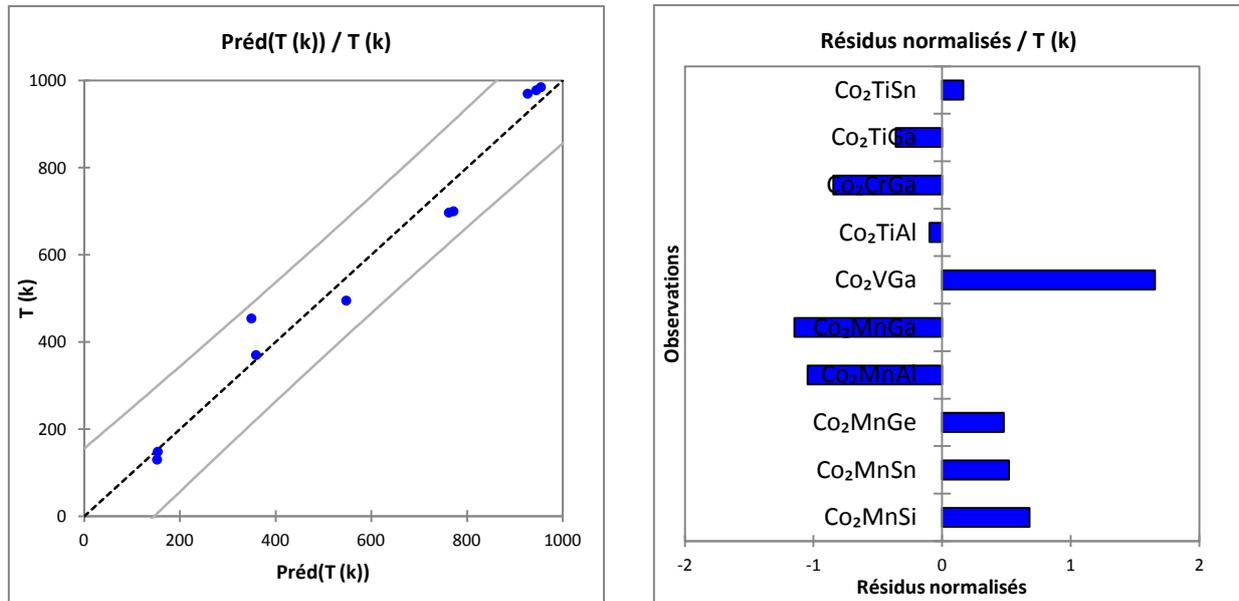


Figure III.2.15 : Graphes des résidus et prédictions correspondant à la variable  $T_c$  pour les alliages à base de Co

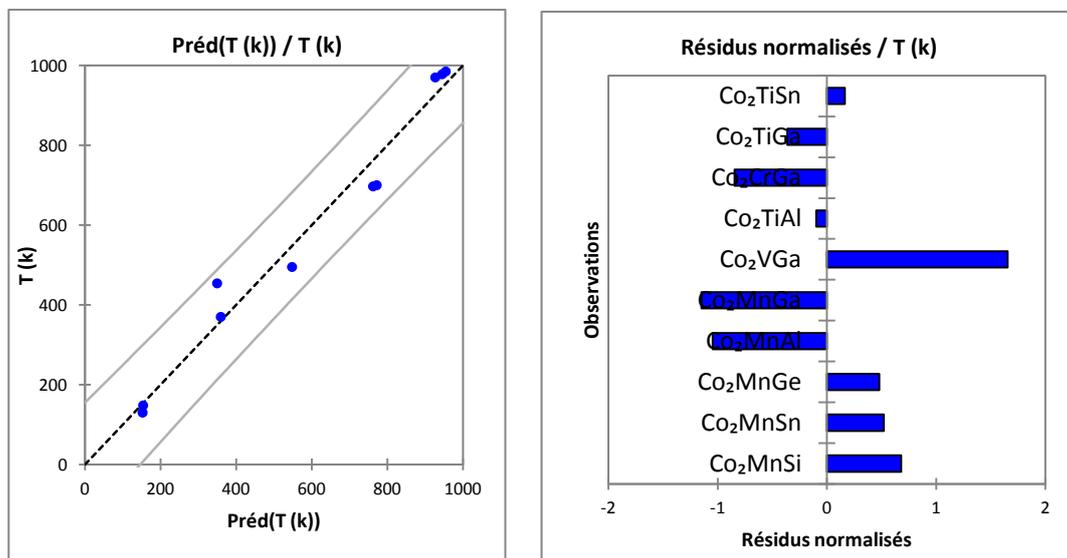


Figure III.2.16 : Graphes des résidus et prédictions correspondant à la variable  $T_c$  pour les alliages à base de Mn

**Tableau III.2.10** : Prédiction et résidus de la variable  $T_c$  pour les alliages à base de cobalt

Observation	Poids	T (k)	Préd(T (k))	Résidu
Co <sub>2</sub> MnSi	1	970,000	927,266	42,734
Co <sub>2</sub> MnSn	1	978,000	945,281	32,719
Co <sub>2</sub> MnGe	1	985,000	954,906	30,094
Co <sub>2</sub> MnAl	1	697,000	762,685	-65,685
Co <sub>2</sub> MnGa	1	700,000	772,231	-72,231
Co <sub>2</sub> VGa	1	454,000	349,942	104,058
Co <sub>2</sub> TiAl	1	148,000	154,152	-6,152
Co <sub>2</sub> CrGa	1	495,000	548,139	-53,139
Co <sub>2</sub> TiGa	1	130,000	152,742	-22,742
Co <sub>2</sub> TiSn	1	370,000	359,655	10,345

**Tableau III.2.11** : Prédiction et résidus de la variable  $T_c$  pour les alliages à base de manganèse

Observation	Poids	Tc (k)	Préd(Tc (k))	Résidu
Mn <sub>2</sub> TiSi	1	424,000	429,693	-5,693
Mn <sub>2</sub> TiGe	1	398,000	403,269	-5,269
Mn <sub>2</sub> TiSn	1	354,000	380,216	-26,216
Mn <sub>2</sub> TiAs	1	132,000	161,631	-29,631
Mn <sub>2</sub> TiSb	1	156,000	111,392	44,608
Mn <sub>2</sub> TiAl	1	665,000	661,653	3,347
Mn <sub>2</sub> TiGa	1	663,000	644,146	18,854

### III.2.4. Prédiction de la température de Curie

Afin de démontrer l'efficacité des modèles obtenus, nous avons utilisé l'équation linéaire résultante de la base de données initiale afin de prédire la température de Curie d'autres alliages non présents sur cette base et pour lesquels nous disposons de mesures expérimentales.

Les prédictions comparées aux mesures expérimentales sont présentées sur le tableau III.2.12 pour les alliages à base de cobalt et le tableau III.2.13 pour ceux à base de manganèse.

**Tableau III.2.12 :** Valeurs prédites des températures de Curie pour quelques alliages à base de Co à partir du modèle linéaire issu de la PLS

Composé	NVE	$r_z$ (Å)	T <sub>c</sub> exp(k)	T <sub>c</sub> prédite(k)
Co <sub>2</sub> TiGa	25	1,3	130 <sup>a</sup>	140
Co <sub>2</sub> TiSn	26	1,45	341 <sup>a</sup>	343
Co <sub>2</sub> FeSi	30	1,1	1100 <sup>c</sup>	1134
Co <sub>2</sub> FeGa	29	1,3	1093 <sup>b</sup>	937

<sup>a</sup>Ref. [48], <sup>b</sup>Ref. [49], <sup>c</sup>Ref. [45]

**Tableau III.2.13 :** Valeurs prédites des températures de Curie pour quelques alliages à base de Mn à partir du modèle linéaire issu de la PLS

Composé	NVE	$r_z$ (Å)	T <sub>c</sub> exp(k)	T <sub>c</sub> prédite(k)
Mn <sub>2</sub> TiBi	23	1,6		77
Mn <sub>2</sub> TiIn	21	1,55	630 <sup>a</sup>	608
Mn <sub>2</sub> TiP	23	1		193

<sup>a</sup>Ref. [30]

La comparaison est fort heureusement concluante pour le peu de cas où nous avons réussi à trouver des données dans la littérature. L'écart observé devrait être réduit considérablement à mesure que la base initiale est plus large. La finalité serait éventuellement de pouvoir cartographier la température de Curie pour les alliages complexes (ABZ<sub>1-x</sub>Z<sub>2</sub><sub>1-x</sub> par exemple) pour lesquels une expérimentation systématique serait inconfortable et un calcul du premier principe particulièrement lourd.

**Référence**

- [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] S. Ishida, S. Asano, J. Ishida, *J. Phys. Soc. Jap.* 53 (1984) 2718.
- [15] H. Itoh, T. Nakamichi, Y. Yamaguchi, N. Kazama, *Trans. Jpn. Inst. Met.* 24 (1983) 265.
- [16] K. Ozdogan, I. Galanakis, E. Sasioglu, B. Aktas, *J. Phys. Condens. Matter.* 18 (2006) 2905.
- [17] H. Luo, Z. Zhu, L. Ma, S. Xu, X. Zhu, C. Jiang, H. Xu and G. Wu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 055010.
- [18] H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, *J. Phys. D* 40 (2007) 1507.
- [19] T. J. Burch, T. Litrenta, J. I. Budnick, *Phys. Rev. Lett.* 33 (1974) 421.
- [20] V. Niculescu, K. Raj, T. J. Burch, J. I. Budnick, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 3167.
- [21] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [22] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [23] Kresse, G. Hafner, *J. Phys. Rev. B* 47 (1993)558.
- [24] Kresse, G. Hafner, *J. Phys. Rev. B* 49 (1994)14251.
- [25] G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
- [26] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- [27] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 8412.
- [28] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.

- [29] T. Nakamichi, C. V. Stager. *J. Magn. Magn. Mater.* 31-4 (1983) 85.
- [30] M. Meinert, J. M. Schmalhorst, G. Reiss, E. Arenholz, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44 (2011) 215003.
- [31] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 5390.
- [32] I. Galanakis, P. H. Dederichs and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 174429.
- [33] R. Weht, W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 13006.
- [34] T. Block, M. J. Carey, B. A. Gurney, O. Jepsen, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 205114.
- [35] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou *Phys. Rev. B* 66 (2002) 174429
- [36] S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman *Phys. Rev. B* 66 (2002) 094421
- [37] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou *Phys. Rev. B* 66 (2002) 134428
- [38] I. Galanakis, P. Mavropoulos, P.H. Dederichs, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 39 (2006) 765
- [39] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H-J. Lin, *Appl Phys Lett* 88 (2006) 032503.
- [40] T. Graf, J. Barth, B. Balke, S. Populoh, A. Weidenkaff, C. Felser, *Scr Mater* 63 (2010) 925.
- [41] I.T. Jolliffe *"Principal component analysis"*, Springer-Verlag, New York, 1986.
- [42] S. Wold, K. Esbensen, P. Geladi , *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 2 (1987) 37.
- [43] P. Teppola, S. Mujunen, P. Minkkinen, T. Puijola, P. Pursiheimo, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 44 (1998) 307.
- [44] P. Bastien, V. Esposito, M. Tenenhaus, *Computational Statistics Data Analysis* 48 (2005) 17.
- [45] J. Thoene, S. Chadov, G. Fecher, C. Felser, J. Kubler, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 084013.
- [46] Y. Kurtulus, R. Dronskowski, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 014425.
- [47] B.S.D. Ch.S Varaprasad, A. Rajanikanth, Y.K. Takahashi, K. Hono, *Acta Materialia* 57 (2009) 2702.
- [48] S. D. DE Souza, R. N. Saxena, W. Shreiner, F. C. Zawislak, *Hyperfine Interactions* 34 (1987) 431.
- [49] P. Chen, G.H. Wu, X.X. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds* 454 (2008) 52.
- [50] I. Galanakis, P.H. Dederichs, *Lect. Notes in Phys.* 676 (Springer, Berlin, 2005) 1.

*Conclusion  
générale*

## Conclusion Générale

L'objectif de cette thèse était de présenter une étude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales 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 de type  $Mn_2TiZ$  avec  $Z = Al, As, Bi, Ga, Ge, Sb, Si$  et  $Sn$ . Une étude par la méthode des pseudopotentiels abinitio sur les propriétés électroniques, magnétiques et structurales 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 ferromagnétique (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 compris entre  $-3$  et  $-1 \mu_B/f.u.$ , ce qui 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. L'expansion du paramètre de maille conserve un rapport de polarisation de spin élevé dans l'intervalle étudié (de  $5.8 \text{ \AA}$  à  $6.4 \text{ \AA}$ ) pour l'alliage  $Mn_2TiBi$ , ce qui est favorable pour les applications techniques (systèmes à couche mince, par exemple).

Dans le second volet de ce travail, nous avons présenté une analyse en composantes principales (PCA) et des moindres carrés partiels (PLS) sur une compilation de données sur les alliages d'Heusler. Le but était de découvrir de nouvelles règles ou tendances qui permettent de faire des prédictions sur les températures de Curie.

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.

Cette démarche de design de nouveaux matériaux se divise en trois étapes :

- La collecte des données afin de construire une base élargie.
- L'analyse de ces données par des techniques de fouille - Datamining.
- La prédiction, par les outils de cette même discipline, des propriétés de matériaux hypothétiques dans le but de concevoir de nouveaux alliages.

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

Après une analyse détaillée par la méthode ACP de ces bases de données, la régression aux moindres carrés partiels (PLS) a été utilisée pour déduire des modèles linéaires permettant de prédire la température de Curie. L'efficacité des modèles obtenus a été démontrée en produisant, sans intégration préalable dans la base initiale, les températures de Curie de quelques alliages à base de cobalt et de manganèse.

La finalité serait éventuellement de pouvoir cartographier la température de Curie pour les alliages complexes ( $ABZ_{1-x}Z_{2-x}$  par exemple) pour lesquels une expérimentation systématique serait incommode et un calcul du premier principe particulièrement lourd.

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, ainsi la polarisation de spin qui peut atteindre 100% au niveau de Fermi. 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 et électronique de ces alliages Heusler à base de Mn.

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

## 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 and electronic properties of Mn Based Heusler alloys.

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

## ملخص

إن مجموعة من المعادن المسماة خلانط 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 البنوية, الإلكترونية و المغناطيسية لمعادن هسلر المكونة من المغنيزيوم الذي يمثل العنصر الأساسي في هذه الخلانط.

**كلمات مفتاحية :** خلانط هسلر, الإقطاب, النمذجة, المبدأ الأول