



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET  
POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عمار تليدجي بالاغواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT

كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم: علوم المادة

Département : Science de la Matière

**Mémoire de Master**

Filière : Physique

Option : Physique des matériaux

Présenté par M<sup>elle</sup> SEMAHI Zineb

**THEME**

*Etude de premier principe des propriétés structurale, électronique,  
magnétique, mécanique et thermodynamique de l'alliage Heusler  
NbVMnAl*

Devant le jury :

Mr. BORROUROU Yahia	MCA	président
Mr. FARES Faïd	MCB	Examineur
Mr. GUEDDOUH Ahmed	MCA	Encadreur

Année universitaire 2021/2022

## ***DÉDICACE***

*Louange à Allah le tout puissant, qui m'a donné la  
volonté, la force, et qui m'a éclairé le bon chemin,  
que nul ne peut se faire sans son désir.*

### ***Je dédie ce travail***

*A mes très chers parents qui ont tout sacrifié en ma  
faveur, c'est eux qui m'ont aidé dans ma vie. Je l'es  
porterais toujours dans mon cœur.*

*A mes grands mère et grands pères*

*A mes sœurs : IMANE, CHAIMA, MAROIA, ROYA et*

*Mes frères BOUDIAFE, MOUHAMED et ABDOU*

*À toute ma famille SEMAHI et TOUNSI*

*A mon amie et sœur Zahra avec qui j'ai passé 5 ans*

*À tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près à réaliser  
ce travail*

**SEMAHI Zineb**

## *Remerciements*

Je remercie ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de Physique des Matériaux de l'université de Laghouat. Aussi, j'aimerais témoigner ma gratitude et mes remerciements sincères au mon encadreur **Mr. Gueddouh Ahmed**. J'exprime ma gratitude pour leurs patiences, leurs encouragements, leurs aides, leurs dévouements et leurs disponibilités lors de la préparation de ce mémoire.

J'exprime mes sincères remerciements à monsieur **Mr. BORROUROU Yahia** pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire. Je remercie également tous les membres de jury, en l'occurrence **Mr. FARES Faïd** d'avoir accepté d'examiner ce travail et de l'enrichir par leurs remarques et suggestions. À tous les enseignants du département des sciences de la matière, qui ont contribué à mon formation. Enfin, je remercie tous ceux qui m'ont aidé et soutenu dans mon travail.

## Liste des figures

Figure	Titre	Page
<b>Chapitre I</b>		
I.1	La variation de l'aimantation $M$ sous l'effet du champ magnétique $H$ (a), et la variation thermique de la susceptibilité magnétique $\chi$ (b) pour une substance diamagnétique.	<b>05</b>
I.2	Paramagnétisme : (a) Un réseau de spins, (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué, (c) Variation thermique de $1/\chi$ .	<b>06</b>
I.3	Ferromagnétisme : (a) Réseau de spins ; (b) Variation sous l'effet du champ de l'aimantation ( $T1 < TC < T2 < T3$ ) ; (c) Variation thermique de $1/\chi$ ; (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.	<b>07</b>
I.4	L'antiferromagnétisme : (a) Un réseau de spins ; (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de $1/\chi$ .	<b>07</b>
I.5	Le ferrimagnétisme : (a) Un réseau de spins ; (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de $1/\chi$ ; (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.	<b>08</b>
I.6	Tableau périodique des éléments.	<b>09</b>
I.7	Structure cristalline des Alliages demi-Heusler XYZ.	<b>10</b>
I.8	Structure cristalline des Alliages Heusler complets $X_2YZ$ .	<b>10</b>
I.9	Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn dépendant de la position de l'élément Y.	<b>11</b>
I.10	structure quaternaire LiMgPdSn	<b>12</b>
I.11	Densité d'état pour un matériau : (A) Non ferromagnétique, (B) ferromagnétique et (C) demi-métallique.	<b>13</b>
I.12	Courbe de Slater-Pauling représentant le moment magnétique total en fonction du nombre d'électron de valence total ( $Nv$ ) pour quaternaire Heusler.	<b>14</b>
I.13	Alternance de couches ultraminces de Fer et de Chrome	<b>16</b>
I.14	Architecture d'une mémoire MRAM constituée d'une matrice de jonctions tunnels magnétiques.	<b>17</b>
<b>Chapitre II</b>		
II.1	Illustration schématisée le potentiel de tout - électron et pseudo-	<b>26</b>

	électron et leurs fonctions d'ondes correspondantes	
<b>Chapitre III</b>		
<b>III.1</b>	Les différents types structurels pour le composé NbVMnAl	<b>31</b>
<b>III.2</b>	Structure de bande de spin up et down de composé NbVMnAl	<b>33</b>
<b>III.3</b>	La densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) de NbVMnAl	<b>34</b>
<b>III.4</b>	Représentation 3D et 2D du module de Young(E) et de module de compression(B) sa projection sur le plan (xy) pour le composé NbVMnAl	<b>40</b>

## Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
<b>Chapitre I</b>		
<b>I.1</b>	Différents types d'occupation des sites non équivalents dans la structure de type C1b	<b>09</b>
<b>Chapitre III</b>		
<b>III.1</b>	Les types structurels du composé NbVMnAl	<b>30</b>
<b>III.2</b>	Paramètre de maille $a$ ( $\text{Å}$ ), Volume de la maille $V$ ( $\text{Å}^3$ ), et Energie totale (eV) de l'alliage NbVMnAl	<b>31</b>
<b>III.3</b>	Energie de cohésion et de formation de NbVMnAl.	<b>32</b>
<b>III.4</b>	Moments magnétiques total et atomique en ( $\mu_B$ ) du composé Heusler Quaternaire NbVMnAl	<b>35</b>
<b>III.5</b>	Etat de valence pour chaque atome du composé NbVMnAl	<b>36</b>
<b>III.6</b>	Représente les constantes élastiques $C_{ij}$ pour le composé NbVMnAl	<b>38</b>
<b>III.7</b>	Représente le module de compression( $B$ ), Module de Young( $E$ ), Module de cisaillement( $G$ ), Coefficient de poisson $\nu$ , Paramètre d'anisotropie ( $A$ ) et le rapport ( $B/G$ ) pour le composé NbVMnAl.	<b>38</b>
<b>III.8</b>	Température de Debye et vitesse de propagation des ondes longitudinales, transversales et moyennes pour NbVMnAl	<b>41</b>
<b>III.9</b>	Représenté le coefficient de dilatation thermique, la conductivité thermique et la température de fusion.	<b>42</b>

## Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction Générale..... 1

### Chapitre I : Les magnétismes des alliages Heusler

I.1 Introduction :..... 5

I.2 classifications des magnétismes..... 5

I.2.a Diamagnétisme : ..... 5

I.2.b paramagnétisme :..... 5

I.2.c Ferromagnétisme : ..... 6

I.2.d Antiferromagnétisme ..... 7

I.2.e Ferrimagnétisme ..... 7

I.3 Alliage heusler : ..... 8

I.3.a Alliages demi-Heusler ..... 9

I.3.b Alliages Heusler complets..... 10

I.2.c Alliages Heusler inverses ..... 11

I.3.d Alliages Heusler quaternaires..... 11

I.4 Demi-métallicité des alliages Heusler ..... 12

I.5 La règle de Slater-Pauling ..... 13

I.6 Application au magnétisme ..... 15

I.6.a La magnétorésistance géante (GMR)..... 15

I.6.b Magnétorésistance Tunnel (TMR)..... 16

Références Bibliographiques ..... 18

### Chapitre II: Cadre théorique

II.1 Introduction : ..... 21

II.2 Equation de Schrödinger : ..... 21

II.3	Approximation de Born-Oppenheimer : .....	22
II.4	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	23
II.4.1	Théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	23
II.4.2	Equations de Kohn et Sham .....	23
II.4.3	Fonctionnelles d'échange et de corrélation $V_{xc}(\vec{r})$ .....	24
II.4.3.1	Approximation du gradient généralisé (GGA) .....	24
II.5	Méthode calcul .....	25
II.5.1	Le pseudo potentiel .....	25
II.5.1.1	Pseudo-potential de type OTFG .....	26
II.6	Le code CASTEP .....	26
	Références Bibliographiques : .....	27

### **Chapitre III: Résultats et Discussion**

III.1	Introduction .....	29
III.2	Détail de calculs : .....	29
III.3	Propriétés structurales : .....	29
III.4	Propriétés électroniques : .....	32
III.4.1	Structure de bande : .....	32
III.4.2	Densité d'états électroniques : .....	33
III.5	Propriétés magnétiques : .....	35
III.6	Propriétés élastiques : .....	36
III.6.1	L'anisotropie élastique .....	39
III.6.2	Température de Debye et les vitesses d'ondes élastiques .....	40
III.7	Propriétés thermodynamiques .....	42
	Références Bibliographiques : .....	43
	Conclusion Générale: .....	45
	Résumé	

# Introduction générale

# Introduction générale

---

## Introduction générale

Les alliages Heusler ont été découverts par Friedrich Heusler [1] au début du XX<sup>ème</sup> siècle. Leur principale caractéristique était alors d'être un alliage ferromagnétique sans qu'aucun de leurs constituants ne le soit était le composé  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ . Cet état magnétique est dû à un arrangement et une distribution particulière de certains atomes qui joue un rôle majeur sur leurs propriétés physiques.

L'électronique est développée sur la base d'une propriété majeure des électrons charge contrôlant ainsi le courant assuré par la charge négative, appelée les électrons, et à travers des charges positives, sont appelés trous. En effet, la spintronique (électronique spin) permet d'exploiter une propriété supplémentaire de l'électron, le moment Magnétique (ou "spin"). En fait, le spin d'un électron est un petit aimant, Peut être haut ou bas (état « haut » ou « bas »). L'application de la spintronique s'est avérée d'une grande importance dans le domaine des mémoires pour le stockage des informations et les applications d'enregistrement magnétique, électronique dans l'information quantique.

Une étude ab-initio basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité a été réalisée sur le composé  $\text{NbVMnAl}$  pour calculé les propriétés structurales, électroniques, magnétiques élastiques et thermodynamiques. Les calculs de ces propriétés montrent que les structures de bande contiennent un gap énergétique étroit, qui permet à indiquer le spin dn un caractère demi-métallique ( Half metallic).

Dans mes calculs j'ai utilisé le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [2]. Ce programme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2], qui utilise l'approche des ondes planes et les pseudo-potentiels (PP). Ce programme permet d'obtenir l'énergie totale à l'état fondamentale du système, qui nous permet d'exploité plusieurs propriétés physiques (électroniques, magnétiques élastiques et thermodynamiques...etc).

Le sujet de ce mémoire s'inscrit dans ce contexte : l'étude des propriétés structurales, électriques, magnétiques, élastiques et thermodynamiques des composés Heusler quaternaires de type  $\text{NbVMnAl}$  Ce travail que nous présentons est composé de trois chapitres, l'organisation de ces chapitres est comme suit :

- ✓ Dans le premier chapitre, il s'agit d'une recherche bibliographique approfondie sur les notions de magnétisme et ces différentes formes, les structure des alliages

## Introduction générale

---

Heusler, leurs type (complet-Heusler  $X_2YZ$ , demi-Heusler  $XYZ$  et quaternaires) et les applications dans la spintronique.

- ✓ Le chapitre II concerne le fondement théorique, il présente la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), ainsi que les approximations LDA, la GGA
- ✓ Dans le chapitre III, je présente et discutons les résultats de nos calculs concernant les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques respectivement de ces alliages.

Enfin, je termine ce travail par une conclusion générales ou seront regroupé mes principaux résultats.

# Introduction générale

---

## Références Bibliographiques

- [1] F. Heusler, "Über magnetische manganlegierungen," *Verh. Dtsch. Phys. Ges*, vol. 5, p. 219, 1903.
- [2] W. Kohn and L. Sham, "Physical review, 140," *A1133*, vol. 2, 1965.

# Les magnétismes des alliages Heusler

## I.1 Introduction :

Dans ce chapitre, on va donner quelques notions de base concernant le magnétisme et on va décrire les différents types de matériaux en présence d'un champ magnétique extérieur, puis on va définir les alliages d'Heusler, leurs types, et on finit cette partie par les applications de ces matériaux en domaine de la spintronique.

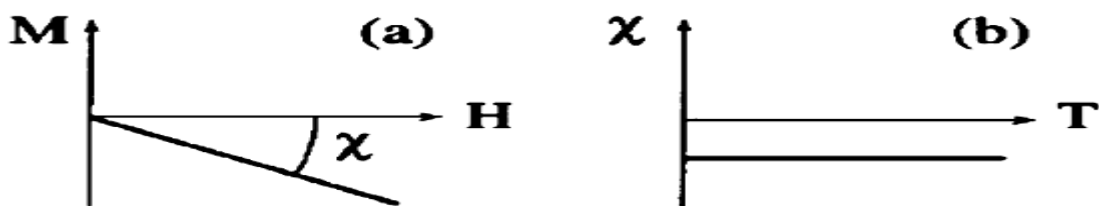
## I.2 classifications des magnétismes

Le mouvement orbital et de rotation des électrons et l'interaction entre ces électrons est l'origine du magnétisme. Sur la base de leurs classifications en présence d'un champ magnétique d'excitation, il est possible de distinguer des différents types de matériaux selon leur susceptibilité magnétique qui est définie comme étant le coefficient de proportionnalité entre l'aimantation de la substance et le champ magnétique appliqué.

On peut dire qu'il existe cinq formes magnétiques différentes:

### I.2.a Diamagnétisme :

Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux qui ne comportant pas de moments magnétiques en absence de champ magnétique appliqué. Lors de l'application d'un champ magnétique, ils acquièrent une polarisation magnétique (apparition d'une faible aimantation) de sens opposé à la direction du champ appliqué. Les matériaux diamagnétiques sont caractérisés par une susceptibilité négative[1].



**Figure I.1** : La variation de l'aimantation  $M$  sous l'effet du champ magnétique  $H$  (a), et la variation thermique de la susceptibilité magnétique  $\chi$  (b) pour une substance diamagnétique.

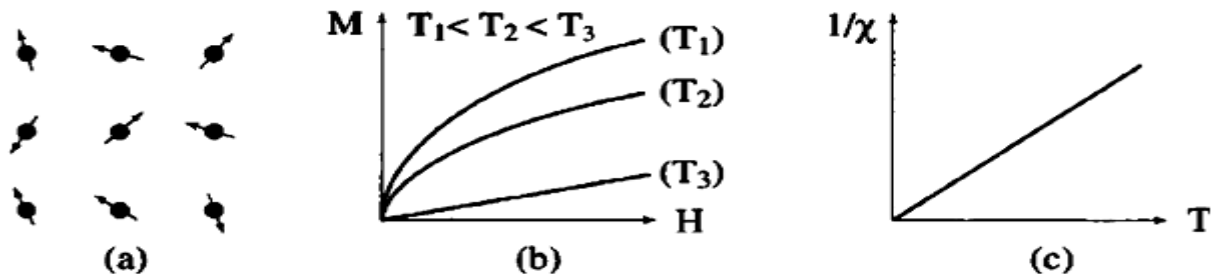
### I.2.b paramagnétisme :

Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux orientés aléatoirement qui possèdent un moment magnétique nul en absence de champ appliqué. Ces matériaux magnétiques présentent une susceptibilité magnétique positive. Les substances telles que l'oxygène,

l'aluminium, le manganèse et le tungstène tous sont des exemples de matériaux paramagnétiques [2]. Le paramagnétisme est une propriété réponse à l'application d'un champ magnétique.

C'est un comportement qui dépend de la température, par exemple la matière perd son aimantation permanente au-dessus d'une certaine température critique appelée la température de Curie. La susceptibilité magnétique  $\chi$  de ces matériaux est comprise entre  $10^{-6}$  et  $10^{-3}$  et diminue avec la température  $T$  selon la loi de Curie :

$$\chi = \frac{C}{T} \tag{I.1}$$

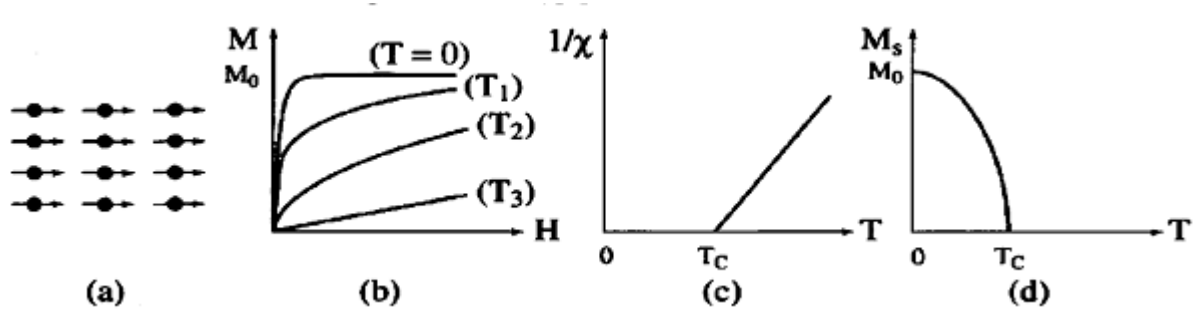


**Figure I.2 :** Paramagnétisme : (a) Un réseau de spins, (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué, (c) Variation thermique de  $1/\chi$ .

**I.2.c Ferromagnétisme :**

Dans un matériau ferromagnétique, les moments magnétiques interagissent entre eux et tendent à s'aligner parallèlement les uns par rapport aux autres. Il existe alors une aimantation spontanée même en l'absence d'un champ magnétique appliqué. La plupart des solides ferromagnétiques sont des métaux tels que les métaux de transition (Co, Fe, Ni) et leurs alliages.

En absence de champ appliqué, les moments s'arrangent spontanément dans des domaines appelés domaines magnétiques.

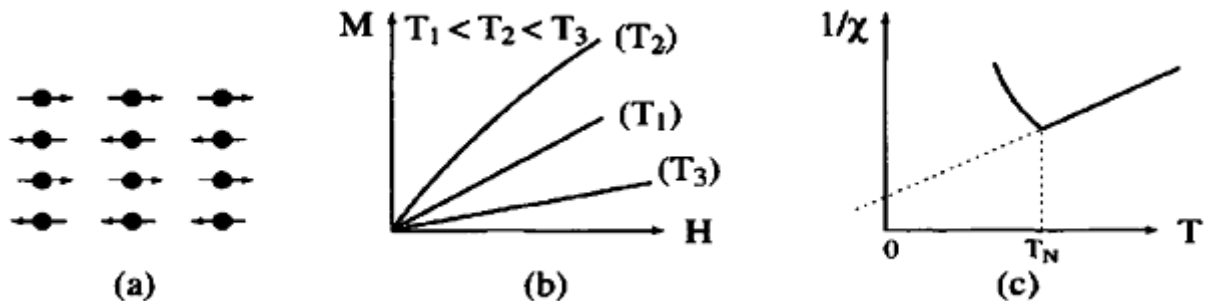


**Figure I.3 :** Ferromagnétisme : (a) Réseau de spins ; (b) Variation sous l'effet du champ de l'aimantation ( $T_1 < T_C < T_2 < T_3$ ) ; (c) Variation thermique de  $1/\chi$  ; (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.

**I.2.d Antiferromagnétisme**

Ces matériaux composés d'atomes ont des moments magnétiques permanents identiques mais orientés de façon antiparallèle en deux sous-réseaux d'aimantations égales et opposées,

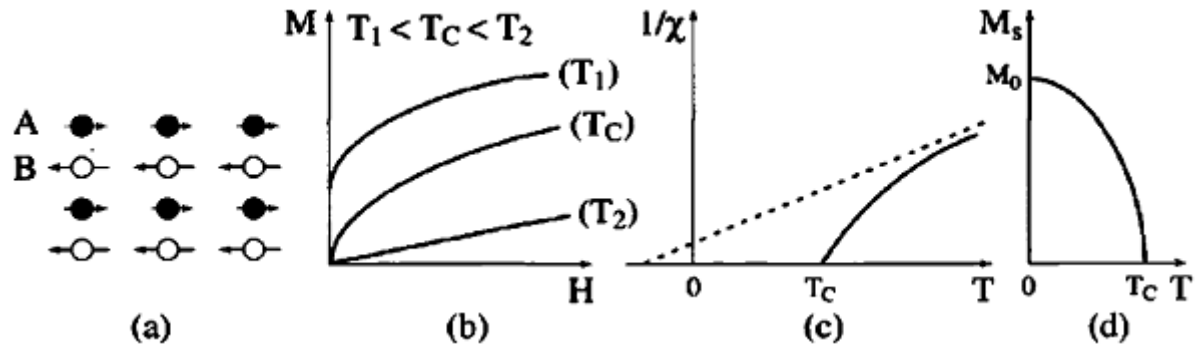
Ce qui résulte une aimantation globale nulle en absence du champ et ceci est dû aux interactions d'échange négatives entre atomes voisins.



**Figure I.4 :** L'antiferromagnétisme : (a) Un réseau de spins ; (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de  $1/\chi$ .

**I.2.e Ferrimagnétisme**

Les matériaux ferrimagnétiques sont également composés de deux sous-réseaux, mais à la différence des ferromagnétiques, le moment total de chaque sous-réseau est différent. Au-dessus d'une température critique (température de Curie), l'ordre magnétique est perdu et le matériau se comporte comme un paramagnétique.



**Figure I.5 :** Le ferrimagnétisme : (a) Un réseau de spins ; (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de  $1/\chi$  ; (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée[3].

### I.3 Alliage Heusler :

En 1903 Friedrich Heusler a découvert qu'un alliage avec une formule de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  se comporte comme un matériau ferromagnétique, même si aucun de ses constituants ne soit magnétique[4]. La particularité de cette découverte vient du fait que trois matériaux non magnétiques présentent une aimantation non nulle en les combinant. C'est en 1963, montré que c'est principalement le Mn qui contribue au moment magnétique de spin dans ces alliages [5]. Il est intéressant de relever que le Mn pur présente un ordre de type antiferromagnétique. Les combinaisons possibles des éléments pouvant former ces matériaux peuvent être regroupés dans la **figure I.6**. En effet, un grand nombre d'alliage Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

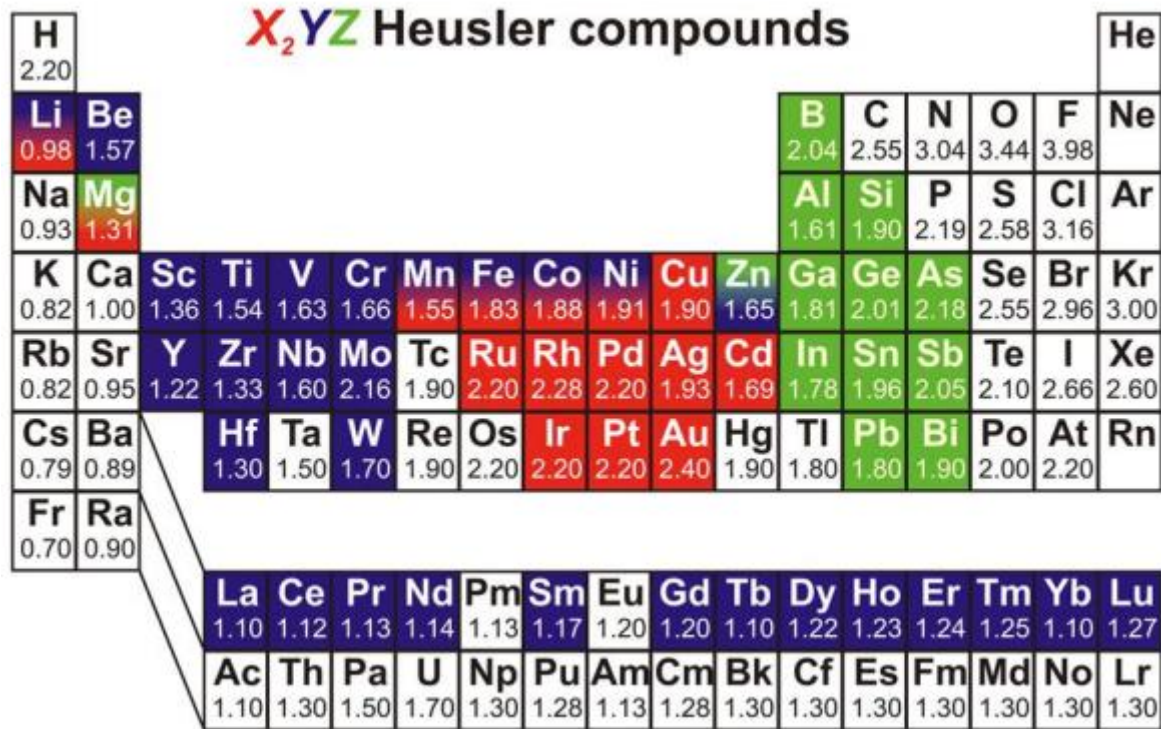
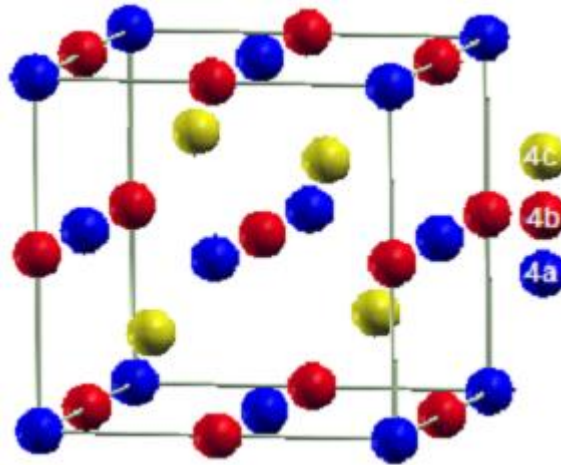


Figure I.6 : Tableau périodique des éléments.

**I.3.a Alliages demi-Heusler**

Alliage demi Heusler « Half-Heusler » ont une formule chimique XYZ Ces composés se cristallisent dans une structure cubique non-Centro symétrique la structures cristallographiques est C1<sub>b</sub> avec le groupe d'espace cubique F-43m (groupe d'espace N° 216) (C1<sub>b</sub>)[6]. Ce type de structure demi heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (CFC), dont chacun est occupé par les atomes X, Y et Z, les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). On peut associer trois arrangements atomiques non équivalents. Le Tableau I.1. Il Présente ces différentes possibilités.

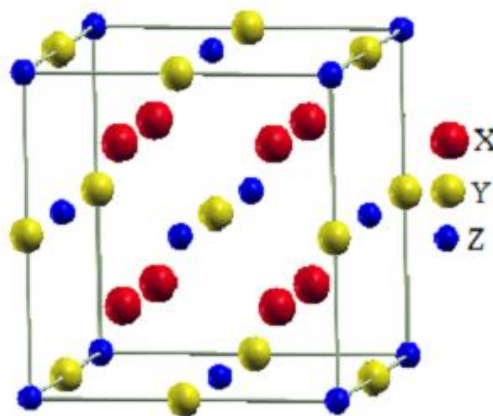
Tableau I.1: Différents types d'occupation des sites non équivalents dans la structure de type C1 <sub>b</sub>			
Arrangement	4a	4b	4c
Type I	X	Y	Z
Type II	Z	X	Y
Type III	Y	Z	X



**Figure I.7** : Structure cristalline des Alliages demi-Heusler XYZ

### I.3.b Alliages Heusler complets

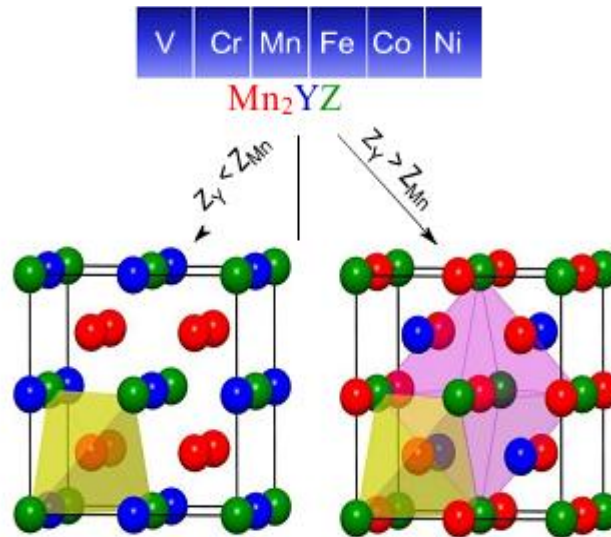
Une deuxième famille des alliages Heusler est celle dont la formule générale est  $X_2YZ$  et d'une connue souvent sous "full-Heusler". Généralement X et Y sont des éléments de transition et Z est un élément de groupe III, IV ou V. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux. L'emplacement de l'atome double X, se situe toujours en début de la formule, par contre l'atome Z des groupes III, IV, V, est placé à la fin de celle-ci par exemple  $Co_2MnSi$ ,  $Fe_2VAl$  [7, 8]. Parfois, il y a des exceptions où l'ordre de classement est relatif à l'échelle de l'électronégativité par exemple  $LiCu_2Sb$  et  $YPd_2Sb$ [9]. Celles-ci cristallisent dans le groupe d'espace cubique  $Fm-3m$  (groupe d'espace N°225) avec  $Cu_2MnAl$  ( $L2_1$ ) comme prototype[10] les atomes X occupent la position de Wyckoff 8c ( $1/4, 1/4, 1/4$ ), tandis que les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a ( $0,0,0$ ) et 4b ( $1/2,1/2,1/2$ ), respectivement.



**Figure I.8** : Structure cristalline des Alliages Heusler complets  $X_2YZ$

**I.2.c Alliages Heusler inverses**

La structure L21 reste la structure la plus favorable fréquemment observée dans la plupart des alliages Heusler, observée. Pour étudier les deux atomes X séparément, on utilise souvent le groupe d'espace N° 216 (F -43m) c'est-à-dire l'un des atomes X occupe le site 4c (1/4, 1/4, 1/4) et l'autre occupe le site 4d (3/4, 3/4, 3/4). Les atomes Y et Z occupent les sites 4a (0, 0, 0) et 4d (1/2, 1/2, 1/2), respectivement. Mais dans le cas où le numéro atomique de l'élément Y est supérieur à celui de l'élément X ( $Z(Y) > Z(X)$ ), une structure inverse et différente est observée [11]. Cette structure inverse présente le prototype  $Hg_2CuTi$ , et encore décrite par quatre sous-réseaux cfc qui s'interpénètrent. 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 observés pour les matériaux à base de Mn avec  $Z(Y) > Z(Mn)$  comme illustré dans la figure I.9. Un exemple qui a été bien étudié est le  $Mn_2CoSn$  ou  $(MnCo) MnSn$  [12, 13].



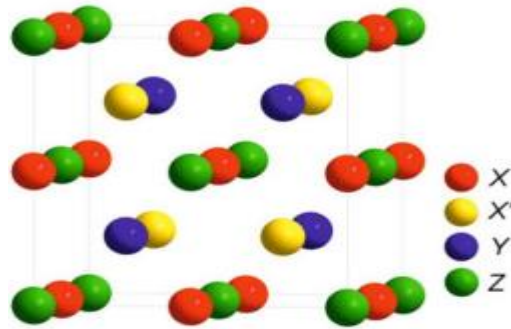
Structure Heusler régulière Structure Heusler inverse

**Figure I.9:** Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn dépendant de la position de l'élément Y.

**I.3.d Alliages Heusler quaternaires**

Il existe une autre famille pour les alliages d'Heusler, c'est le cas de composés Heusler quaternaires, où il y a quatre atomes de nature chimique différente, avec deux éléments différents X et X'. Ils sont situés dans les positions 4a et 4d, respectivement, l'élément Y est placé sur les positions 4b tandis que l'élément Z sur les positions 4c. Cette structure présente le prototype  $LiMgPdSn$  et cristallise dans le groupe d'espace cubique F-43m (groupe d'espace N° 216) [14]. Les éléments X, X', Y, Z occupent les positions atomiques  $4c(1/4, 1/4, 1/4)$ ,

4d(3/4,3/4,3/4), 4b(1/2,1/2,1/2) et 4a(0,0,0), respectivement. Une illustration de la structure alliage Heusler quaternaire est donnée dans la figure I.10.



LiMgPdSb-type structure

Figure I.10: structure quaternaire LiMgPdSn

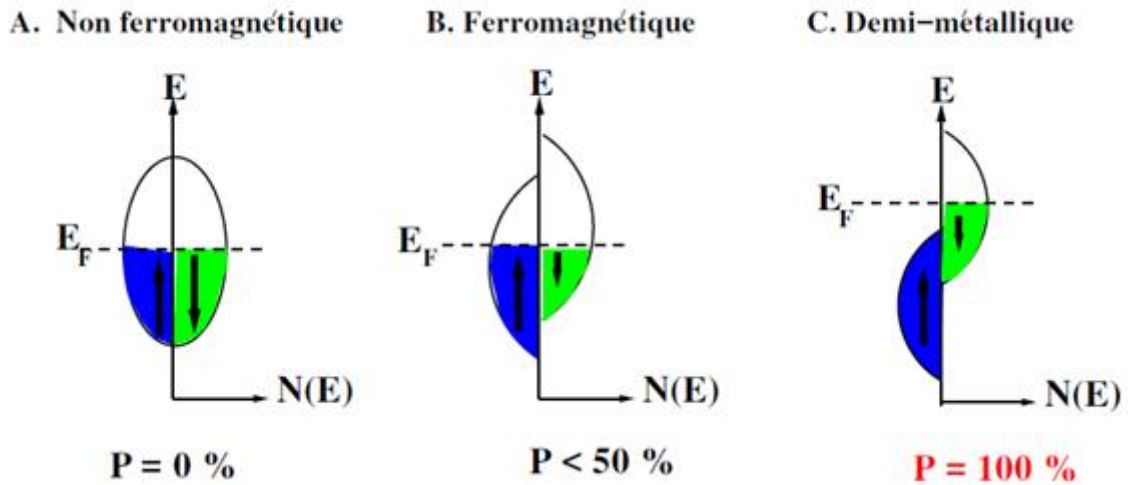
#### I.4 Demi-métallicité des alliages Heusler

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par Groot et al [15], en s'intéressant au calcul de la structure de bande d'alliages demi-Heusler NiMnSb. Conventionnellement, les matériaux ferromagnétiques présentent une densité d'états électronique ( $N(E_F)$ ) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (up :  $N\uparrow(E_F)$ ) et de spin minoritaires (down :  $N\downarrow(E_F)$ ), représentés dans la figure I.11.

La définition de la polarisation en spin ( $P$ ), est la mesure de l'asymétrie en spin, elle est donnée par la relation suivante : au niveau de fermi

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

Les matériaux demi-métalliques ( $P=1$ ) montrent des propriétés de conduction complètement différentes entre spins minoritaires et spins majoritaires. Ils présentent ainsi une propriété métallique pour une direction de spin (densité d'état non-nulle au niveau de Fermi) et une propriété semi-conductrice ou même isolante pour l'autre direction de spin et par conséquent un taux de polarisation en spin de 100%.



**Figure I.11:** Densité d'état pour un matériau : (A) Non ferromagnétique, (B) ferromagnétique et (C) demi-métallique[16].

### I.5 La règle de 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[17, 18]. Les matériaux sont divisés en deux zones en fonction de  $m$  ( $N_V$ ). La première partie est le domaine des faibles concentrations d'électrons de valence ( $N_V \leq 8$ ) et du magnétisme localisé. On trouve ici les structures 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 Trouvées (cfc et hcp). Le moment magnétique est donné par l'équation :

$$M_{tot} = Z - 2n_{\downarrow} \tag{I.2}$$

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

$$M_{tot} = Z - 6 \tag{I.3}$$

Ce qui signifie que le moment magnétique par atome n'est que le nombre moyen d'électrons de valence moins six. Les demi-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  $M_{tot} = Z_t - 6$  [19].

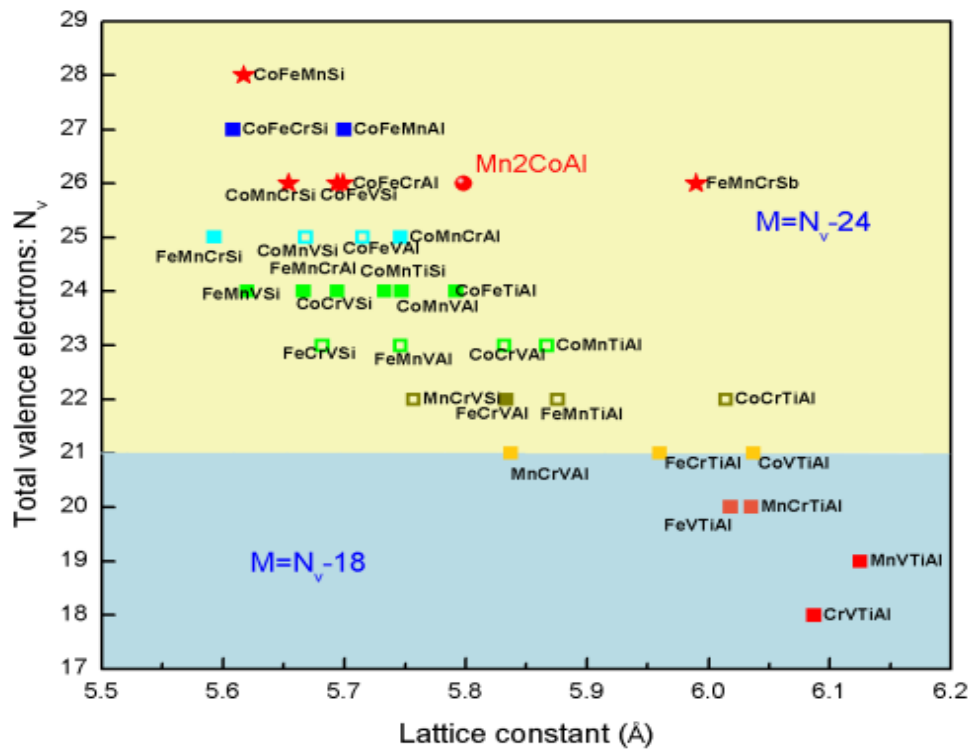
Cette règle peut conduire à des valeurs non entières, si la concentration moyenne des électrons de valence n'est pas entière. Ainsi, il est souvent plus pratique d'utiliser le nombre d'électrons de valence par unité de formule.

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

$$M_{tot} = Z_t - 18 \tag{I.4}$$

Et pour les composés des alliages Heusler complets, il y a quatre atomes par maille conduisant à la formule

$$M_{tot} = Z_t - 24 \tag{I.5}$$



**Figure I.12 :** Courbe de Slater-Pauling représentant le moment magnétique total en fonction du nombre d'électron de valence total( $N_v$ ) pour quaternaire Heusler.

## I.6 Application au magnétisme

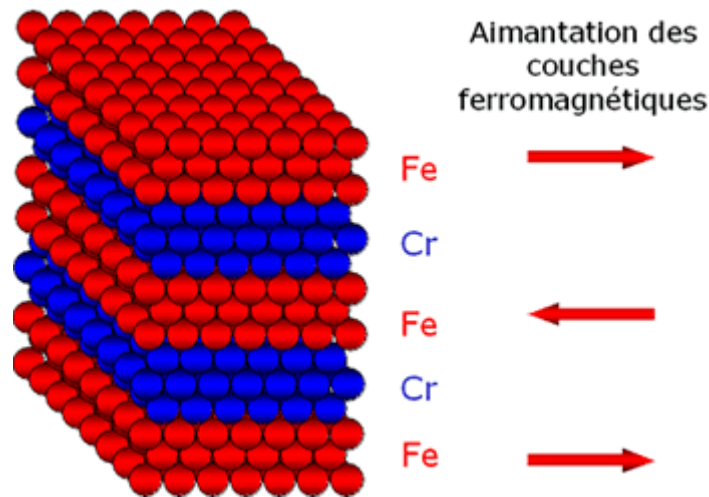
### I.6.a La magnétorésistance géante (GMR)

La découverte de la magnétorésistance géante (GMR) par Fert et Grünberg [20, 21] en 1988, a révolutionné le domaine de la technologie de l'information, La GMR peut être observée dans un empilement de type Ferro/Métal/Ferro. Elle se manifeste par une importante modification de la résistance de ces empilements sous l'effet d'un champ magnétique. En supposant qu'à champ nul, les deux couches ferromagnétiques adjacentes ont une aimantation antiparallèle, alors, sous l'effet d'un champ magnétique externe, les aimantations respectives des deux couches s'alignent et la résistance de la multicouche décroît et devient constante. Si les champs coercitifs des deux électrodes ferromagnétiques sont différents, il est possible de les commuter indépendamment. Ainsi, on peut réaliser un alignement parallèle ou antiparallèle. Le rapport de magnétorésistance MR est donné par la relation suivante :

$$M_R = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} \quad \text{I.6}$$

Où  $R_{\uparrow\downarrow}$  et  $R_{\uparrow\uparrow}$  sont la résistivité pour la configuration antiparallèle et la configuration parallèle respectivement.

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, une telle vanne de spin. Une vanne de spin est typiquement formée par un empilement Ferro/Métal/Ferro où les matériaux ferromagnétiques sont les électrodes. L'une des couches ferromagnétiques doit être capable de s'orienter facilement avec un champ appliqué d'intensité faible. Cette couche est appelée douce. Généralement, des matériaux avec un coercitif faible sont utilisés comme par exemple le NiFe ou le CoFeB, La deuxième couche ferromagnétique doit garder une aimantation indépendante de la couche douce et la direction de son aimantation doit rester fixe pour des champs magnétiques de faibles intensités. Cette couche est appelée "dure".

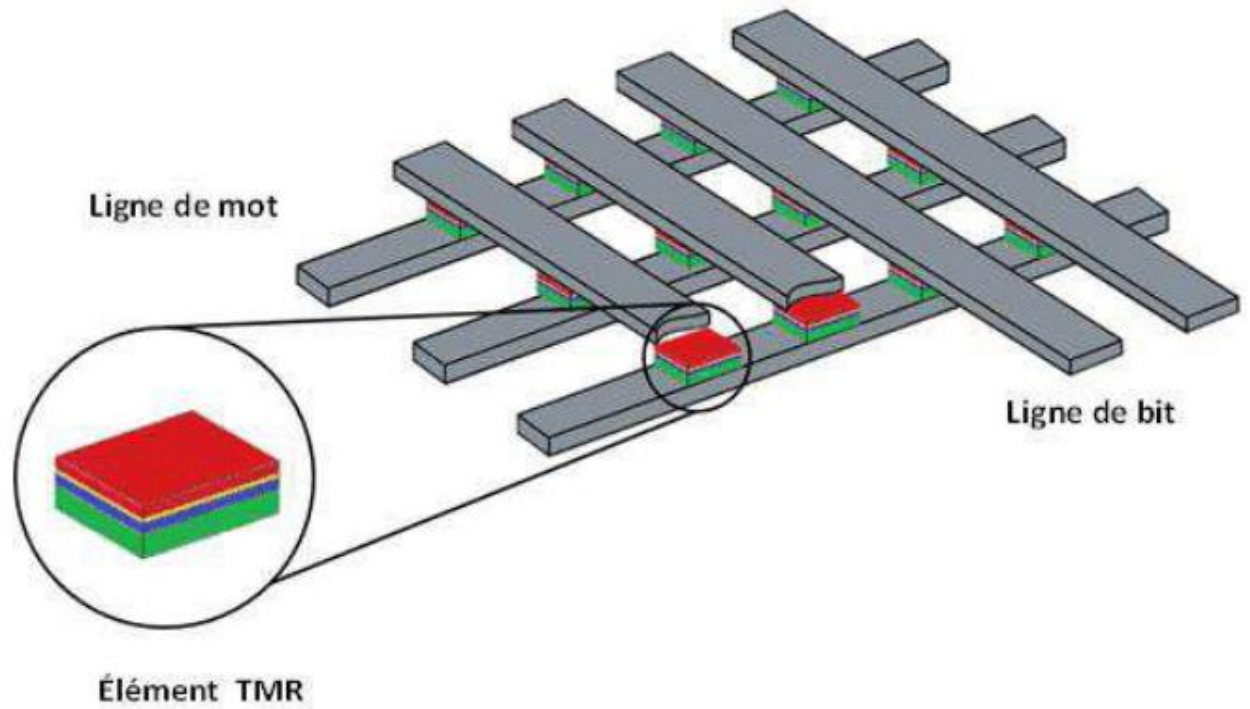


**Figure I.13** : Alternance de couches ultraminces de Fer et de Chrome[22]

### I.6.b Magnétorésistance Tunnel (TMR)

Le monde de la science a été aussi témoin d'une autre découverte, appelée magnétorésistance tunnel MRT, est une propriété dérivant de la mécanique quantique et elle est similaire à la magnétorésistance géante. , assisté par les travaux de Moodera et al. sur des empilements  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$  Fe [23]. Cet effet avait été observé pour la première fois par le Français, Michel Jullière, en 1975[24], Les jonctions tunnel magnétiques se présentent aussi sous la forme de sandwiches FM/NM/FM mais à la différence des vannes de spin dans lesquelles la couche séparatrice NM est métallique et se manifeste comme une variation de résistance électrique, d'un courant traversant l'isolant par effet tunnel, en fonction de la configuration de matériaux ferromagnétiques. La conduction purement quantique entre les deux matériaux ferromagnétiques implique que la TMR est liée à la différence d'états disponibles pour les spins up et les spins down, de part et d'autre de la barrière.

Le dispositif le plus utilisé dans les technologies actuelles (mémoires MRAM par exemple), exploitant la TMR, est la jonction tunnel magnétique (MTJ pour Magnetic Tunnel Junction) (Figure(I.14)). Elle est formée par deux électrodes ferromagnétiques, séparés par une barrière diélectrique, typiquement du  $\text{MgO}$  ou de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Figure I.14 :** Architecture d'une mémoire MRAM constituée d'une matrice de jonctions tunnels magnétiques.

## Références Bibliographiques

- [1] B. HAMRI, "Investigation théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages heusler  $Ti_2VZ$  ( $Z = Ge, Sn, Pb$ )," 2016.
- [2] S. Zhang, *Electric-Field Control of Magnetization and Electronic Transport in Ferromagnetic/Ferroelectric Heterostructures*: Springer Science & Business Media, 2014.
- [3] M. Boudjerda, "Etude d'un isolateur coplanaire en bande X pour des applications télécoms," Université Ferhat Abbas-Sétif 1, 2012.
- [4] F. Heusler, "Über magnetische manganlegierungen," *Verh. Dtsch. Phys. Ges*, vol. 5, p. 219, 1903.
- [5] K. End, T. Ohoyama, and i. K. Ren, "On the magnetic moment of Mn in aluminum Heusler alloy," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 19, pp. 1494-1495, 1964.
- [6] H. ABBASSA, "Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler," Université de Mostaganem, Thèse, 2015.
- [7] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T. Chen, C. Chien, M. Zhang, J. Chen, Z. Liu, G. Wu, and X. Zhang, "Magnetic, structural, and transport properties of the Heusler alloys  $Co_2MnSi$  and  $NiMnSb$ ," *Physical Review B*, vol. 68, p. 104430, 2003.
- [8] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, and U. Mizutani, "Semiconductorlike behavior of electrical resistivity in Heusler-type  $Fe_2VAl$  compound," *Physical review letters*, vol. 79, p. 1909, 1997.
- [9] M. Morcrette, D. Larcher, J. Tarascon, K. Edström, J. Vaughey, and M. Thackeray, "Influence of electrode microstructure on the reactivity of  $Cu_2Sb$  with lithium," *Electrochimica acta*, vol. 52, pp. 5339-5345, 2007.
- [10] L. Zhang, Z. Cheng, X. Wang, R. Khenata, and H. Rozale, "First-principles investigation of equiatomic quaternary heusler alloys  $NbVMnAl$  and  $NbFeCrAl$  and a discussion of the generalized electron-filling rule," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 31, pp. 189-196, 2018.
- [11] M. Pušelj and Z. Ban, "The crystal structure of  $TiCuHg_2$ ," *Croatica Chemica Acta*, vol. 41, pp. 79-83, 1969.
- [12] V. Surikov, V. Zhordochkin, and T. Y. Astakhova, "Hyperfine fields in a new Heusler alloy  $Mn_2CoSn$ ," *Hyperfine Interactions*, vol. 59, pp. 469-472, 1990.
- [13] N. Lakshmi, A. Pandey, and K. Venugopalan, "Hyperfine field distributions in disordered  $Mn_2CoSn$  and  $Mn_2NiSn$  Heusler alloys," *Bulletin of Materials Science*, vol. 25, pp. 309-313, 2002.
- [14] J. Drews, U. Eberz, and H. U. SCHUSTER, "Optical Investigations at Coloured Intermetallic Phases," *Chemischer Informationsdienst*, vol. 17, pp. no-no, 1986.
- [15] R. De Groot, F. Mueller, P. Van Engen, and K. Buschow, "New class of materials: half-metallic ferromagnets," *Physical review letters*, vol. 50, p. 2024, 1983.
- [16] F. Faid, M. Elchikh, S. Bahlouli, and K. Kaddar, "Strong correlation effect in ferrimagnetic half-metallic  $v_2CoAl$  and  $V_2CoGa$  Heusler compounds," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 31, pp. 2491-2500, 2018.
- [17] J. C. Slater, "The ferromagnetism of nickel," *Physical Review*, vol. 49, p. 537, 1936.
- [18] L. Pauling, "The nature of the interatomic forces in metals," *Physical Review*, vol. 54, p. 899, 1938.
- [19] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.-J. Lin, and J. Morais, "Geometric, electronic, and magnetic structure of  $Co_2FeSi$ : Curie temperature and magnetic moment measurements and calculations," *Physical Review B*, vol. 72, p. 184434, 2005.
- [20] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. Brodsky, and H. Sowers, "Layered magnetic structures: evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayers," *Physical review letters*, vol. 57, p. 2442, 1986.
- [21] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, "Giant magnetoresistance of (001)  $Fe/(001) Cr$  magnetic superlattices," *Physical review letters*, vol. 61, p. 2472, 1988.
- [22] W. Kohn and L. Sham, "Phys. Rev. 140, A1133," ed, 1965.

- [23] J. Moodera, L. Kinder, J. Nowak, P. LeClair, and R. Meservey, "Geometrically enhanced magnetoresistance in ferromagnet–insulator–ferromagnet tunnel junctions," *Applied physics letters*, vol. 69, pp. 708-710, 1996.
- [24] M. Julliere, "Tunneling between ferromagnetic films," *Physics letters A*, vol. 54, pp. 225-226, 1975.

# Chapitre II: Cadre Théorique

**II.1 Introduction :**

Dans le solide, les interactions entre leurs électrons déterminent la plupart de leurs propriétés physiques, ceci nous amène à une étude de ces interactions afin de comprendre la relation entre la plupart de ces propriétés physiques. On peut alors prédire théoriquement ces propriétés sans y recourir par expérience. et nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et certaines les approximations liés de cette dernière qui est utilisé dans les calculs ab initio pour calculer les différentes propriétés physiques et chimiques des matériaux.

**II.2 Equation de Schrödinger :**

Dans un système cristallin, la description quantique non-relativiste de ce système est basée sur l'équation de Schrödinger[1]. A l'état stationnaire cette équation est donnée par l'équation suivante :

$$H\Psi = E\Psi \tag{II.1}$$

Dans cette équation, E est l'énergie totale du système, H est l'Hamiltonien et  $\Psi$  est la Fonction d'onde indépendante.

$$\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})$$

$\{\vec{r}_i\} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n$  Se sont les coordonnées des électrons

$\{\vec{R}_I\} = \vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_N$  Se sont les coordonnées des noyaux.

Généralement, l'opérateur hamiltonien s'écrit :

$$H = T_N + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} + T_e \tag{II.2}$$

Où

$$T_N = - \sum_I^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \quad \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{n-n} = \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.}$$

$$V_{n-e} = - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \quad \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.}$$

$V_{e-e} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i-r_j|}$  L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons

$T_e = -\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2$  L'énergie cinétique des électrons.

Tell que  $\hbar$  est la constante de Planck ( $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ),  $M_I$  est la masse du noyau  $I$ ,  $Z_I$  et  $Z_J$  sont les charges des noyaux  $I$  et  $J$ ,  $m_e$  est la masse de l'électron,  $e$  est la charge de l'électron,  $|\vec{R}_I - \vec{R}_J|$  définissent les positions des noyaux (I) et (J), respectivement et  $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement et  $|\vec{r}_i - \vec{R}_I|$  définissent les positions électrons (i) et noyaux (I).

La solution de l'équation (II.2) conduit à la résolution d'un problème à N corps, qui ne peut être résolue directement. Afin de trouver des états propres acceptables, des approximations ont été appliquées, parmi-elles l'approximation de Born-Oppenheimer[2].

### II.3 Approximation de Born-Oppenheimer :

Born et Oppenheimer[2], ont proposé de simplifier l'équation de Schrödinger et cela en séparant la partie électronique de la partie nucléaire cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû au rapport de masses (la masse du proton est supérieure à celle de l'électron). on peut considérer que les électrons se déplacent dans le champ de noyaux fixes. L'énergie cinétique des noyaux est ainsi négligée, et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante.

Cette approximation donne une nouvelle forme à l'Hamiltonien du système :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \tag{II.3}$$

$$\left[ -\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_I|} Z_I \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \tag{II.4}$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \tag{II.5}$$

$E_e$ : représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ créé par des noyaux fixes.

## II.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Les méthodes basées sur la DFT sont classifiées selon les représentations utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn-Sham. L'idée fondamentale de la DFT est que, les propriétés d'un système électronique sont déterminées à partir de la densité électronique, elle repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn [3].

### II.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn [3] sont relatifs à tout système d'électrons (fermions) dans un champ externe  $V_{ext}(\vec{r})$  tel que celui induit par les noyaux. Ces théorèmes sont les suivants :

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

**Théorème 2:** L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique,  $E = E[\rho(\vec{r})]$ , et le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho(\vec{r}) = \rho_0$  (principe variationnel). Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi des fonctions 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 :  $E[\rho] = [\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$

### II.4.2 Equations de Kohn et Sham

L'approche proposée par Kohn-Sham [4] en 1965 suite aux travaux de Hohenberg & Kohn, 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  $\psi_i(\vec{r})$ , 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.

$$H_{KS}\psi_i = [T_e(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r})]\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad i = 1, \dots, N_e \quad \text{II.6}$$

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

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad \text{II.7}$$

$V_H(\vec{r})$  : Le potentiel de Hartree (potentiel d'interaction coulombienne classique entre les Particules de gaz électronique).

$V_{xc}(\vec{r})$  : Le potentiel d'échange-corrélation.

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

$$V_H(\vec{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad \text{II.8}$$

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\vec{\rho}]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad \text{II.9}$$

Avec  $i \neq j$ , la densité électronique est donnée par la somme de tous les états occupés:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad \text{II.10}$$

La résolution des équations de Kohn- Sham reste impossible tant que le potentiel  $V_{xc}$  ne présente pas de forme explicite.

### II.4.3 Fonctionnelles d'échange et de corrélation $V_{xc}(\vec{r})$

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham (KS) est le terme d'échange corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile, Néanmoins, cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de la densité local(LDA) [5] ou l'approximation de gradient généralisé(GGA) [6].

#### II.4.3.1 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans l'approximation du gradient généralisé[6], l'énergie d'échange-corrélation est une fonction de la densité électronique et de son gradient :

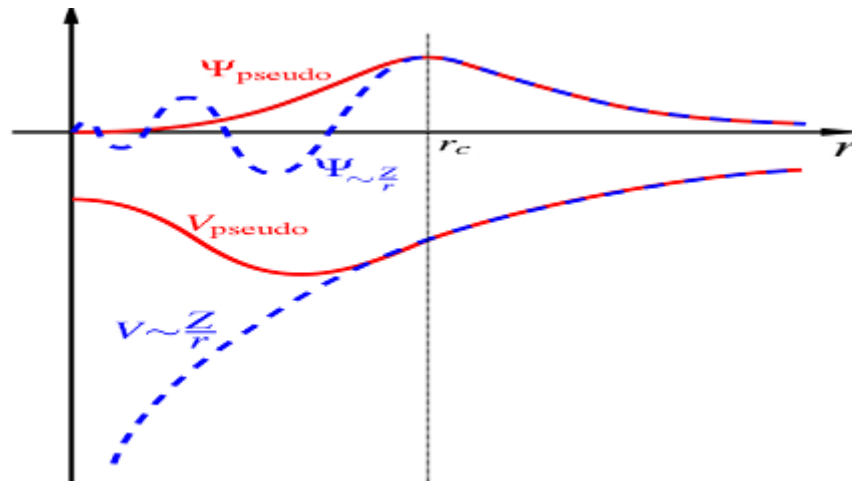
L'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximations) est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange et de corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais aussi de son gradient :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad \text{II.11}$$

## II.5 Méthode de calcul

### II.5.1 Le pseudo-potentiel

Dans les molécules et les composés solides, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques. Les électrons de cœur, qui sont sur les couches les plus internes, proches du noyau, sont très peu sensibles à l'environnement. En outre, ils sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes car ils possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. On peut donc regrouper les électrons du cœur avec les noyaux, pour former des ions rigides, dont les états électroniques resteront inchangés quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé; c'est l'approximation du cœur gelé. L'interaction des électrons de valence avec les noyaux et électrons de cœur peut être remplacée par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau. Ce potentiel effectif est appelé un pseudo-potentiel, voir la Figure II.1 [7]. Le pseudo-potentiel est actuellement la plus utilisée pour la détermination des structures de bandes électroniques et d'autres propriétés telles que la bande interdite, la dépendance de la température et de la pression avec la structure électronique, les propriétés chimiques...etc.



**Figure II.1** Illustration schématisant le potentiel de tout-électron et pseudo-électron et leurs fonctions d'ondes correspondantes

### II.5.1.1 Pseudo-potentiel de type OTFG

Le code serveur CASTEP de Matériel Studio vous permet de générer des pseudopotentiels à la volée, c'est-à-dire qu'au lieu de fichiers à onglets dans une base de données, vous pouvez fournir des paramètres qui contrôlent la génération. Cette approche présente de nombreux avantages ; par exemple, la même fonction d'échange-corrélation est utilisée dans les calculs atomiques et à l'état solide. Un potentiel "plus doux" ou "plus dur" peut être créé en modifiant le rayon du noyau. Des configurations excitées avec des trous centraux peuvent être étudiées etc.....

## II.6 Le code CASTEP

Tous les calculs présentés dans le manuscrit ont été effectués à l'aide d'un code de modélisation appelée CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [8]. Il s'agit d'un code de calcul ab initio et il fait partie d'un ensemble de logiciel de simulation numérique nommé Materials Studio (MS) et commercialisé par Dassault Systèmes Biovia. CASTEP est développé dans le groupe de la théorie de la matière condensée à l'Université de Cambridge, Royaume-Uni, c'est un programme qui emploie la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour simuler les propriétés des solides, et peut prédire les propriétés, y compris les constantes élastiques, les propriétés structurales, les diagrammes de bande d'énergie, les densités d'états électroniques, les densités de charge et les propriétés optiques ainsi que les propriétés vibrationnelles et thermodynamiques.

### Références Bibliographiques :

- [1] E. Schrödinger, "An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules," *Physical Review*, vol. 28, p. 1049, 1926.
- [2] M. Born and W. Heisenberg, "Zur quantentheorie der molekeln," in *Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten*, ed: Springer, 1985, pp. 216-246.
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical Review*, vol. 136, p. B864, 1964.
- [4] W. Kohn and L. Sham, "Phys. Rev. 140, A1133," ed, 1965.
- [5] D. C. Langreth and M. Mehl, "Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties," *Physical Review B*, vol. 28, p. 1809, 1983.
- [6] E. Engel and S. H. Vosko, "Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations," *Physical Review B*, vol. 47, p. 13164, 1993.
- [7] U. Von Barth and C. Gelatt, "Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations," *Physical Review B*, vol. 21, p. 2222, 1980.
- [8] M. Segall, P. J. Lindan, M. a. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. Clark, and M. Payne, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 2717, 2002.

# Chapitre III: Résultats et Discussion

### III.1 Introduction

Dans ce troisième chapitre, une étude de premier principe est entreprise afin d'examiner quelques propriétés physique ; les propriétés structurales, électroniques, mécaniques magnétiques et thermodynamiques du composé quaternaire Heusler NbVMnAl.

### III.2 Détail de calculs :

Dans ce travail, les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques, et thermodynamiques de l'alliage Heusler quaternaires NbVMnAl sont étudiées, par la méthode des pseudo-potential et des ondes planes (PP-PW), basé sur la forme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1], en utilisant le code CASTEP [2], nous avons choisi les approximations comme potentiels d'échange et corrélation : Généralisé Gradient Approximation (GGA) (PBE) paramétrée par Perdew-Burk-Ernzerhof [3], Nous avons choisi le pseudo-potential de type OTFG ultra soft . La coupure d'onde plane l'énergie cinétique utilisée est 450 eV.  $15 \times 15 \times 15$  sont les k points dans la zone de Brillouin.

- Tolérance en énergie  $5 \cdot 10^{-6}$  (eV/atome).
- Forces maximales 0.001 (eV/Å°).
- Stress maximum 0.002 GPa.
- Déplacement maximal  $5 \cdot 10^{-4}$  (Å°).

### III.3 Propriétés structurales :

L'étape la plus importante dans les calculs de premier principe (ab-initio) est de déterminer les propriétés structurelles d'un système donné dans son état fondamental, ce qui nous permettra d'apprendre plus sur d'autres propriétés physiques importantes plus tard.

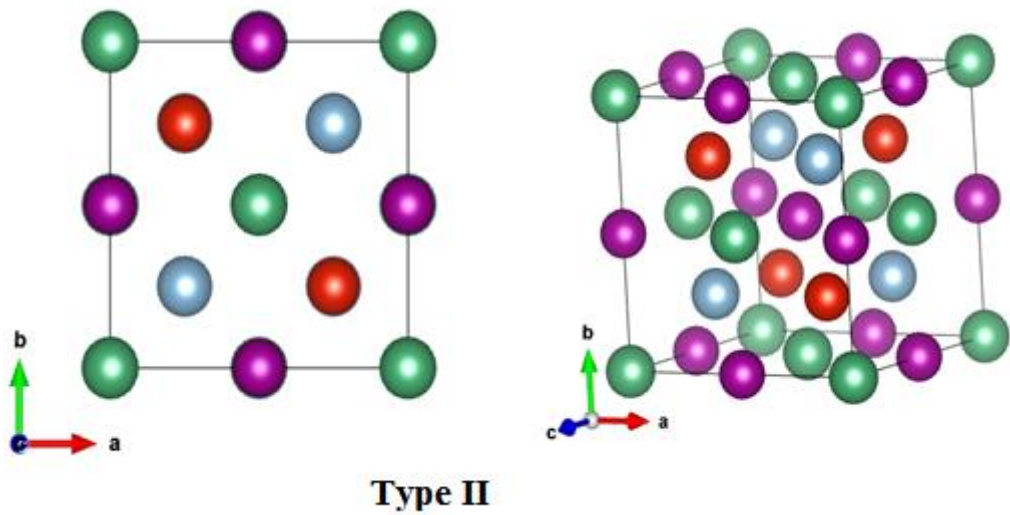
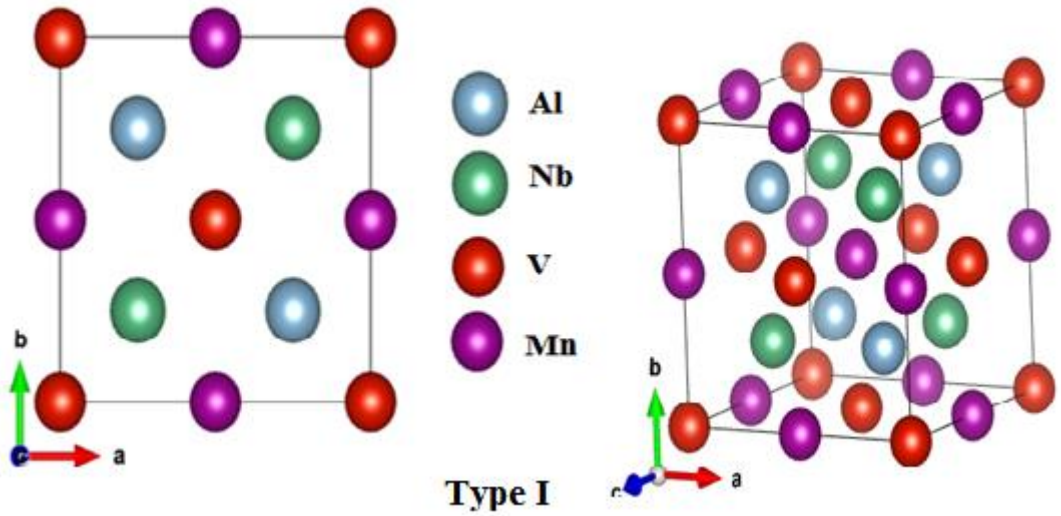
Les alliages Heusler quaternaires ont une formule  $XX'YZ$ , dans laquelle X, X' et Y sont des métaux de transition et Z des éléments du groupe III, IV ou V, cristallisant dans une structure cubique de type LiMgPdSn (structure de type-Y) ayant un groupe d'espace F-43m (216).

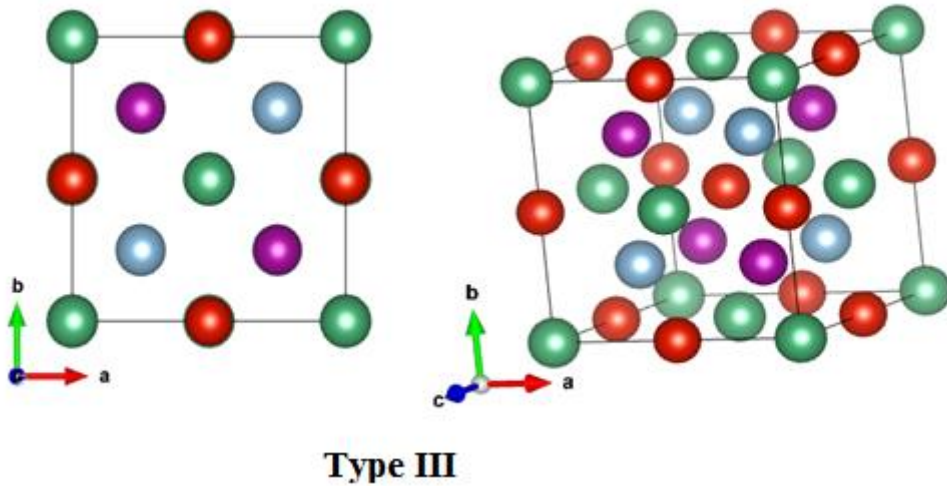
Premièrement, il est nécessaire de définir l'arrangement correct des positions atomiques dans le cristal. Dans la structure de l'alliage Heusler quaternaire, le composé NbVMnAl peut avoir trois types structurels différents, comme le montrent la Figure III.1 et le Tableau III.1.

Tableau III.1 Les types structurels du composé NbVMnAl .

	4a (0,0,0)	4b (1/4,1/4,1/4)	4c (1/2,1/2,1/2)	4d (3/4,3/4,3/4)
Type 1	V	Nb	Mn	Al
Type 2	Nb	V	Mn	Al
Type 3	Nb	Mn	V	Al

La démonstration graphique des différents types structurels étudiés :





**Figure III.1** Les différents types structuraux pour le composé NbVMnAl

Tableau III.2 Paramètre de maille $a$ ( $\text{\AA}$ ), Volume de la maille $V$ ( $\text{\AA}^3$ ), et Energie totale (eV) de l'alliage NbVMnAl			
NbVMnAl	$a(\text{\AA})$	$V (\text{\AA}^3)$	$E$ (ev)
<b>Type I</b>	6,117435	228,932837	<b>-6582,442817</b>
<b>Type II</b>	6,108211	227,898828	-6581,750471
<b>Type III</b>	6,186206	236,740812	-6581,884741

L'optimisation géométrique des trois arrangements atomiques type I, type II et type III, a été effectuée en minimisant l'énergie totale du composé NbVMnAl afin de déterminer le favorable type pour notre étude. Par l'observation du tableau au-dessus on voit que le type I a l'énergie la plus basse, pour cette raison il sera pris en compte dans tous les prochains calculs.

La stabilité énergétique du composé(NbVMnAl) étudié, est inspectée en calculant son énergies de formation  $E_f$  et cohésion exprimée par les relations suivante [4]:

$$E_{coh}(NbVMnAl) = E_{total}^{(NbVMnAl, Cell)} - E_{iso}(Nb) - E_{iso}(V) - E_{iso}(Mn) - E_{iso}(Al) \quad \text{III.1}$$

$$E_f(NbVMnAl) = E_{coh}(NbVMnAl) - E_{coh}(Nb) - E_{coh}(V) - E_{coh}(Mn) - E_{coh}(Al) \quad \text{III.2}$$

Où :  $E_{coh}$  (NbVMnAl) est l'énergie de cohésion de NbVMnAl par formule unitaire ;  $E_f$  (NbVMnAl) est son énergie de formation ;  $E_{coh}$  (Nb, V, Mn, et Al) est l'énergie de cohésion de chaque élément du composée ;  $T_{total}$  (NbVMnAl, Cell) est l'énergie totale calculée de NbVMnAl par cellule unitaire (maille primitive) ;  $E_{iso}$  (Nb, V, Mn, et Al) est l'énergie totale d'un atome isolé. La méthode de calcul pour  $E_{coh}$  (NbVMnAl) peut également être utilisée pour évaluer

l'énergie de cohésion des éléments purs (*Nb*, *V*, *Mn*, et *Al*) Les valeurs négatives de  $E_{coh}$  ( $NbVMnAl$ ) et  $E_f(NbVMnAl)$  confirme la stabilité énergétique de notre composée  $NbVMnAl$ .

Tableau III.3 : Energie de cohésion et de formation de  $NbVMnAl$ .

Energie/composé	$NbVMnAl$	$Nb$	$V$	$Mn$	$Al$
$E_{iso}$ (eV)	--	-1647.1040	-1945.5603	-2855.7099	-108.02635
$E_{total}$ (eV)	<b>6582.442817</b>	-1656.4262	-1952.0508	-2861.4533	-110.8692
$E_{coh}$ (eV/maille)	<b>-26.04</b>	-9.322	-6.49	-5.74	-2.84
$E_{form}$ (eV/maille)	<b>-1.65</b>	--	--	--	--

Les valeurs calculées de l'énergie de cohésion et de formation de  $NbVMnAl$  sont, respectivement ; -26.04 eV et -1.65 eV, indiquant que notre composé est stable thermodynamiquement du fait que leurs énergies sont négatives.

### III.4 Propriétés électroniques :

Dans cette section, le but est de vérifier le caractère demi-métallique du composé  $NbVMnAl$ . Utilisant l'approximation GGA nous avons calculé les structures de bandes ainsi que les densités d'états électroniques et ont les à tracés.

#### III.4.1 Structure de bande :

La figure III.2 représente les structures de bande ; spin majoritaire (up) et spin minoritaire (dn) de notre alliage. A partir du graphe de spin (dn) nous voyons qu'il y a un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction ce qui confirme le caractère métallique, par contre pour le spin (up), un gap énergétique est aperçu autour le niveau de Fermi ( $E_g=0.81\text{eV}$ ), veut dire qu'un caractère semi-conducteur est présent, et ça nous dirige à dire que le composé  $NbVMnAl$  est un demi-métal (Half-metal).

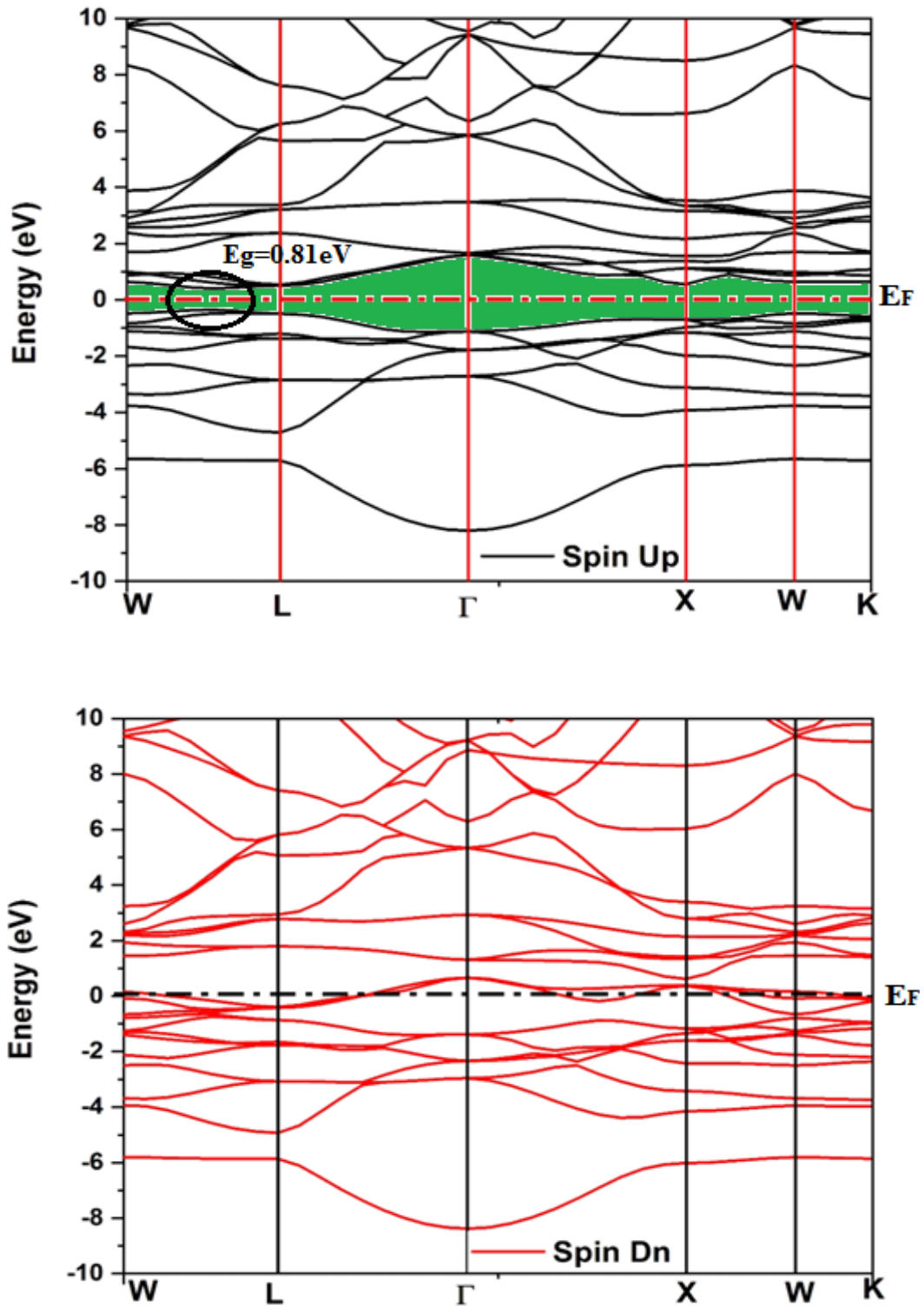


Figure III.2 : Structure de bande de spin up et down de composé NbVMnAl.

#### III.4.2 Densité d'états électroniques :

A l'objectif de confirmer le comportement électronique de notre composé, un calcul de la densité d'état totale (TDOS) et partielles (PDOS) est effectué et ploter (Figure III.3).

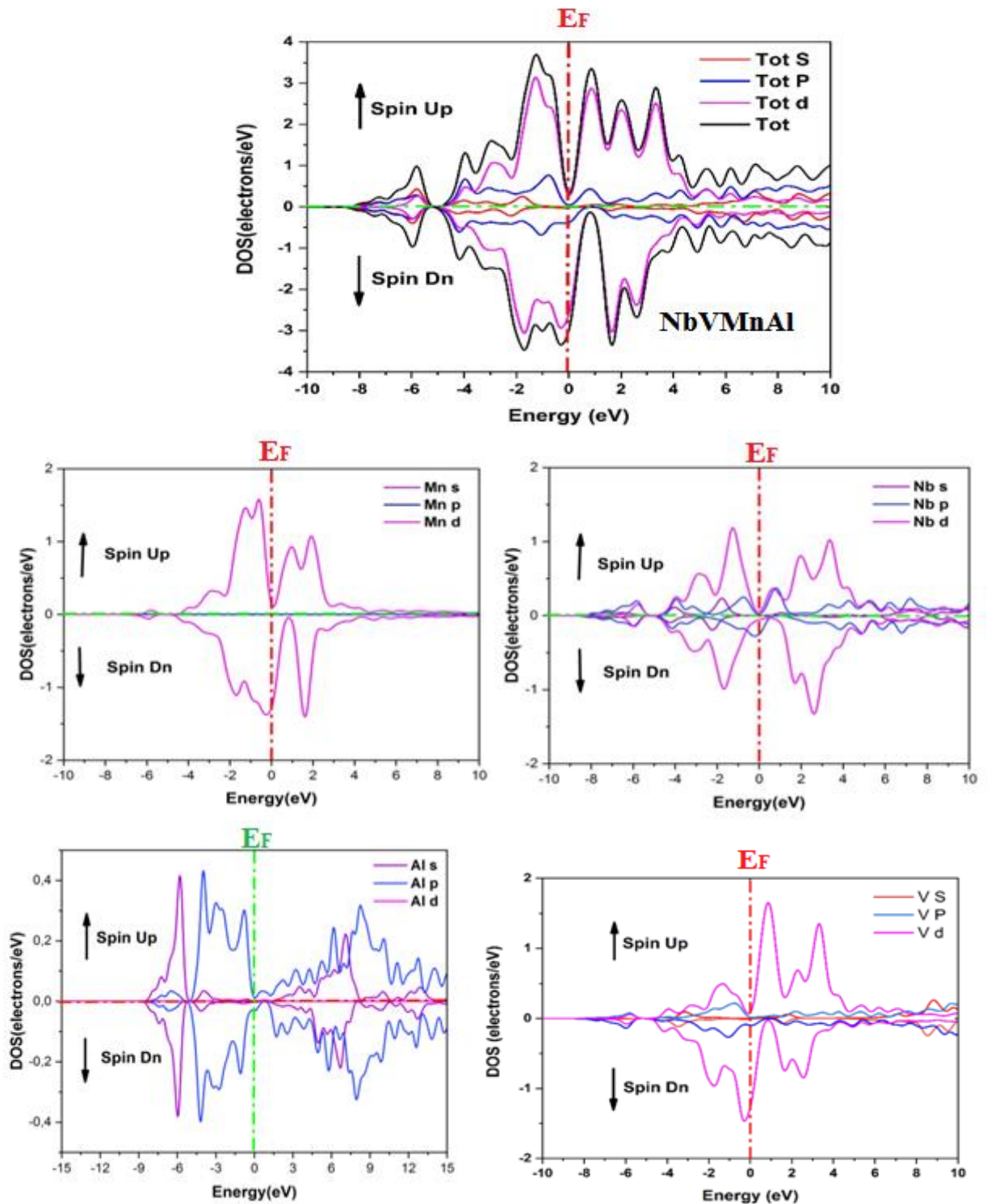


Figure III.3: La densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) de NbVMnAl

La figure III.3 confirme qu'il y a une contribution presque identique pour les deux orientations de spin avec une concentration de DOS remarquable autour le niveau de Fermi, précisément dans l'intervalle  $[-4, 0]$  eV. La figure III.3 affirme aussi que la couche **d** des atomes Nb, V, et Mn sont les majeurs contributeurs à la DOS par rapport aux couches électronique (**s**,

p) de l'atome de Al et des éléments Nb, V, et Mn. En plus, la remarque la plus intéressante c'est qu'il y a un gap ( $E_g=0.81\text{eV}$ ) au niveau de Fermi dans les DOS de spin up ce qui confirme la présence du caractère demi-métallique de notre alliage.

Les résultats obtenus par nos calculs concernant la densité d'état est inversement différent de point de vue morphologie de celle obtenu par L. Zheng et al [5], c'est-à-dire que, le calcul du gap de notre composée NbVMnAl est situé dans le canal spin-majoritaire, tandis que le gap calculé de L. Zhang et al est situé dans le canal spin-minoritaire, nous justifiant cette différence par la polarisation du champ magnétique appliqué par le code de calcul.

### III.5 Propriétés magnétiques :

Dans cette partie nous concentrons sur l'effet magnétique de notre alliage étudié, pour cela nous avons calculés les moments magnétiques atomiques totaux (composé et élément). Les résultats obtenus sont affichés dans le Tableau III.3

Tableau III.4 Moments magnétiques total et atomique en ( $\mu_B$ ) du composé Heusler Quaternaire NbVMnAl						
	$M_{Nb}(\mu_B)$	$M_V(\mu_B)$	$M_{Mn}(\mu_B)$	$M_{Al}(\mu_B)$	$M_{tot}(\mu_B)$	$P(\%)$
<b>NbVMnAl</b>	0.26	-2.17	-0.26	0.16	-2.00	100
<b>Autre calcul</b>	-0.17	2.26	0.04	-0.13	2.00[5]	100

D'après le **tableau III.4**, nous remarquons que le moment magnétique total pour le composé NbVMnAl est entier ce qui est en parfait accord est le résultat trouvé dans la référence[5]. La polarisation en spin atteinte 100% de spin au niveau de fermi par un calcul simple basé sur la règle de la polarisation  $p = \frac{n^\uparrow(E_f) - n^\downarrow(E_f)}{n^\uparrow(E_f) + n^\downarrow(E_f)} \times 100$  ou  $n^\uparrow$  et  $n^\downarrow$  sont les densités d'état pour les spins up et down. De Plus, la contribution majeure au moment magnétique total provient de l'atome V et Mn contrairement aux moments magnétiques des atomes Al et Nb qui ont des valeurs petite, ce que nous force à conclure que le composé NbVMnAl est un composé ferrimagnétique demi-métallique.

Le nombre entier du moment magnétique total  $-2.0\mu_B$  approuve à la règle de Slater-Pauling qui s'écrit comme suit :

$$M_{tot} = Z_t - 18$$

III.3

Où :  $M_{tot}$  représente le moment magnétique total, et  $Z_t$  le nombre total des électrons de valence.

En approuvant la règle de Slater-Pauling nous remarquons un accord parfait avec la littérature, sachant que le nombre total d'électrons de valence calculé est égale à 20(5électrons\*2 pour Nb et V Conjointement, 7électrons pour le Mn et 3 pour Al) par conséquent 20-18=2, donc la règle de Slater-Pauling est parfaitement respectée. Cela garanti la demi-métallicité de notre alliage Heusler quaternaire étudié.

Ci-dessous un tableau présentatif de la configuration électronique pour chaque atome.

Tableau III .5 Etat de valence pour chaque atome du composé NbVMnAl				
atome	Nb	V	Mn	Al
Etat de valence	4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>

### III.6 Propriétés élastiques :

L'étude de l'élasticité d'un solide est un moyen très important pour déterminer sa stabilité. La structure cubique fourni une information énergétique sur la légère déformation du solide lorsqu'il est soumis à une contrainte mécanique externe.

Les constantes élastiques sont réduites à trois constantes élastiques indépendants  $C_{11}$  ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  pour la symétrie du réseau cubique, qui peut être obtenue en appliquant la déformation isotrope de la structure cubique et les déformations tétraédriques et rhombiques conservatrices de volume .La stabilité mécanique des cristaux cubiques dans les conditions ambiantes implique les critères suivants[6]:

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 , C_{44} > 0 , C_{11} > 0 , C_{12} < B < C_{11} , C_{11} - C_{12} > 0$$

III.4

Pour un cristal cubique isotrope, le module de compression  $B$  s'écrit en fonction de  $C_{11}$  et  $C_{12}$  comme suit :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}$$

III.5

Dans le but d'étudier la dureté du composé Heusler quaternaire NbVMnAl, nous avons calculé plusieurs grandeurs mécaniques, notamment le module de Young ( $E$ ), l'anisotropie ( $A$ ), le module de cisaillement ( $G$ ) et le Coefficient de poisson ( $\nu$ ) qui sont directement déduites par les constants élastiques obtenus :

Pour le module de Young  $E$  est défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation linéaire.

$$E = \frac{9BG_H}{3B+G_H} \quad \text{III.6}$$

Le facteur d'anisotropie élastique ( $A$ ) donne une mesure de l'anisotropie de la vitesse de propagation des ondes dans un cristal [7].

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad \text{III.7}$$

$A \neq 1$  indiquant une anisotropie élastique, si  $A < 1$  selon direction  $\langle 100 \rangle$ , alors que pour  $A > 1$  le cristal est plus dur en diagonale  $\langle 111 \rangle$  [8].

$G_V$  : Le module de cisaillement dans l'approche de Voigt est défini par [9] :

$$G_V = \frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5} \quad \text{III.8}$$

$G_R$  : Le module de cisaillement dans l'approche de Reuss est défini par [10] :

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11}-C_{12})}{4C_{44}+(C_{11}-C_{12})} \quad \text{III.9}$$

$G_H$  : Le module de cisaillement dans l'approche de Hill est défini par [11] :

$$G_H = \frac{G_R+G_V}{2} \quad \text{III.10}$$

Le coefficient de poisson  $\nu$  caractérisation de la traction et de la compression des solides perpendiculaire à la direction de la force. Dans le cas des systèmes cubiques, le coefficient de Poisson est défini comme :

$$\nu = \frac{3B-E}{6B} \tag{III.11}$$

Les valeurs obtenues des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  et les modules polycristallin  $E, G, B, A, \nu$  et le rapport  $B/G$  de notre composé sont listées dans les **Tableaux III.6-7**

Tableau III.6 Représente les constantes élastiques $C_{ij}$ pour le composé NbVMnAl			
Composé	$C_{11}(Gpa)$	$C_{12}(Gpa)$	$C_{44}(Gpa)$
NbVMnAl	219.34830	107.65200	89.40230

Tableau III.7 Représente le module de compression( $B$ ), Module de Young( $E$ ), Module de cisaillement( $G$ ), Coefficient de poisson $\nu$ , Paramètre d'anisotropie ( $A$ ) et le rapport ( $B/G$ ) pour le composé NbVMnAl.								
Composé	$B$	$G_V$	$G_R$	$G_H$	$E$	$A$	$B/G$	$\nu$
NbVMnAl	144.8841	75.9806	72.0797	74.0302	189.7690	1.6	1.9	0.28

Le module de compression ( $B$ ), le cisaillement ( $G$ ) l'anisotropie ( $A$ ) le module de Young( $E$ ), le rapport ( $B/G$ ) et le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) sont déterminés par les équations au-dessus et les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . De ces résultats des conclusions sont tirées :

- Les constantes élastiques calculées sont positives et satisfont aux critères de stabilité mécanique donnés par l'équation (III.4), ce qui indique que le composé NbVMnAl est stable dans la structure d'Heusler quaternaire.
- On observe que pour ce composé, le facteur d'anisotropie  $A \neq 1$  indiquant qu'il est élastiquement anisotrope. Dans mon cas  $A > 1$ , ce qui indique qu'il est plus rigide dans le sens diagonal  $\langle 111 \rangle$ .
- Il convient de noter que le module de Young  $E$  obtenu est relativement supérieur des modules de compression ( $B$ ) et cisaillement ( $G$ ), ce qui entraîne une rigidité.

- Pour cet alliage Heusler quaternaire, le module de cisaillement  $G$  est inférieur au module de compression  $B$ , par conséquent on déduit qu'il est plus résistant à la compression volumique qu'au cisaillement.
- Généralement un rapport de Pugh[12]  $B/G$  élevé correspond à la ductilité, tandis qu'un rapport faible est dit fragile, la valeur critique pour distinguer les matériaux ductiles des matériaux fragiles est d'environ 1,75 (fragilité  $< 1,75 <$  ductilité). Le rapport  $(B/G)$  de notre composée est supérieur à 1,75, donc le composé NbVMnAl peut être classé comme matériau ductile.
- Le coefficient de Poisson obtenue est égal 0.28 ce qui implique la stabilité mécanique de notre composé.

### III.6.1 L'Anisotropie élastique

L'anisotropie élastique représente la dépendance de la direction de la réponse élastique d'un matériau à une contrainte externe. Elle est définie par l'indice d'anisotropie universel qui s'exprime selon les modules  $G_V$ ,  $B_R$ ,  $G_R$  et  $B_V$

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \tag{III.12}$$

Une valeur nulle de  $A_U$  ( $A_U=0.2705$ ) indique un comportement isotrope parfait pour les propriétés élastiques des matériaux, tandis qu'une valeur plus élevée indique un certain degré d'anisotropie élastique.

Dans un matériau isotrope, le module d'Young et le module compression restent les mêmes quelle que soit la direction de la contrainte. C'est-à-dire que si l'on présente graphiquement ces modules sous forme d'une surface 3D fermée en fonction de la direction de la contrainte, nous obtenons une forme parfaitement sphérique. Dans ce concept, chaque point de la surface est repéré par son vecteur de position, dont l'amplitude donne une mesure du module élastique, et sa direction correspond à celle de la contrainte. Une forme déformée indique un certain degré d'anisotropie. Par exemple, la dépendance directionnelle du module de Young et le module de compressibilité linéaire pour un cristal cubique sont donnés par.

$$1/E = S_{11} + 2 \left( S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2} S_{44} \right) + (l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_3^2 l_1^2) \tag{III.13}$$

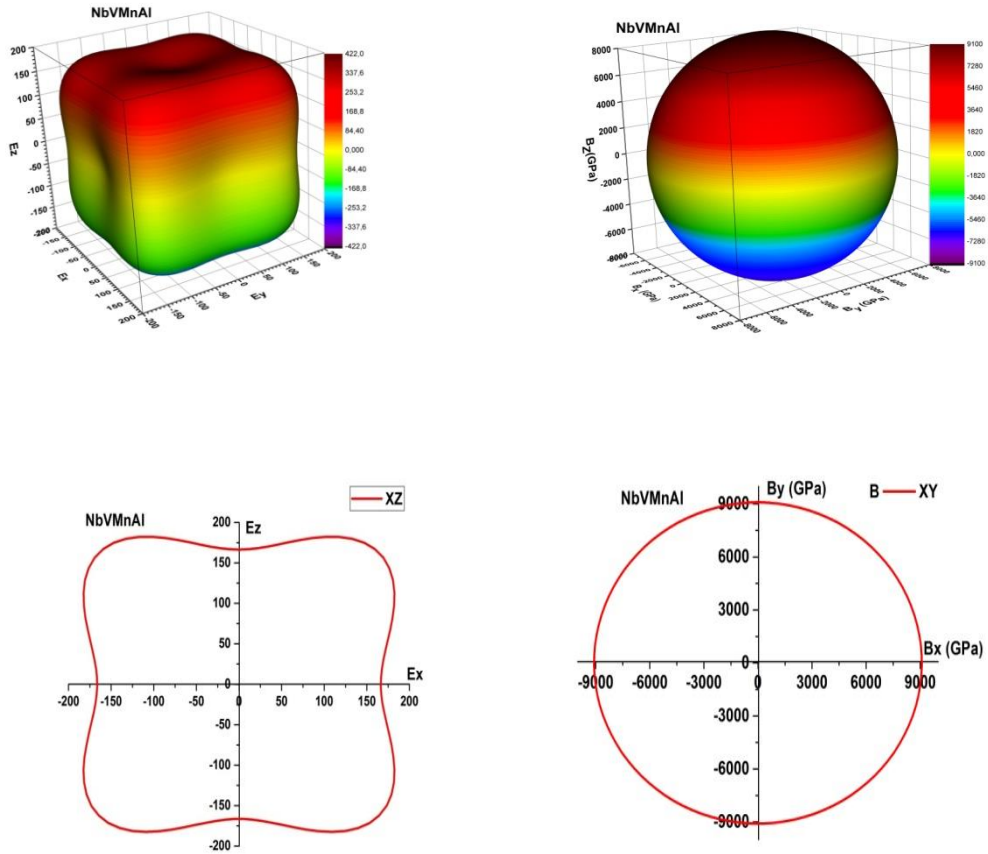
$$\beta = 1/B = S_{11} + 2S_{12} \tag{III.14}$$

$$I_1 = \sin \theta \cos \varphi$$

$$I_2 = \sin \theta \sin \varphi$$

$$I_3 = \cos \varphi$$

III.15



**Figure III.4 :** Représentation 3Det 2D du module de Young(E) et de module de compression(B) sa projection sur le plan (xy) pour le composé NbVMnAl

On note que le module de compression dans le système à une symétrie cubique est isotrope

### III.6.2 Température de Debye et les vitesses d’ondes élastiques

La température de Debye  $\theta_D$ , qui est un paramètre important, fondamentale et étroitement lié à plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur spécifique ou la température de fusion. En règle générale, une valeur de température de Debye élevée révèle une conductivité thermique et une température de fusion élevées. La température de Debye peut être dérivée à partir des vitesses d’ondes acoustiques isotropes qui sont reliées à leur tour aux modules d’élasticité isotropes :

Donc, une des méthodes standards pour calculer la température de Debye, est la détermination des constantes élastiques, puisque  $\theta_D$  peut être obtenue à partir de la vitesse moyenne du son  $v_m$ , par la relation suivante[13]:

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} V_m \tag{III.16}$$

Où  $h$  est la constante de Planck,  $K_B$  est la constante de Boltzmann,  $n$  est le nombre d'atomes par molécule,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $\rho$  est la densité du matériau et  $M$  est la masse moléculaire. La vitesse d'onde moyenne du son  $v_m$  est donnée par l'équation suivante[13] :

$$V_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \tag{III.17}$$

Dans laquelle  $V_t$  et  $V_l$  sont respectivement les vitesses d'ondes acoustiques longitudinales et transversales. Ces deux paramètres peuvent être estimés à partir des modules de compressibilité  $B$  et de cisaillement  $G$  via les équations de Navier :

$$V_l = \left( \frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad \text{Et} \quad V_t = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \tag{III.18}$$

Où  $\rho$  est la densité du composé :  $\rho = \frac{M}{V}$  III.19

Les résultats sont présentés dans le tableau III.8

Tableau III.8 : Température de Debye et vitesse de propagation des ondes longitudinales, transversales et moyennes pour NbVMnAl		
	$V_m(m/s)$	$\theta_D(K)$
NbVMnAl	3738.6335	457.8075

La remarque qu'on peut tirer de ce tableau est que la température de Debye est élevée, ce qui indique la possibilité de présenter une conductivité thermique importante.

III.7 Propriétés thermodynamiques

Il existe d'autres paramètres thermodynamiques utiles et importants pour comprendre le comportement des matériaux lorsqu'ils sont utilisés dans un environnement à très haute température, tels que la température de fusion  $T_m$ , le coefficient de dilatation thermique et la conductivité thermique minimale  $k_{min}$ .

La température de fusion  $T_m$  peut donner une idée de la liaison atomique et du coefficient de dilatation thermique des matériaux, une température de fusion élevée indique une forte liaison atomique et un faible coefficient de dilatation thermique. La température de fusion permet également de déterminer les limites des matériaux utilisés en continu dans des conditions extrêmes et dans des environnements agressifs (oxydation, transformations chimiques et déformations excessives) [14]. La température de fusion des solides cristallins cubiques peut être calculée à partir du constante élastique  $C_{11}$  en utilisant l'équation [14, 15]:

$$T_m = 553 + 5.91C_{11} \tag{III.20}$$

Des informations sur la conductivité thermique minimale ( $k_{min}$ ) d'un matériau sont nécessaires pour contrôler ses applications à haute température. Elle est définie comme la conductivité thermique d'un matériau, qui atteint sa valeur minimale à une température suffisamment élevée[16]. À haute température, la formule de Clarke[15]est utilisée pour calculer la conductivité thermique minimale  $k_{min}(W/mK)$ de matériaux :

$$K_{min} = k_B * V_m(V_{atomic})^{-2/3} \tag{III.21}$$

Où,  $K_B$  est la constante de Boltzmann,  $V_m$  est la vitesse moyenne du son et  $V_{atomic}$  est le volume cellule par atome.

Pour le calcul du coefficient de dilatation thermique, la formule suivante a été utilisée[17]

$$\alpha = \frac{1.6 \times 10^{-3}}{G}$$

Le Tableau III.9 regroupe les résultats de calcul des paramètres thermodynamiques pour le composé le composé NbVMnAl étudié dans ce chapitre.

Tableau III.9 : Représenté le coefficient de dilatation thermique, la conductivité thermique et la température de fusion			
	$\alpha$	$K_{min}(W/mK)$	$T_m$
NbVMnAl	$2.1 \times 10^{-5}$	$1.15017 \times 10^{-27}$	1849.3484

**Références Bibliographiques :**

- [1] W. Kohn and L. Sham, "Physical review, 140," *A1133*, vol. 2, 1965.
- [2] M. Segall, P. J. Lindan, M. a. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. Clark, and M. Payne, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 2717, 2002.
- [3] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical review letters*, vol. 77, p. 3865, 1996.
- [4] B. Xiao, J. Xing, S. Ding, and W. Su, "Stability, electronic and mechanical properties of Fe<sub>2</sub>B," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 403, pp. 1723-1730, 2008.
- [5] L. Zhang, Z. Cheng, X. Wang, R. Khenata, and H. Rozale, "First-principles investigation of equiatomic quaternary heusler alloys NbVMnAl and NbFeCrAl and a discussion of the generalized electron-filling rule," *Journal of superconductivity and novel magnetism*, vol. 31, pp. 189-196, 2018.
- [6] M. Born, "Atomtheorie des festen Zustandes, Berlin,(1923)," in *Proc. Camb. Phil. Soc*, 1940, p. 160.
- [7] C. Zener, *Elasticity and anelasticity of metals*: University of Chicago press, 1948.
- [8] R. E. Newnham, *Properties of materials: anisotropy, symmetry, structure*: Oxford University Press on Demand, 2005.
- [9] W. Voigt, "Lehrbuch der kristallphysik (mit ausschluss der kristalloptik), edited by bg teubner and jw edwards, leipzig berlin," *Ann Arbor, Mich*, 1928.
- [10] A. Reuss, "Account of the liquid limit of mixed crystals on the basis of the plasticity condition for single crystal," *Z. Angew. Math. Mech*, vol. 9, pp. 49-58, 1929.
- [11] R. Hill, "The elastic behaviour of a crystalline aggregate," *Proceedings of the Physical Society. Section A*, vol. 65, p. 349, 1952.
- [12] S. Pugh, "XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 45, pp. 823-843, 1954.
- [13] O. L. Anderson, "A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 24, pp. 909-917, 1963.
- [14] W. Tian and H. Chen, "Theoretical investigation of the mechanical and thermodynamics properties of Nb<sub>3</sub>Ga superconductor under pressure," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 648, pp. 229-236, 2015.
- [15] D. R. Clarke, "Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 163, pp. 67-74, 2003.
- [16] M. Naher, M. Mahamudujjaman, A. Tasnim, R. Islam, and S. Naqib, "Ab-initio insights into the elastic, bonding, phonon, optoelectronic and thermophysical properties of sntas<sub>2</sub>," *arXiv preprint arXiv:2108.07411*, 2021.
- [17] Z. Wang, J. Zhao, Y. Gao, and Y. Zhang, "First-principle studies on the influence of anisotropic pressure on the physical properties of aluminum nitride," *Materials Research Express*, vol. 4, p. 016303, 2017.

# Conclusion générale

## Conclusion Générale

---

### Conclusion Générale :

L'objectif de ce mémoire était de présenter une étude théorique des propriétés structurales, magnétiques, électroniques, et élastiques du composé Heusler quaternaire NbVMnAl. Nous avons utilisé la méthode des pseudo-potentiels et des ondes planes (PP-PW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT qui est implémentée dans le code CASTEP. La fonctionnelle d'échange et de corrélation est traitée par l'approximation du gradient généralisé GGA.

Tout d'abord, nous avons déterminé la stabilité structurale de ce composé, après avoir calculé l'énergie totale minimale des trois types proposés. Le type 1 qui a l'énergie totale minimale a une énergie de cohésion et de formation négative (-26.04eV, -1.65eV) respectivement.

En ce qui concerne les propriétés électroniques telles que la structure de bande et la densité d'état, les résultats obtenus montrent bien un comportement demi-métallique avec une polarisation 100% de notre composé étudié NbVMnAl.

Nous avons aussi étudié les propriétés magnétiques, en particulier le moment magnétique total de ainsi que le moment magnétique de chaque atome, ou il satisfait au critère de la règle de Slater-Pauling  $M_{Tot} = Z - 18$

Le composé NbVMnAl satisfait aux critères de stabilité mécanique.

Le composé NbVMnAl présente un degré d'anisotropie pour le module de Young E, par contre le matériau est parfaitement isotrope pour le module de compression B.

## ملخص

تم دراسة الخصائص البنيوية, الإلكترونية, المغناطيسية, الميكانيكية, الترموديناميكية لمركب رباعي هسلر NbVMnAl باستخدام طريقة الموجات الزائفة والموجات المستوية (PP-PW) في إطار نظرية الكثافة دالية الكثافة (DFT) باستخدام برنامج CASTEP لأجل حساب كمون التبادل-الإرتباط تم استخدام تقريب التدرج المعمم GGA. أولاً، حددنا الاستقرار الهيكلي لهذا المركب، بعد حساب الحد الأدنى للطاقة الإجمالية للأنواع الثلاثة المقترحة. النوع 1 الذي يحتوي على الحد الأدنى من إجمالي الطاقة مع تماسك سلبي وطاقة تكوين. الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية تم مناقشتها أيضاً تبعاً لدراسة بنية نطاق الإلكترونات ومن كثافة الحالة هذا المركب يحمل فجوة في حالة الأغلبية وعزمه المغناطيسي في اتفاق مع قاعدة سلتر بولينغ  $2\mu_B$ ، أظهر مركب NbVMnAl سلوكاً نصف معدني مع إستقطاب 100%. من الخصائص الميكانيكية وجدنا أن المركب مستقر ميكانيكياً، هذه السمات تسمح للمركب أن يكون مرشحاً جيداً للتطبيقات spintronic.

## Résumé

Les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques et thermodynamique du composé Heusler quaternaire NbVMnAl ont été calculées par la méthode des pseudo-potential et des ondes planes (PP-PW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le code CASTEP. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé GGA pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation. Tout d'abord, nous avons déterminé la stabilité structurale de ce composé, après avoir calculé l'énergie total minimale des trois types proposée. Le type 1 qui à l'énergie total minimale à une énergie de cohésion et de formation négatif. Les propriétés électroniques et magnétiques sont également discutées, d'après le calcul de la structure de bande électronique et de la densité d'états totale polarisée en spin (DOS), nous avons constaté que ce composé présente un gap pour les états de spin majoritaire. Le moment magnétique calculé est  $-2.0\mu_B$ , il est en bon accord avec la règle de Slater-Pauling, Le composé NbVMnAl a montré un comportement demi-métallique avec de polarisation 100 % de spin. Il a été constaté que notre matériau est mécaniquement stable. Ces caractères permis le composé d'être un bon candidat pour les applications spintronique.

## Abstract :

Structural, electronic, magnetic, elastic and thermodynamics Heusler compound Quaternary properties NbVMnAl have been calculated by the method of pseudo-potential and plane waves (PP-PW) method based on the theory of the functional of the density (DFT) using the CASTEP code. We used the approximation of generalized gradient GGA for the term of the Exchange and correlation potential. First, we determined the structural stability of this compound, after calculating the minimum total energy of the three proposed types. Type 1 which has a minimum total energy with a negative cohesion and formation energy. The electronic and magnetic properties are also discussed, according to the calculation of the structure of electronic band and the density of total States polarized spin, we found that this compound has a gap for majority spin states. The calculated magnetic moment is  $-2.0\mu_B$ , it is in good agreement with the rule of Slater-Pauling, The NbVMnAl compound showed a Half-metallic behavior with 100% spin polarization. From the elastic properties after it was mechanically stable. These characters allow the compound to be a good candidate for the spintronic applications.