

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBÈS

THESE ***DE DOCTORAT***

Présentée par :

Mr. BENICHOU Boucif

Spécialité : Sciences Physiques

Option : Physique Electronique

Intitulée

**Investigation ab-initio des Propriétés Electroniques,
Magnétiques et Elastiques des Alliages Heusler Ternaires
Cu₂MnZ (Z = Si, Al, Ge, Ga, Sn, Sb, In) et Quaternaires
Cu₂MnSi_{1-x}Al_x (x = 0 - 1)**

Soutenue le : 14 / 02 / 2019

Devant le jury composé de :

<i>Président</i>	Khadidja BENKABOU	Professeur	Université de Sidi Bel Abbès
<i>Examineurs</i>	Habib RACHED	MCA	Université de Chlef
	Ahmed BOUHEKKA	MCA	Université de Chlef
	Mohammed HABCHI	MCA	ESSAT de Tlemcen
<i>Directeur de thèse</i>	Zakia NABI	Professeur	Université de Sidi Bel Abbès
<i>Co-directeur de thèse</i>	Badra BOUABDALLAH	Professeur	Université de Sidi Bel Abbès

Année universitaire : 2018/2019

Dédicaces

A mes chers parents,

*pour leurs sacrifices, et qui n'ont jamais cessé de m'encourager
et que Allah me les garde ;*

A ma femme,

A mes petites filles: Sérine-Inès, Assil et Rihem

A mes chers frères ;

A mes chères belles sœurs;

A tout ceux qui j'aime et m'aiment...

Remerciements

Avant tout, louange à notre seigneur le tout puissant, le maître de l'univers, d'avoir guidé nos pas, et d'avoir éclairé notre chemin, afin que nous puissions réaliser ce modeste travail.

*Je suis extrêmement sensible à l'honneur que m'a fait Madame **NABI Zakia**, Professeur à l'Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès, en acceptant d'être rapporteur de ma thèse, et proposer un sujet aussi passionnant et intéressant. Je lui exprime toute ma sincère reconnaissance pour son guide et ses suggestions tout au long des quatre années de thèse ainsi que pour le temps et l'intérêt qu'elle m'a apporté notamment ses critiques constructives. Son savoir scientifique, son extrême gentillesse et le soutien permanent qu'elle m'a témoigné m'ont permis d'obtenir des riches connaissances en sciences des matériaux et de conduire ce travail vers le bon sens.*

*Il m'est très difficile d'exprimer en ces quelques lignes toute ma gratitude et reconnaissance à Madame **BOUABDALLAH Badra**, Professeur à l'Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès, en acceptant d'être co-rapporteur de ma thèse, de m'avoir guidé tout au long de ce travail. Je le remercie pour son suivi permanent, ses conseils judicieux, ses grandes qualités humaines et le soutien qu'elle m'a constamment apporté en me faisant profiter de ses compétences et de son enthousiasme.*

*Je tiens à remercier vivement Madame **BENKABOU Khadidja**, Professeur à l'Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

*Que Messieurs les Docteurs **RACHED Habib** et **BOUHEKKA Ahmed** de l'Université Hassiba Ben Bouali de Chlef, le Docteur Monsieur **HABCHI Mohammed** de l'Ecole Supérieure en Sciences Appliquées de Tlemcen trouvent ici le témoignage de ma profonde gratitude pour avoir bien voulu accepter d'être examinateurs et de juger ce modeste travail.*

Enfin, rien de tout cela n'aurait été possible sans le soutien de toute ma famille, notamment mes parents auxquels j'adresse aujourd'hui une tendre pensée et je dédie cette thèse de doctorat.

Ma dernière pensée va à ma femme qui a su me supporter et me soutenir et à nos chères petites filles: Sérine-Inès, Assil et Rihem.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des composés ternaires d'Heusler Cu_2MnZ ($Z = \text{Si, Al, Ge, Ga, Sn, Sb}$ et In), et des alliages quaternaires $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ($0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$ et 1), en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2k dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE). Les calculs des propriétés de l'état fondamental des alliages $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ pour les états de configurations non magnétique et ferromagnétique montrent qu'ils sont des composés ferromagnétiques et métalliques. Les différentes propriétés calculées des composés ternaires sont en bon accord avec d'autres données théoriques et expérimentales disponibles. Nos résultats fournissent des prédictions pour $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ dans lequel aucune donnée expérimentale ou théorique n'est actuellement disponible. De plus, les calculs des constantes élastiques et des paramètres des modules élastiques montrent que ces alliages quaternaires sont ductiles et anisotropes.

Mots-clés: Structure électronique, propriétés élastiques et magnétiques, calculs ab-initio, alliages quaternaires, spintronique.

ملخص

في هذا العمل، قمنا بدراسة نظرية للخصائص البنيوية، خصائص المرونة، الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية لمركبات هوسلر الثلاثية Cu_2MnZ ($Z = \text{Si}, \text{Al}, \text{Ge}, \text{Ga}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{In}$) والمركبات الرباعية $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875, 1$) باستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً (FP-LAPW) ذات الكمون الكامل في إطار النظرية الدالية الكثافة (DFT) المدمجة في برنامج WIEN2k. لتعيين التبادل و التعلق، وضمنا الطريقة التقريبية "التقريب التدرج المعمم" ل بر دو- بورك - ارنزار هوف (GGA-PBE). مختلف الخصائص المحسوبة للمركبات الثلاثية تتوافق بشكل جيد مع النتائج النظرية والتجريبية الأخرى المتوفرة. فيما يتعلق بالسبائك الرباعية، تبيننا خلايا فائقة تتكون من 32 ذرة. تقدم نتائج تنبؤات ل $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ حيث لا تتوفر حالياً بيانات تجريبية أو نظرية. تظهر حسابات خصائص الحالة الأرضية لسبائك $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ في حالات التكوين غير المغناطيسية والمغناطيسية أنها مركبات مغناطيسية ومعدنية. علاوة على ذلك، تُظهر حسابات الثوابت المرنة ومعلمات معامل المرونة أن هذه السبائك الرباعية هي قابلة للانحراف ومتباينة.

الكلمات المفتاحية: البنية الإلكترونية، الخصائص المرنة والمغناطيسية، حسابات ab-initio، السبائك الرباعية، spintronics .

Abstract

In this work, we have investigated the structural, elastic, electronic and magnetic properties of ternary Heusler compounds Cu_2MnZ ($Z = \text{Si, Al, Ge, Ga, Sn, Sb}$ and In), and $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ quaternary alloys (0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875 and 1), using the full-potential linearized augmented plane wave scheme (FP-LAPW) implemented in the WIEN2k code within the density functional theory (DFT). For the determination of the exchange and correlation potential, we used the generalized gradient approximation of Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE). The calculations of the ground state properties of $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ alloys for nonmagnetic and ferromagnetic configuration states show that they are ferromagnetic and metallic compounds. The different calculated properties of ternary compounds are in good agreement with other available theoretical and experimental data. Moreover, the computed elastic constants and elastic modulus parameters shows that these quaternary alloys are ductile and anisotropic.

Keywords: Electronic structure, elastic and magnetic properties, ab-initio calculations, quaternary alloys, spintronics.

Table des matières

Dédicaces.....	i
Remerciements.....	ii
Résumé.....	iii
ملخص.....	iv
Abstract.....	v
Table des matières.....	vi
Table des figures.....	ix
Liste des tableaux.....	xi
Nomenclature.....	xiii
Introduction générale.....	1
Bibliographie.....	6

Chapitre I :

Alliages Heusler et Electronique de spin

I.1.	Introduction.....	10
I.2.	Généralités sur les alliages Heusler	10
I.3.	Structure cristallographique des alliages Heusler	12
I.3.1.	Les composés Heusler (Full-Heusler).....	12
I.3.2.	Les composés demi-Heusler (Half-Heusler).....	13
I.3.3.	Les composés Heusler inverse (inverse-Heusler).....	14
I.3.4.	Alliages quaternaire-Heusler.....	14
I.4.	Magnétisme et alliages Heusler.....	16
I.4.1.	Le ferromagnétisme semi-métallique.....	16
I.4.2.	Les propriétés magnétiques des Heusler de type X_2YZ	18
I.5.	Les composés Heusler dans les dispositifs pour les applications spintroniques.....	20
I.5.1.	La magnétorésistance géante (GMR).....	21
I.5.2.	La magnétorésistance tunnel (TMR).....	22
I.5.3.	Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM).....	23

I.6.	Conclusion.....	23
	Bibliographie	25

Chapitre II :
Le Cadre Théorique

II.1.	Introduction.....	29
II.2.	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	29
II.2.1.	Equation de Schrödinger à un électron - Hamiltonien exact du cristal.....	29
II.2.2.	Approximation de Born-Oppenheimer.....	31
II.2.3.	Approximation des électrons libres (Hartree).....	32
II.2.4.	Théorie de la fonctionnelle de la densité	33
II.2.4.1.	Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	34
II.2.4.2.	Les équations de Kohn et Sham.....	35
II.2.5.	La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	36
a.	L'approximation de la densité locale (LDA).....	37
b.	L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	38
c.	Les approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin.....	39
d.	Les approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction de Hubbard (LDA+U et GGA+U).....	39
II.2.6.	Résolution des équations de Kohn-Sham.....	40
II.3.	La Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)...	43
II.3.1.	La Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW).....	43
II.3.2.	Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).	46
II.3.3.	Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW.....	47
II.3.4.	Les rôles des énergies de linéarisation (E_l).....	48
II.3.5.	Développement en orbitales locales.....	48
II.3.5.1.	La méthode LAPW+LO.....	49
II.3.5.2.	La méthode APW+lo.....	49
II.3.6.	Le concept de la méthode FP-LAPW.....	50
II.4.	Le code WIEN2k.....	51

II.4.a.	L'initialisation.....	51
II.4.b.	Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant).....	52
II.4.c.	Détermination des propriétés.....	53
II.5.	Conclusion.....	55
	Bibliographie.....	56
Chapitre III:		
Résultats et Discussions		
III.1.	Introduction.....	60
III.2.	Détails de la procédure de calcul.....	60
III.3.	Les composés ternaires.....	61
III.3.1.	Présentation des composés ternaires Cu_2MnZ ($Z = \text{Si, Al, Ge, Ga, Sn, Sb, In}$).....	61
III.3.2.	Propriétés structurales.....	64
III.3.3.	Propriétés élastiques.....	72
III.3.4.	Propriétés mécaniques.....	77
III.3.5.	Propriétés électroniques.....	80
III.3.5.1.	Structures de bandes.....	80
III.3.5.2.	Densité d'états (DOS).....	84
III.3.6.	Propriétés magnétiques.....	94
III.4.	L'alliage quaternaire $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$	95
III.4.1.	Propriétés Structurales.....	98
III.4.2.	Propriétés élastiques.....	104
III.4.3.	Propriétés mécaniques.....	105
III.4.4.	Propriétés électroniques.....	107
III.4.4.1.	Structures de bandes.....	107
III.4.4.2.	Densité d'états DOS.....	111
III.4.5.	Propriétés Magnétiques.....	119
III.5.	Conclusion.....	121
	Bibliographie.....	123
Conclusion générale et perspectives.....		127

Table des figures

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.....	11
I.2	Structure générale des composés d'Heusler, (a). Structure $L2_1$ (alliage d'Heusler) et (b). Structure $C1_b$ (demi-Heusler).....	13
I.3	Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn_2 dépendant de la position de l'élément Y	14
I.4	Structure cristalline des composés d'Heusler quaternaire et de full-Heusler.....	15
I.5	Illustration schématique de la densité d'états (a) un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un corps ferromagnétique (d) un corps ferromagnétique semi-métallique, et (e) un corps semi-métallique ferrimagnétique	17
I.6	Magnétorésistance géante dans une structure à base de multicouches d'alliage cobalt-fer avec du cuivre	22
I.7	Architecture d'une mémoire MRAM constituée d'une matrice de jonctions tunnels magnétiques	23
II.1	Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.....	42
II.2	Représentation du potentiel « Muffin-Tin » (MT).....	44
II.3	Structure du code WIEN2k.....	54
III.1	Structures cristallines des composés d'Heusler ternaires Cu_2MnZ . a). Cu_2MnSi , b). Cu_2MnAl , c). Cu_2MnGe , d). Cu_2MnGa , e). Cu_2MnSn , f). Cu_2MnSb , g). Cu_2MnIn , obtenues par la visualisation xcrysden implémentée dans le code WIEN2k.....	63
III.2	Evolution de l'énergie totale du composé Cu_2MnZ en fonction du volume. a). Cu_2MnSi , b). Cu_2MnAl , c). Cu_2MnGa , d). Cu_2MnGe , e). Cu_2MnSn , f). Cu_2MnSb , g). Cu_2MnIn	68
III.3	a). Le paramètre de maille, b). le module de compressibilité, calculés à l'équilibre pour les composés Cu_2MnZ ($Z = Si, Al, Ge, Ga, Sn, Sb, In$) ; comparés avec les données expérimentales ainsi qu'à ceux obtenus par d'autres calculs théoriques.....	71

III.4	Structures de bandes des électrons à spin-up et spin-down des composés ternaires Cu_2MnZ . a). Cu_2MnSi , b). Cu_2MnAl , c). Cu_2MnGa , d). Cu_2MnGe , e). Cu_2MnSn , f). Cu_2MnSb , g). Cu_2MnIn	83
III.5	Densité d'états électronique (DOS) totale et partielle des composés ternaires Cu_2MnZ . a). Cu_2MnAl , b). Cu_2MnSi , c). Cu_2MnGa , d). Cu_2MnGe , e). Cu_2MnSn , f). Cu_2MnSb , g). Cu_2MnIn	93
III.6	Structures cristalline des composés d'Heusler $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0 - 1$) obtenues par la visualisation xcrysden implémentée dans le code WIEN2k. a). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.125}\text{Al}_{0.125}$, b). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.25}\text{Al}_{0.25}$, c). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.375}\text{Al}_{0.375}$, d). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.5}\text{Al}_{0.5}$, e). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.625}\text{Al}_{0.625}$, f). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.75}\text{Al}_{0.75}$, g). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.875}\text{Al}_{0.875}$	97
III.7	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé quaternaire $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ pour les deux états non-magnétique et ferromagnétique par la GGA. a). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.125}\text{Al}_{0.125}$, b). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.25}\text{Al}_{0.25}$, c). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.375}\text{Al}_{0.375}$, d). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.5}\text{Al}_{0.5}$, e). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.625}\text{Al}_{0.625}$, f). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.75}\text{Al}_{0.75}$, g). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.875}\text{Al}_{0.875}$	101
III.8	Variation du paramètre de maille en fonction de la concentration x de l'alliage quaternaire $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$), comparée avec celle obtenue par la loi de Végard.....	104
III.9	Structures de bandes des électrons à spin-up et spin-down du composé quaternaire $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$. a). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.125}\text{Al}_{0.125}$, b). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.25}\text{Al}_{0.25}$, c). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.375}\text{Al}_{0.375}$, d). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.5}\text{Al}_{0.5}$, e). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.625}\text{Al}_{0.625}$, f). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.75}\text{Al}_{0.75}$, g). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.875}\text{Al}_{0.875}$	111
III.10	Densité d'états électronique (DOS) totale et partielle du composé quaternaire $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$. a). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.125}\text{Al}_{0.125}$, b). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.25}\text{Al}_{0.25}$, c). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.375}\text{Al}_{0.375}$, d). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.5}\text{Al}_{0.5}$, e). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.625}\text{Al}_{0.625}$, f). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.75}\text{Al}_{0.75}$, g). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.875}\text{Al}_{0.875}$	118
III.11	Variation des moments magnétiques partiels et total en fonction de la fonction de la concentration x	120

Liste des tableaux

I.1	Nombre, nature et distance des premiers voisins de chaque type d'atomes dans un alliage full-Heusler X_2YZ de structure $L2_1$. a_0 est le paramètre de maille de l'alliage	12
I.2	Paramètre de maille et température de Curie (T_C) de quelques alliages full-Heusler magnétiques.....	13
I.3	Les sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages quaternaire-Heusler	15
I.4	Les différents ordres de sites atomiques des alliages Heusler avec leurs groupes d'espaces.....	16
I.5	Composition, ordre magnétique et la structure cristalline des alliages d'Heusler..	19
I.6	Moments magnétiques de spin par atome et par formule unité des alliages Cu_2MnSi , Cu_2MnAl , Cu_2MnGe , Cu_2MnGa , Cu_2MnSn , Cu_2MnSb et Cu_2MnIn ...	20
III.1	Le paramètre de maille (a , Å), le module de compressibilité à l'équilibre (B , GPa) et sa première dérivée par rapport à la pression (B'), l'énergie de l'état fondamental E_0 (Ry) pour les composés d'Heusler ternaires Cu_2MnZ ($Z = Si, Al, Ge, Ga, Sn, Sb, In$).....	69
III.2	Les constantes élastiques C_{ij} (en GPa) et le module de compression B (en GPa), des composés ternaires Cu_2MnZ ($Z = Si, Al, Ge, Ga, Sn, Sb, In$).....	75

III.3	La pression de Cauchy ($C_{12}-C_{44}$) (en GPa), le module de cisaillement G (en GPa), le module d'Young E (en GPa), le coefficient de Poisson ν , la micro-dureté H (en GPa), le facteur d'anisotropie A et le paramètre de Kleinman ξ , sont calculés à partir des constantes élastiques C_{ij} pour les composés ternaires Cu_2MnZ ($Z = Si, Al, Ge, Ga, Sn, Sb, In$).....	78
III.4	Moments magnétiques partiels, interstitiels et totaux (en μ_B) des composés Cu_2MnZ ($Z = Si, Al, Ge, Ga, Sn, Sb, In$) utilisant l'approximation GGA. Les données expérimentales et théoriques antérieures sont également citées à titre de comparaison.....	94
III.5	Le paramètre de maille (a , Å), le module de compressibilité à l'équilibre (B , GPa) et sa première dérivée par rapport à la pression (B'), les énergies d'équilibre ferromagnétique et non-magnétique (R_y), et la différence d'énergie ΔE (R_y) entre l'état FM et l'état NM des composés d'Heusler quaternaires $Cu_2MnSi_{1-x}Al_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875, 1$).....	103
III.6	Les constantes élastiques C_{ij} (en GPa) et le module de compressibilité B (en GPa) du composé quaternaire $Cu_2MnSi_{1-x}Al_x$ pour l'intervalle de x compris entre 0 et 1.....	105
III.7	La pression de Cauchy ($C_{12} - C_{44}$) (en GPa), le module de cisaillement G (en GPa), le rapport B/G , le module d'Young E (en GPa), le coefficient de poisson ν , la micro-dureté H (en GPa), le facteur d'anisotropie A et le paramètre de Kleinman ξ , sont calculés à partir des constantes élastiques C_{ij} pour le composé quaternaire $Cu_2MnSi_{1-x}Al_x$ pour l'intervalle de x compris entre 0 et 1.....	106
III.8	Moments magnétiques partiels, interstitiels et totaux (en μ_B) des composés Cu_2MnSi , Cu_2MnAl et $Cu_2MnSi_{1-x}Al_x$ (0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875).....	119

Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées :

DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (<i>Density Functional Theory</i>)
LDA	Approximation de la densité locale (<i>Local Density Approximation</i>)
LSDA	Approximation de la densité de spin locale (<i>Local Spin Density Approximation</i>)
GGA	Approximation du gradient généralisé (<i>Generalized Gradient Approximation</i>)
GGA+U	Approximation du gradient généralisé avec la correction de Hubbard (<i>Generalized Gradient Approximation with a Hubbard-like</i>)
APW	Onde plane augmentée (<i>Augmented Plane Wave</i>)
LAPW	Ondes planes augmentées linéarisées (<i>Linearized Augmented Plane Waves</i>)
FP-LAPW	Ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (<i>Full Potential-Linearized Augmented Plane Waves</i>)
PW	Onde plane (<i>Plane Wave</i>)
ZB	Zone de Brillouin (<i>Brillouin Zone</i>)
E_{XC}	Energie d'échange-corrélation (<i>Exchange-Correlation Energy</i>)
EOS	Equation d'état (<i>Equation Of State</i>)
B	Module de compressibilité (<i>Bulk Modulus</i>)
B'	Dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité
E_F	Energie de Fermi (<i>Fermi energy</i>)
E_g	Bande interdite (<i>Energy band gap</i>)
DOS	Densité d'états (<i>Density of states</i>)
TDOS/PDOS	Densité d'états totale/partielle (<i>Total/Partial Density Of States</i>)
SG	Groupe d'espace (<i>Space Group</i>)
NM	Non magnétique (<i>Non Magnetic</i>)
FM	Ferromagnétique (<i>Ferromagnetic</i>)
AFM	Antiferromagnétique (<i>Antiferromagnetic</i>)
R_{MT}	Rayon Muffin-Tin
BC	Bande de conduction (<i>Conduction Band</i>)
BV	Bande de valence (<i>Valence Band</i>)
HF	Hartree- Fock

HK	Hohenberg et Kohn
KS	Kohn et Shan
C_{ij}	Tenseur des constantes élastiques (<i>elastic constants</i>)
G	Module de cisaillement (<i>Shear modulus</i>)
G_V	Module de cisaillement de Voigt (<i>Voigt's Shear modulus</i>)
G_R	Module de cisaillement de Reuss (<i>Reuss's Shear modulus</i>)
E	Module d'Young (<i>Young Modulus</i>)
ν	Coefficient de Poisson (<i>Poisson's ratio</i>)
A	Facteur d'anisotropie de Zener (<i>Zener anisotropy factor</i>)
C_p	Pression de Cauchy (<i>Cauchy Pessure</i>)
GMR	Magnétorésistance géante (<i>Giant MagnetoResistance</i>)
TMR	Magnétorésistance tunnel (<i>Tunnel MagnetoResistance</i>)
MRAM	Mémoires magnétiques à accès aléatoires (<i>Magnetic Random Access Memories</i>)

Introduction

Générale

Introduction Générale

L'électronique de spin, constitue une voie de recherche visant à l'émergence d'une nouvelle technologie informatique. L'idée motrice de cette voie réside dans l'utilisation de l'état de spin des électrons plutôt que de leur charge pour stocker et véhiculer l'information. Aujourd'hui, les applications principales de la spintronique promettent des applications en enregistrement magnétique, en électronique et en information quantique [1].

Le développement de la spintronique a été déclenché par les découvertes de la magnétorésistance tunnel (TMR pour Tunnel MagnetoResistance), qui ont été observées en 1975 par Michel Jullière grâce à des mesures de conductance sur une jonction Fe/Ge/Co [2], et à partir de 1995, assisté par les travaux de Moodera *et al.* sur des empilements Co/Al₂O₃/CoFe [3], que la TMR a connu un regain d'intérêt qui est la possibilité d'injecter un courant polarisé en spin d'un matériau ferromagnétique vers un métal non-magnétique, observé par Johnson et Silsbee en 1985 [4], et notamment, la Magnétorésistance Géante (GMR pour Giant MagnetoResistance) découverte par Fert. *et al.* en 1988 [5], et Grünberg *et al.* en 1989 [6]. L'un de ses premiers succès a été l'invention à la fin des années 1980 des vanes de spin, qui ont permis un saut technologique important et une multiplication considérable de la capacité de stockage des disques durs. Albert Fert et Peter Grünberg se sont ainsi vu décerner le prix Nobel de physique en 2007 pour leur découverte. Les dernières années ont par ailleurs vu l'apparition des mémoires MRAM (Magnetic Random Access Memory), qui sont destinées à remplacer les mémoires RAM actuelles à l'horizon de quelques années [7].

Aujourd'hui, la spintronique est confrontée à une série de défis. La TMR dans les jonctions tunnel magnétiques, cellules élémentaires de capteurs et de mémoires magnétiques aléatoires non volatiles (MRAM), doit être continuellement augmentée pour assurer des rapports signal sur bruit adéquats dans des dispositifs de plus en plus miniaturisés.

La plupart des défis peuvent être résolus à l'aide d'utilisation d'électrodes ferromagnétiques à base d'alliages Heusler dans ces dispositifs de spintronique. Ces matériaux offrent une grande

polarisation en spin combinée avec une faible constante d'amortissement de Gilbert qui peut être d'avantage extrinsèquement réglée en fonction de l'application visée.

Ces matériaux remarquables, et leurs parents relatifs (une vaste collection de plus de 3000 composés), sont aujourd'hui connus sous le nom de composés Heusler et demi-Heusler (ou semi-Heusler), ont été découverts en 1903 lorsque Friedrich Heusler avait montré que l'alliage Cu_2MnAl se comportait ferromagnétiquement bien qu'aucun de ses éléments constitutifs ne soit magnétique [8]. Cependant, il a fallu trois décennies avant que leur structure qu'elle soit expliquée comme étant celle d'un composé ordonné avec une structure cubique à faces centrées [9].

En 1983, de Groot *et al.* [10] ont découvert le ferromagnétisme semi-métallique dans le composé semi-Heusler NiMnSb en utilisant le calcul du premier principe basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Plus tard, en 2002, Galanakis *et al.* [11, 12] ont prédit que les alliages Full-Heusler sont également des demi-métaux. En effet, ce caractère les place comme des candidats idéaux pour des électrodes dans des Jonctions Tunnel Magnétiques.

Les alliages Heusler ont attiré l'attention de la communauté du magnétisme en raison de leurs hautes températures de Curie [13], notamment dans les full-Heuslers, et ont été prédits comme étant des ferromagnétiques semi-métalliques [14]. Ces dernières années, les composés d'Heusler ont été étudiés non seulement en raison de leur application potentielle en spintronique, mais dans des domaines liés à l'énergie verte tels que les cellules solaires ou thermoélectriques [15], les supraconducteurs [16], les alliages ferromagnétiques à mémoire de forme [17].

Ainsi, l'objectif de cette thèse s'inscrit dans ce contexte : investigation, en premier lieu, des propriétés structurales, élastiques et mécaniques, électroniques et magnétiques des sept composés ternaires Cu_2MnZ ($Z=\text{Si, Al, Ge, Ga, Sn, Sb}$ et In), et la prédiction des propriétés des alliages quaternaires $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$. Toutefois, la simulation de ces composés quaternaires s'est avérée plus abordable en utilisant la technique de la supercellule pour simuler des concentrations entre 0 et 1 avec un pas de 1/8, en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées à potentiel total (FP-LAPW) de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Plusieurs études, y compris l'expérience [18-20] et la théorie [21-23] ont été faites pour examiner les diverses propriétés des composés de type Cu_2MnZ . A notre connaissance, il

n'existe que peu de mesures expérimentales et des études théoriques concernant le matériau Cu_2MnSi . Donc l'intérêt particulier de ce travail est une investigation détaillée des différentes propriétés physiques de ce matériau qui sont très intéressantes dans les applications technologiques. Les travaux de recherche sur le composé Cu_2MnSi révèlent qu'il est métallique, et affirment qu'il est ferromagnétique avec une température de Curie de 450 K et un moment magnétique de $4,3 \mu_B$ / unité de formule.

Rai *et al.* [24] révèlent que l'alliage Cu_2MnAl est un composé intéressant car il montre un comportement fortement ferromagnétique en dépit de ses constituants non-ferromagnétiques, avec une température de Curie T_C de 603 K et a un moment magnétique total de $3,6-4,12 \mu_B$ / unité de formule.

En outre, Hamri *et al.* [25] ont étudié le comportement des propriétés mécaniques, électroniques et magnétiques sous l'effet de la pression de X_2MnSn ($X = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Pd}$), et leurs calculs montrent que tous le système étudié est ferromagnétique et présente un caractère métallique et possède des constantes élastiques intéressantes. Par la suite, l'étude menée par Ghosh *et al.* [26] a montré que le composé Cu_2MnGa a des propriétés métalliques et ferromagnétiques ainsi qu'il est thermodynamiquement et mécaniquement stable. Plus récemment, Hatada *et al.* [27] révèlent que les alliages d'Heusler Cu_2MnX ($X = \text{Al}, \text{Sn}$ et In) sont des systèmes magnétiques intéressants en raison de leurs moments magnétiques localisés avec un caractère métallique.

Les alliages Heusler sont généralement connus sous la forme de composés ternaires de type X_2YZ mais ils peuvent aussi être sous forme quaternaire de type $\text{X}_2\text{Y}_{1-x}\text{Y}'_x\text{Z}$ où $\text{X}_2\text{YZ}_{1-x}\text{Z}'_x$, comme par exemple, les alliages $\text{Co}_2(\text{Fe}, \text{Cr})\text{Al}$ [28,29] et $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Al}, \text{Si})$ [30].

L'une des premières séries de substitution qui ont suscité de l'intérêt en tant que matériau potentiel pour la magnétoélectronique était $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ [31-33]. Par la suite, la série des alliages Heusler $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ a suscité un intérêt particulier car elle présente l'ordre de $L2_1$ sur toute la gamme de x [34]. Les valeurs extrêmes de la température de Curie sont respectivement de 985 K [35] et 1100 K [36] pour les composés contenant Mn et Fe. Ces composés ont été utilisés pour la fabrication de jonctions tunnel magnétiques [37]. Tekuda *et al.* [38] ont rapporté des jonctions tunnel construites à partir du composé iso-électronique $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$. Les valeurs du rapport TMR sont plus grandes que celles trouvées en utilisant des électrodes Co_2FeAl ou Co_2FeSi pures. Gercsi *et al.* [30] ont étudié les alliages à base de

cobalt, de forme quaternaire tel que le $\text{Co}_2\text{FeSi}_{1-x}\text{Al}_x$ et ont montré que la largeur de la bande interdite (gap) de spin minoritaire diminue avec l'addition de l'Al.

Récemment, plusieurs études expérimentales et théoriques utilisant diverses approches se sont intéressées à explorer les propriétés physiques fascinantes de ces alliages quaternaires d'Heusler. Zareii *et al.* [39] ont étudié la dépendance de la substitution de Si sur la structure électronique et les propriétés magnétiques des composés d'Heusler $\text{Co}_2\text{TiAl}_{1-x}\text{Si}_x$. Nanto *et al.* [40] ont fabriqué du $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Al}$ nanocristallin par la technique d'alliage mécanique. Seema *et al.* [41] ont étudié les propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage quaternaire d'Heusler $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0-1$). Récemment, Zhu *et al.* [42] ont étudié l'influence de la substitution de Si sur la structure électronique et les propriétés magnétiques du composé d'Heusler Fe_2MnGa en utilisant des calculs de premiers principes.

De nos jours, plusieurs méthodes théoriques peuvent être utilisées pour calculer les propriétés structurales, mécaniques, électroniques et optiques de la matière. Les atouts de ces méthodes sont leur prédictibilité, la possibilité de pouvoir traiter à priori n'importe quel élément et elles sont susceptibles de remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables à l'état actuel dans les laboratoires.

Parmi les méthodes ab-initio les plus connues et les plus utilisables, on cite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2k [43]. Elle est restée de loin la plus utilisée dans ce genre d'investigation, la plus précise, et la plus efficace pendant plusieurs années. Elle a fait ses preuves en donnant des résultats fiables et les plus proches des mesures expérimentales. D'ailleurs, son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines et pourrait atteindre une centaine de milliers dans les prochaines années. Pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons employé l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Après cette introduction générale, le manuscrit de cette thèse se compose de trois chapitres;

Dans le premier, nous prévoyons de donner un état de l'art des alliages Heusler ainsi que les matériaux magnétiques, leurs propriétés et envisager aussi les diverses applications possibles en spintronique.

Le second chapitre décrit le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail. Nous rappelons en premier lieu la théorie sur laquelle sont basés nos calculs prédictifs à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). On présente : l'équation de Schrödinger, l'approximation de Born-Oppenheimer, les équations de Kohn et Sham, les deux approximations bien connues du potentiel d'échange-corrélation à savoir celle de la densité locale (LDA) et celle du gradient généralisé (GGA) et la méthode de la résolution des équations de Kohn et Sham.

La deuxième partie de ce chapitre expose le formalisme de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), et une description du code de calcul WIEN2k employé pour simuler les différentes propriétés physiques des matériaux étudiés.

Le troisième chapitre de cette thèse est consacré aux résultats et discussions : premièrement, nous donnons les structures cristalline de nos matériaux étudiés et les détails de calcul. Ensuite, nous présentons nos résultats et leurs interprétations relatifs aux propriétés structurales, élastiques et mécaniques, électroniques et magnétiques des composés ternaires Cu_2MnZ et des alliages quaternaires $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$, ainsi qu'une comparaison avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale résumant nos résultats les plus marquants, tout en proposant des voies d'explorations futures.

Bibliographie

- [1] Hanife TUZCUOGLU, "Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de Co_2FeAl ". Thèse de Doctorat de l'Université Paris Nord - Paris 13 - France. 2014.
- [2] M. Jullière, "Tunneling between ferromagnetic films", *Phys. Lett. A.*, **54**, no. 3 (1975) 225.
- [3] J.S. Moodera, L.R. Kinder, J. Nowak, P. LeClair, R. Meservey, "Geometrically enhanced magnetoresistance in ferromagnet–insulator–ferromagnet tunnel junctions", *Appl. Phys. Lett.*, **69** (1996) 708–710.
- [4] M. Johnson, R.H. Silsbee, "Interfacial charge-spin coupling : Injection and detection of spin magnetization in metals", *Phys. Rev. Lett.*, **55** (1985) 1790–1793.
- [5] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices", *Phys. Rev. Lett.*, **61** (1988) 2472–2475.
- [6] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, W. Zinn, "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange", *Phys. Rev. B*, **39** (1989) 4828–4830.
- [7] Guillermo ORTIZ HERNANDEZ, "Elaboration et étude des propriétés physiques de couches minces monocristallines d'alliage de Heusler à faible amortissement magnétique pour composants hyperfréquences". Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse 3 Paul Sabatier, Toulouse - France. 2013.
- [8] F. Heusler, *Verh. DPG.*, **5** (1903) 219.
- [9] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, *Proc. R. Soc.*, **144** (1934) 340.
- [10] R.A. de Groot, F.M. Müller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.*, **50** (1983) 2024.
- [11] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, "Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic heusler alloys", *Phys. Rev. B.*, **66** (2002) 134428.
- [12] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, "Slater-pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-heusler alloys", *Phys. Rev. B.*, **66** (2002) 174429.
- [13] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2006) 032502.
- [14] J. Kübler, A.R. William, C.B. Sommers, *Phys. Rev. B.*, **28** (1983) 1745.

-
- [15] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B.*, **66** (2002) 174429.
- [16] J. Winterlik, G.H. Fecher, C. Felser, *Solid State Commun.*, **145** (2008) 475-478.
- [17] K. Ullakko, J.K. Huang, C. Kantner, R.C. O' Handley, V.V. Kokorin, *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996) 1966-1968.
- [18] R.A. Dunlap, G. Stroink, K. Dini, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **16** (1986) 1083-1092.
- [19] K.G.P. Felcher, J.W. Cable, M. Wilkinson, *Phys. Chem. Solids.*, **24** (1963) 1663.
- [20] S. Ishida, J. Ishida, S. Asano, J. Yamashita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **45** (1978) 1239-1243.
- [21] S.E. Kulkova, S.V. Ereemeev, T. Kakeshita, S.S. Kulkov, G.E. Rudenski, *Mater. Trans.*, **47**(2006) 599-606.
- [22] K.H.J. Buschow, P.G. van Engen, *J. Magn. Magn. Mater.*, **25**(1981) 90-96.
- [23] Y.V. Kudryavtsev, V.A. Oksenenko, N.N. Lee, Y.P. Lee, J.Y. Rhee, J. Dubowik, *J. Appl. Phys.*, **97**(2005) 113903-1–113903-8.
- [24] D.P. Rai, R.K. Thapa, *J. Alloys. Compd.*, **612** (2014) 355-360.
- [25] B. Hamri, B. Abbar, A. Hamri, O. Baraka, A. Hallouche, A. Zaoui, *Comput. Condens. Matter.*, **3** (2015) 14-20.
- [26] S. Ghosh, D.C. Gupta, *J. Magn. Magn. Mater.*, **411** (2016) 120-127.
- [27] K. Hatada, Chaboy, *J. Phys. Rev. B.*, **76** (2007) 104411-1–104411-6.
- [28] T. Block, C. Felser, G. Jakob, J. Ensling, B. Mühlning, P. Gülich, R.J. Cava, "Large negative magnetoresistance effects in $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ ", *J. Solid. State. Chem.*, **176**, no. 2 (2003) 646–651.
- [29] Y. Miura, K. Nagao, M. Shirai, "Atomic disorder effects on half-metallicity of the full-Heusler alloys $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$: A first-principles study", *Phys. Rev. B.*, **69**, no. 14 (2004).
- [30] Z. Gercsi, K. Hono, "Ab initio predictions for the effect of disorder and quaternary alloying on the half-metallic properties of selected Co_2Fe -based Heusler alloys", *J. Phys. Condens. Matter.*, **19**, no. 32 (2007) 326216.
- [31] G.H. Fecher, C. Felser, " Substituting the main group element in cobalt - iron based Heusler alloys: $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$ ", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2006.
- [32] H.-J. Elmers, G.H. Fecher, D. Valdaitsev, S.A. Nepijko, A. Gloskovskii, G. Jakob, G. Schönhense, S. Wurmehl, T. Block, C. Felser, P.-C. Hsu, W.-L. Tsai, S. Cramm. *Phys. Rev. B.*, **67** (2003) 104412.
- [33] T. Block, C. Felser, G. Jakob, J. Ensling, B. Mühlning, P. Gülich, V. Beaumont, F. Studer, R.J. Cava, *J. Solid. State. Chem.*, **176** (2003)646.
-

-
- [34] B. Balke, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, C. Felser, K. Kobayashi, E. Ikenaga, J.-J. Kim, S. Ueda. *Phys. Rev. B.*, **74** (2006) 104405.
- [35] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.-J. Lin, *Appl. Phys. Lett.*, **88** (2006) 032503.
- [36] K. Inomata, S. Okamura, A. Miyazaki, M. Kikuchi, N. Tezuka, M. Wojcik, E. Jedryka, *J Phys. D: Appl. Phys.*, **39** (2006) 816 – 823.
- [37] M. Oogane, Y. Sakuraba, J. Nakata, H. Kubota, Y. Ando, A. Sakuma, T. Miyazaki., *J Phys. D: Appl. Phys.*, **39** (2006) 834 – 841.
- [38] N. Tezuka, N. Ikeda, A. Miyazaki, S. Sugimoto, M. Kikuchi, K. Inomata. *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006) 112514.
- [39] S.M. Zareii, H. Arabi, R. Sarhaddi, *Physica B.*, **407** (2012) 3339-3346.
- [40] D. Nanto, D.S. Yang, S.C. Yu, *PhysicaB.*, **435** (2014) 54-57.
- [41] K. Seema, R. Kumar, "Electronic structure and magnetic properties of quaternary Heusler alloy $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0-1$)", *J. Magn. Magn. Mater.*, **377** (2015) 70-76.
- [42] X-F. Zhu, L. Wang, " Influence of Si substitution on structural, electronic and magnetic properties of Fe_2MnGa Heusler compound", *Eur. Phys. J. B.*, **90** (2017) 64.
- [43] P. Blaha, K. Schwartz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, "WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Cristal Properties"; Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001.

Chapitre I:

*Alliages Heusler et
Electronique de Spin*

I.1. Introduction

Les alliages Heusler appartiennent à une classe spéciale de composés avec des constituants : les métaux purs ou intermétalliques. Avec un composé ternaire habituel ou une structure en alliage, l'alliage d'Heusler Cu_2MnAl a été signalé pour la première fois tout au début du 20^{ème} siècle ayant des propriétés ferromagnétiques malgré la nature non magnétique de ses éléments constitutifs [1]. Il y a plus de 3000 alliages Heusler connus et certainement beaucoup plus des compositions possibles qui peuvent être synthétisées. Par conséquent, cette famille d'alliages se trouve parmi les matériaux les plus polyvalents qui peuvent être utilisés dans le stockage de courant et les dispositifs de mémoire. Certaines des propriétés associées à la structure d'Heusler sont: la supraconductivité [2], les états topologiquement isolés [3], les semi-conducteurs [4], le comportement thermoélectrique, le magnéto-optique [4] et le comportement magnéto-calorique [6]. Malgré tous les différents effets intrinsèques de la structure d'Heusler, les propriétés magnétiques et de transport définissent cette classe d'alliages qui est généralement associée au ferromagnétisme demi-métallique [7] et décrit la capacité de polarisation de spin des alliages Heusler.

Dans ce premier, nous exposons certaines notions liées aux alliages d'Heusler en donnant leurs principales caractéristiques qui font d'eux de bons candidats pour des dispositifs de spintronique. Nous présentons également certaines applications liées aux composés ferromagnétiques dans la technologie telles que la GMR et la TMR.

I.2. Généralités sur les alliages Heusler

Les alliages d'Heusler sont des composés ternaires de type ferromagnétique. Ils ont été découverts par Friedrich Heusler en 1903 [8], en étudiant l'alliage Cu_2MnSb . 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, qu'il a été montré que c'est principalement le Mn qui contribue au moment magnétique de spin dans ces alliages [9]. Il est intéressant de relever que le Mn pur présente un ordre de type antiferromagnétique.

Cette classe de matériaux remarquables des alliages Heusler comprend maintenant une vaste collection de plus de 3000 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.

X₂YZ Heusler compounds

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

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	Y				X						Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra																	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

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 [10].

I.3. Structure cristallographique des alliages Heusler

I.3.1. Les composés Heusler (Full-Heusler)

Les alliages Heusler sont des composés de formule chimique X_2YZ où X et Y sont des métaux de transition (Mn, Fe, Co, Cr,...) et Z représente les éléments non-magnétique du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique (Al, Si, Ga,...), de structure de type $L2_1$ (de groupe d'espace $Fm\bar{3}m - 225$, prototype: Cu_2MnAl), et est constituée de quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées décalés de $1/4$, $1/2$, et $3/4$ de $\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}$. Les atomes X occupent les positions $(0,0,0)$ et $(1/2,1/2,1/2)$, les atomes Y $(3/4,3/4,3/4)$ et les atomes Z $(1/4,1/4,1/4)$ (figure (I.2.a)).

atome	1 ^{er} voisins	d/a_0	2 nd voisins	d/a_0	3 ^e voisins	d/a_0
X	4Y et 4Z	0.433	6X	0.5	12X	0.707
Y	8X	0.433	6Z	0.5	12Y	0.707
Z	8X	0.433	6Y	0.5	12Z	0.707

Tableau (I.1): Nombre, nature et distance des premiers voisins de chaque type d'atomes dans un alliage full-Heusler X_2YZ de structure $L2_1$. a_0 est le paramètre de maille de l'alliage [11].

Même si la plupart des alliages full-Heusler cristallisent préférentiellement en phase $L2_1$, certains membres de la famille peuvent, selon la nature chimique de leurs constituants, préférer la phase B2. Le tableau (I.2) résume les propriétés cristallographiques de certains alliages d'Heusler magnétiques de type Cu_2MnZ . Il est bon de noter qu'en plus de la composition chimique, la stabilité de la phase $L2_1$ dépend aussi des conditions de dépôt qui peuvent induire un ordre B2 ou même A2.

	Paramètre de maille (Å)	T _C (K)
Cu₂MnSi	5.8649 [12]	450 [13]
Cu₂MnAl	5.962 [14]	603 [15]
Cu₂MnGe	6.0055 [12]	300 [16]
Cu₂MnGa	5.9701 [17]	810 [18]
Cu₂MnSn	6.260 [19]	700 [20]
Cu₂MnSb	6.096 [16]	38 [16]
Cu₂MnIn	6.206 [21]	506 [22]

Tableau (I.2) : Paramètre de maille et température de Curie (T_C) de quelques alliages full-Heusler magnétiques de type Cu₂MnZ.

I.3.2. Les composés demi-Heusler (Half-Heusler)

Ce type d'alliages est chimiquement défini par la formule XYZ. Il cristallise dans une structure cubique de groupe d'espace $F\bar{4}3m - C1_b$ (groupe d'espace n° 216), où les éléments X, Y et Z occupent respectivement les positions de Wyckoff 4a, 4b et 4c dans la phase chimique la plus ordonnée. Cette structure correspond à celle d'un alliage full-Heusler X₂YZ où un atome X sur deux aurait été retiré de la cellule élémentaire (figure (I.2.b)).

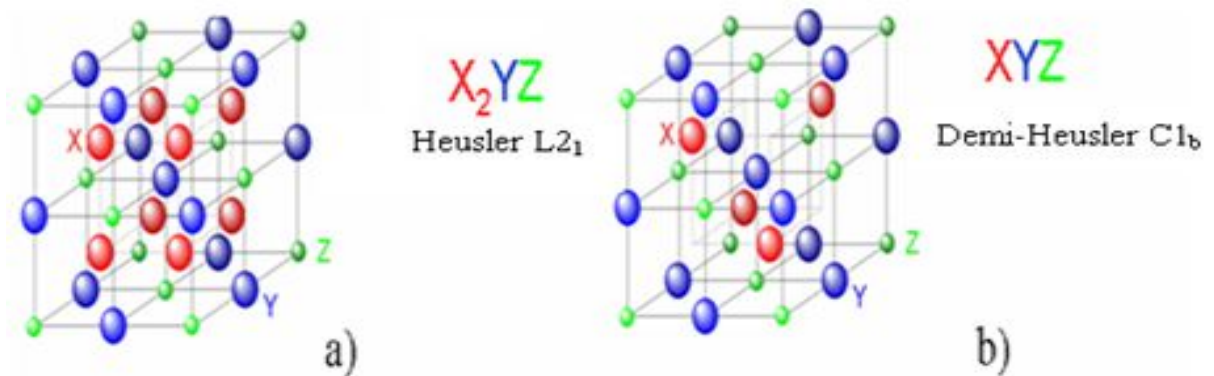


Figure (I.2) : Structure générale des composés d'Heusler, (a). Structure L₂₁ (alliaged'Heusler) et (b). Structure C_{1b} (demi-Heusler).

I.3.3. Les composés Heusler inverse (inverse-Heusler)

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 [23]. 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 cubiques à face centrées (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.3). Un exemple qui a été bien étudié est le Mn_2CoSn ou $(MnCo)MnSn$ [24-26].

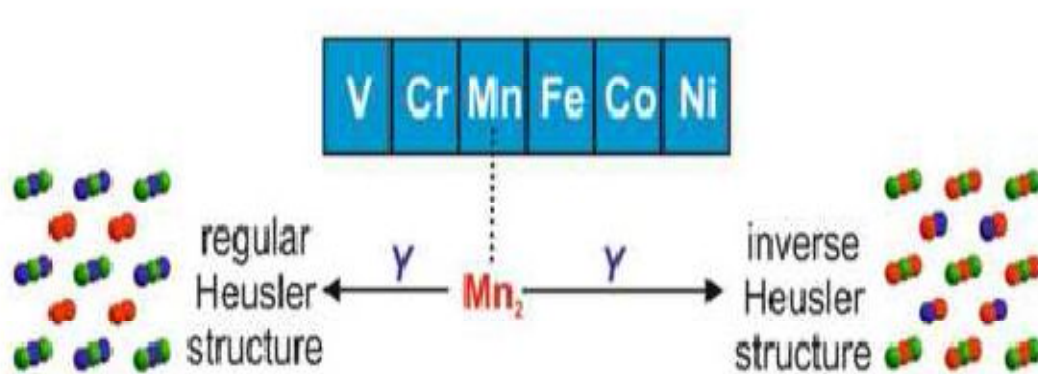


Figure (I.3) : Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn_2 dépendant de la position de l'élément Y [27].

I.3.4. Alliages quaternaire-Heusler

Lorsque les alliages Heusler ternaires de composition 02:01:01 où leurs éléments X seront partiellement substitués par X', génèrent d'autres alliages quaternaire-Heusler de formule chimique $XX'YZ$, qui cristallisent dans la phase cubique type-LiMgPdSn avec une

composition 01:01:01:01 (Y, groupe d'espace $F\bar{4}3m$, N°216) [28]. 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), 4a (0, 0, 0) respectivement [29] (voir figure (I.4)). Voici le tableau qui résume les trois combinées inéquivalentes des alliages quaternaire-Heusler (voir tableau (I.3)).

<i>éléments</i>	X	X'	Y	Z
Type I	4c (1/4, 1/4, 1/4)	4d (3/4, 3/4, 3/4)	4b (1/2, 1/2, 1/2)	4a (0, 0, 0)
Type II	4b (1/2, 1/2, 1/2)	4d (3/4, 3/4, 3/4)	4c (1/4, 1/4, 1/4)	4a (0, 0, 0)
Type III	4a (0, 0, 0)	4d (3/4, 3/4, 3/4)	4b (1/2, 1/2, 1/2)	4c (1/4, 1/4, 1/4)

Tableau (I.3): Les sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages quaternaire-Heusler [30].

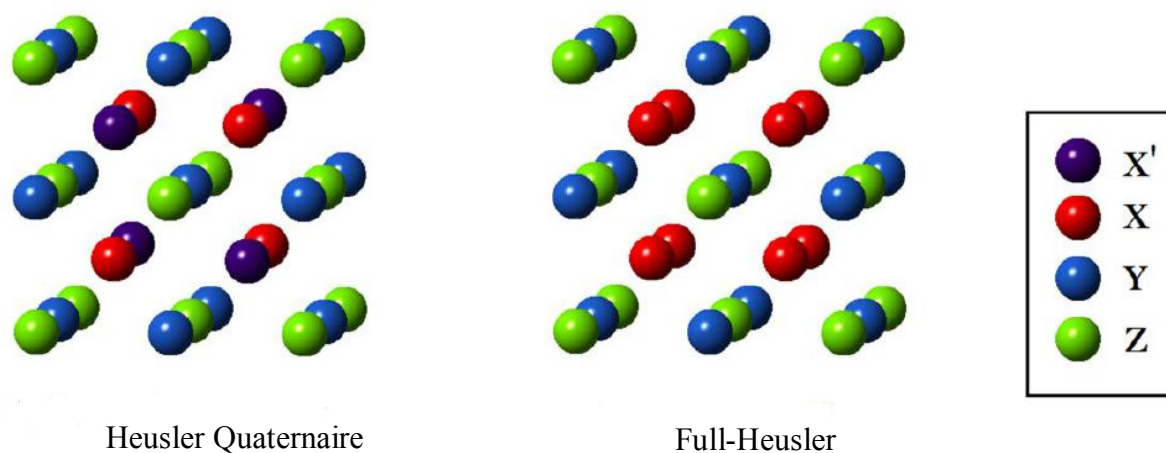


Figure (I.4) : Structure cristalline des composés d'Heusler quaternaire et de full-Heusler.

N.B. y'en a d'autres types de structures cristallines des alliages Heusler connues par pseudo-Heusler [27, 31] classifiées sur le tableau (I.4).

<i>éléments</i>	Les sites atomiques	Formules chimiques	Types de Structures	Groupes d'espaces
<i>Demi-Heusler</i>	X, Y, Z	XYZ	LiAlSi	C1 _b , (F $\bar{4}$ 3m, N°216)
<i>Full-Heusler</i>	X=X, Y, Z	X ₂ YZ	Cu ₂ MnAl	L2 ₁ , (Fm $\bar{3}$ m, N°225)
<i>Heusler inverse</i>	X=X, Y, Z	X ₂ YZ	CuHg ₂ Ti	X, (F $\bar{4}$ 3m, N°216)
<i>Heusler quaternaire</i>	X, X', Y, Z	XX'YZ	LiMgPdSn	Y, (F $\bar{4}$ 3m, N°216)

Tableau (I.4): Les différents ordres de sites atomiques des alliages Heusler avec leurs groupes d'espaces.

I.4. Magnétisme et alliages Heusler

Les alliages d'Heusler ont attiré la communauté scientifique en 1903, lorsque F. Heusler *et al.* ont trouvé qu'ils sont ferromagnétiques [32,33]. Cependant, il a fallu trois décennies jusqu'à ce que la structure cristalline a été déterminée comme structure cubique à face centrée [34,35]. Malheureusement, ils sont tombés dans l'oubli dans les décennies suivantes, et seuls quelques rapports sur la synthèse de nouveaux composés Heusler ont été publiés dans les années 1970 [36,37]. Il a fallu attendre la prédiction du ferromagnétisme semi-métallique dans MnNiSb par de Groot *et al.* [38] et dans Co₂MnSn par Kübler *et al.* [39] en 1983, pour que les matériaux Heusler retrouvent un intérêt scientifique.

Les alliages d'Heusler sont des matériaux qui peuvent être des métaux, des semi-conducteurs ou demi-métaux, la plupart entre eux étant ferromagnétiques.

I.4.1. Le ferromagnétisme semi-métallique

Les alliages Heusler ferromagnétiques semi-métalliques [37, 39] 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 plus adaptés pour les applications technologiques en spintronique.

Le système de classification du ferromagnétisme demi-métallique développé par de Groot *et al.* [38] est donné par la figure (I.5).

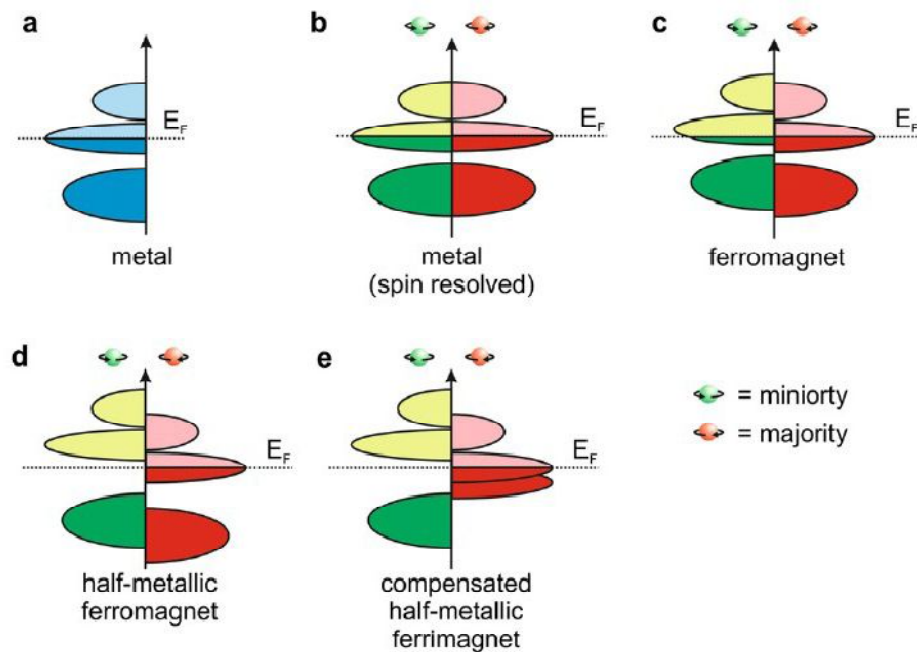


Figure (I.5): Illustration schématique de la densité d'états (a) un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un corps ferromagnétique, (d) un corps ferromagnétique semi-métallique, et (e) un corps semi-métallique ferrimagnétique [38].

La figure (I.5) 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.

Les composés Heusler demi-métallique ont un grand intérêt en raison de leur température de Curie [40] élevée et sont utilisés aujourd'hui dans les jonctions magnétiques à effet tunnel [41].

I.4.2. Les propriétés magnétiques des Heusler de type X_2YZ

La majorité des alliages d'Heusler sont des matériaux ferromagnétiques, et ils atteignent une saturation en appliquant un faible champ magnétique. Dans les alliages de type X_2MnZ , le moment magnétique est souvent réalisé par les atomes de Manganèse (Mn), une valeur proche de $4 \mu_B$ qui est généralement observée.

Afin de révéler le rôle des atomes 3d (X) et sp (Z) sur les propriétés magnétiques des alliages d'Heusler [42], il a été montré que la concentration des électrons sp est principalement importante dans l'établissement des propriétés magnétiques, influençant à la fois sur la formation du moment magnétique et sur le type de l'ordre magnétique.

Dans le tableau (I.5), nous présentons des alliages d'Heusler contenant des métaux de transition 3d (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) pour le site Y et les éléments 3d, 4d et 5d pour le site X.

X	Y	Z	Etat magnétique	Structure cristalline
Mn	V	Al, Ga	FM	L2 ₁
Fe		Al, Ga	FM	L2 ₁
Fe		Si	PM	L2 ₁
Co		Al, Ga, Sn	FM	L2 ₁
Co	Cr	Al, Ga	FM	L2 ₁
Fe		Al, Ga	FM	L2 ₁
Cu	Mn	Al, In, Sn	FM	L2 ₁
Cu		Sb	AFM	C1 _b
Ni		Al	AFM	B2
Ni		Sb	FM	C1 _b
Ni		Al, Ga, In, Sn, Sb	FM	L2 ₁
Co		Al, Si, Ga, Ge, Sn	FM	L2 ₁
Co		Sb	FM	C1 _b
Fe		Al, Si	FM	L2 ₁
Pd		Al	AFM	B2
Pd		In	AFM	L2 ₁ -B2

Pd		Ge, Sn, Sb	FM	L2 ₁
Pd		Sb	FM	C1 _b
Pd		Te	AFM	C1 _b
Rh		Al, Ga, In	FM	B2
Rh		Ge, Sn, Pb	FM	L2 ₁
Rh		Sb	FM	C1 _b
Ru		Ga	FM	C1 _b
Au		Zn, Cu	AFM	B2
Au		Al, Ga, In	AFM	L2 ₁
Au		Sb	FM	C1 _b
Pt		Al, Ga	AFM	L2 ₁
Pt		Ga	FM	C1 _b
Ir		Al	AFM	L2 ₁
Ir		Ga	AFM	C1 _b
Co	Fe	Al, Si, Ga	FM	L2 ₁
Fe	Co	Ga	FM	L2 ₁
Fe	Ni	Al, Ga	PM	L2 ₁

FM*: Ferrimagnétique

Tableau (I.5): Composition, ordre magnétique et la structure cristalline des alliages d'Heusler [43].

Dans le tableau (I.6), on présente les propriétés magnétiques des alliages d'Heusler de type Cu₂MnZ tels que le moment magnétique partiel et total.

$M^{spin} (\mu_B)$	Cu	Mn	Z	Total
Cu₂MnSi [12]	/	/	/	3.7303
Cu₂MnAl [13]	0.07	3.49	-0.05	3.73
Cu₂MnGe [12]	/	/	/	3.9944
Cu₂MnGa [44]	0.03	3.79	-0.05	3.86
Cu₂MnSn [45]	0.04	3.79	/	3.81
Cu₂MnSb [21]	0.03	3.57	/	3.76
Cu₂MnIn [21]	0.02	3.67	/	3.75

Tableau (I.6): Moments magnétiques de spin par atome et par formule unité des alliages Cu₂MnZ (Z = Si, Al, Ge, Ga, Sn, Sb et In).

I.5. Les composés Heusler dans les dispositifs pour les applications spintroniques

Ces dernières années, la spintronique, ou électronique de spin, est devenue incontournable dans le domaine du stockage de l'information. Bien que cette thèse se focalise principalement sur l'étude de matériaux magnétiques notamment les alliages d'Heusler, nous avons décidé de présenter cette section en raison de l'importance de la spintronique dans le développement de nouveaux matériaux magnétiques.

Avec la découverte de la magnétorésistance géante (GMR), l'électronique de spin ou la spintronique a suscité un intérêt commercial et de recherche intense notamment dans le domaine du stockage de l'information. Des capteurs magnétorésistifs peuvent être trouvés dans la tête de lecture de chaque lecteur de disque dur sur le marché sont également utilisés pour toute autre application où une détermination précise d'un état magnétique est nécessaire (Chaque année, plus de 600 millions de têtes de lecture GMR sont fabriquées par l'industrie informatique). La spintronique continue à se répandre vers des applications telles que la mémoire magnétique à accès direct (MRAM) qui est conçue pour remplacer la technologie actuelle à base de transistors. Les progrès dans la manipulation du spin plutôt que de la charge électronique offrirait un état logique stable lorsque le dispositif est éteint, mais les

matériaux nécessaires à la mise en œuvre de tels processus nécessitent un nouvel ensemble de propriétés. Les ferromagnétiques typiques des métaux de transition ne sont pas adaptés à la manipulation de spin en raison de la capacité de polarisation de spin inférieure, d'où une efficacité d'injection à faible spin, habituellement inférieure à 50%. Les composés et alliages Heusler semi-métalliques sont un candidat de premier plan pour remplacer les matériaux actuels et offrir une polarisation de spin beaucoup plus grande, qui pourrait atteindre 100%. Les alliages Heusler offrent une large gamme de matériaux avec des propriétés magnétiques et des propriétés de transport électronique réglables pour la nouvelle technologie de stockage de données [46].

La spintronique possède des applications importantes, les plus répandues étant la lecture des disques durs par la GMR, la magnétorésistance tunnel (TMR: Tunnel MagnetoResistance) et l'écriture des mémoires magnétiques (MRAM : Magnetic Random Access Memories) dans nos ordinateurs.

1.5.1. La magnétorésistance géante (GMR)

La magnétorésistance géante a été découverte dans des couches monocristallines en 1988 par deux équipes indépendantes : celle d'Albert Fert, de l'Université de Paris Sud-Orsay, et celle menée par Peter Grünberg du centre de recherche de Jülich (Rhénanie-du-Nord-Westphalie, Allemagne). Le 9 Octobre 2007, Albert Fert et Peter Grünberg ont reçu conjointement le prix Nobel de physique pour leur découverte.

Dans des structures alternant un métal magnétique et un métal non magnétique, un changement de résistance important est observé lorsque, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle. La figure (I.6) montre la variation de la résistance dans une telle structure entre les deux cas extrêmes d'alignement. Des structures plus complexes ont ensuite été développées pour augmenter la sensibilité de l'élément magnétorésistif. Il s'agit de ce qu'on appelle des vannes de spin.

La magnétorésistance géante est l'outil adéquat pour détecter des champs magnétiques de très faible amplitude. L'application principale a été développée dans les années 90. Elle concerne les têtes de lecture pour disques durs où un petit élément magnétorésistif détecte la variation de champ magnétique généré par les transitions entre bits de données dans un support d'information et transcrit l'information sous la forme de pulses électriques images du

changement de résistance. Aujourd'hui, la totalité de la production mondiale des têtes de lecture/ écriture pour disques durs est constituée de têtes magnétorésistives de type vanes de spin.

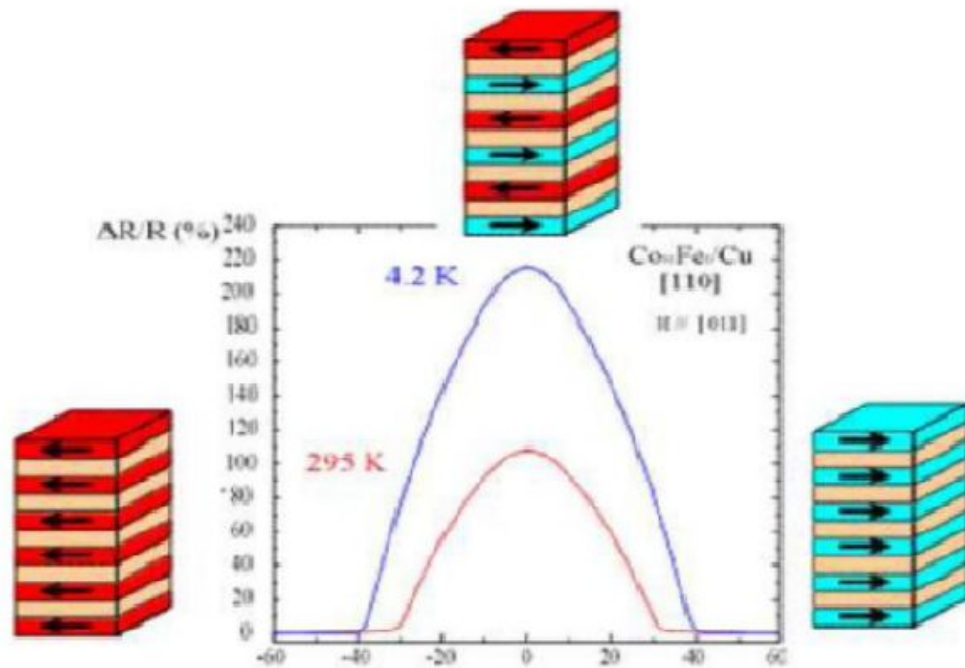


Figure (I.6): Magnétorésistance géante dans une structure à base de multicouches d'alliage cobalt-fer avec du cuivre [26].

I.5.2. La magnétorésistance tunnel (TMR)

Le monde de la science a été aussi témoin d'une autre découverte, appelée magnétorésistance tunnel MRT (ou TMR pour Tunnel Magnetoresistance), assisté par les travaux de Moodera *et al.* sur des empilements $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoFe}$ [47]. En réalité, les premières observations de la magnétorésistance tunnel ont été faites par Jullière en 1975 [48]. Mais, ce n'est qu'en 1995 que la MRT a connu un regain d'intérêt. Cet effet qui est similaire « macroscopiquement » à la magnétorésistance géante peut-être observé dans les systèmes Ferro/Isolant/Ferro 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. Le dispositif le plus utilisé dans les technologies actuelles (mémoires MRAM par exemple), exploitant la MRT, est la jonction tunnel magnétique (MTJ pour Magnetic Tunnel Junction) (Figure(I.7)). Tandis que, le mécanisme physique à l'origine de la magnétorésistance tunnel dépend de

l'asymétrie de spin, de la structure électronique de l'isolant et du caractère des liaisons électroniques à l'interface métal/isolant.

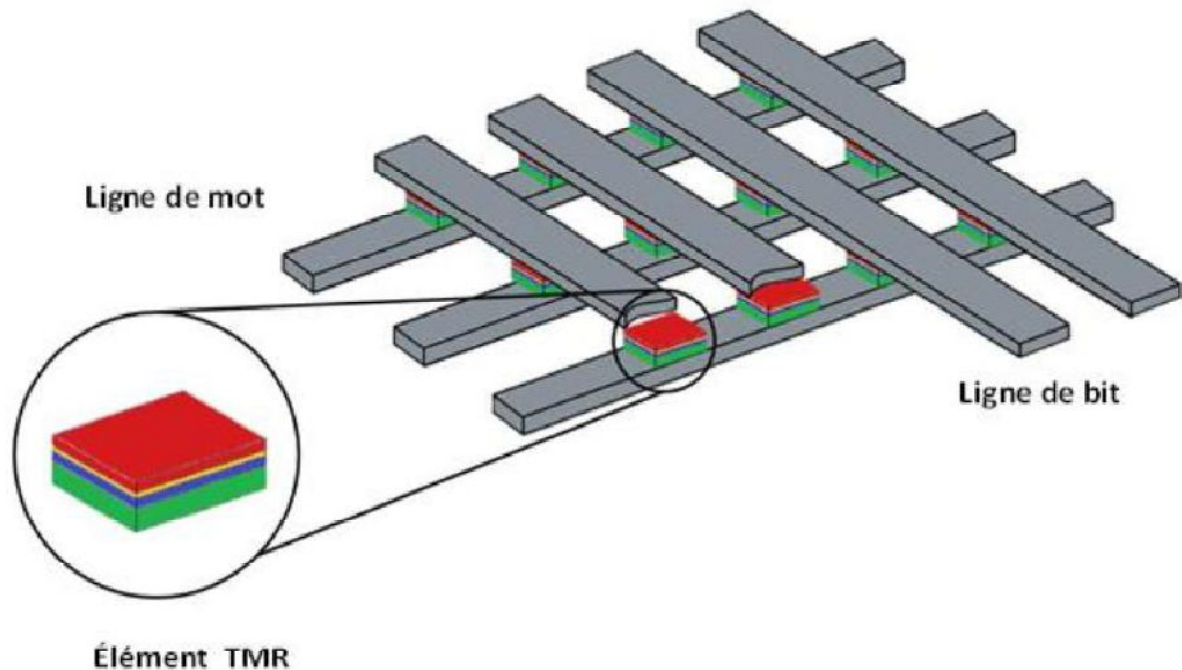


Figure (I.7) : Architecture d'une mémoire MRAM constituée d'une matrice de jonctions tunnels magnétiques [49].

I.5.3. Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM)

La forte variation de magnétorésistance à température ambiante, trois fois supérieure à la magnétorésistance géante, permet d'utiliser ces structures comme cellules de stockage dans des mémoires non volatiles à accès aléatoire. Dans ces mémoires, appelées MRAM (Magnetic Random Access Memories) [50], l'information n'est plus stockée sous la forme d'une charge dans une capacité, comme c'est le cas des mémoires semi-conductrices de type DRAM ou Flash, mais sous la forme d'une direction d'aimantation dans la jonction tunnel magnétique.

I.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à présenter des généralités sur les alliages d'Heusler et leurs propriétés. Ces derniers, à cause de leur température de Curie relativement élevée, font que cette famille de composés est encore actuellement intensivement étudiée, en vue d'applications en électronique de spin.

Malgré de nombreux travaux sur ces alliages, beaucoup de mécanismes restent mal compris, comme montré par les écarts entre prédictions théoriques et résultats expérimentaux. Cela justifie le fait que, plus de cent ans après leur découverte, le nombre de travaux sur ces alliages ne cessent de s'agrandir.

Nous avons ainsi rappelé brièvement le fonctionnement des dispositifs technologiques pour l'électronique de spin.

Dans le chapitre qui suit, nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité qui s'est rapidement imposée comme un moyen relativement rapide et fiable pour simuler les propriétés électroniques et structurales pour l'ensemble des éléments du tableau périodique allant de la molécule au cristal.

Bibliographie

- [1] F. Heusler, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, **5** (1903) 219.
- [2] J.H. Wernick, G.W. Hull, T.H. Geballe, J.E. Bernardini, J.V. Waszczak, "Superconductivity in ternary Heusler intermetallic compounds", *Materials Letters.*, **2**, no. 2 (1983) 90-92.
- [3] M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L.W. Molenkamp, X.L. Qi, S.C. Zhang., "Quantum spin hall insulator state in HgTe quantum wells", *Science.*, **318**, no. 5851 (2007) 766-770.
- [4] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, "Semiconductor like behavior of electrical resistivity in Heusler-type Fe₂VAl compound", *Phys. Rev. Lett.*, **79**, no. 10 (1997) 1909-1912.
- [5] P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, M. Erman, "Magnetic properties and magneto-optical spectroscopy of Heusler alloys based on transition metals and Sn", *J. Magn. Mater.*, **30**, no. 3 (1983) 374-382.
- [6] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, "Inverse magneto caloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys", *Nat. Mater.*, **4** (2005) 450-454.
- [7] S. Wurmehl, H.C. Kandpal, G.H. Fecher, and C. Felser, "Valence electron rules for prediction of half-metallic compensated- ferrimagnetic behaviour of Heusler compounds with complete spin polarization", *J. Phys. Condens. Matter.*, **18**, no. 27 (2006) 6171-6181.
- [8] F. Heusler, *Vehandl. Deut. Physik. Ges.*, **219** (1903).
- [9] K. Endo, T. Ohoyama, R. Kimura. "On the magnetic moment of Mn in aluminum Heusler alloy", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **19** (1964) 1494-1495.
- [10] ZENASNI Hocine, "Etude Théorique des Propriétés Magnétiques, Électroniques et Structurales des Alliages Heusler". Thèse de Doctorat en Physique, Université Abou Bakr Belkaïd - Tlemcen, Algérie, 2013.
- [11] Barthélémy PRADINES, "Structure électronique et propriétés magnétiques statiques et dynamiques d'alliages d'Heusler partiellement désordonnés et d'hétéro-structures tout-Heusler". Thèse de Doctorat de l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier - France, 2017.
- [12] Ş. Uğur, E.M.Sc. Ulusu, Scientific Proceedings XII International Congress "Machines, Technologies, Materials" 2015, Year XXIII, vol 2, 114-115 (2015).
- [13] D.P. Rai, R.K. Thapa, *J. Alloys. Compd.*, **612** (2014) 355-360.
- [14] K.H.J. Buschow, P.G. van Engen, *J. Magn. Mater.*, **25** (1981) 90-96.

- [15] K.G.P. Felcher, J.W. Cable, M. Wilkinson, *Phys. Chem. Solids.*, **24** (1963) 1663.
- [16] D.P. Oxley, R.S. Tebble, K.C. Williams, *J. App. Phys.*, **34**, n°4 Part 2, 1963.
- [17] P. Entel, W.A. Adeagbo, A.T. Zayak, M.E. Gruner, "Supercomputer Based *ab initio* Investigations of Martensitically Transforming Alloys, *NIC Symposium 2006*, G. Münster, D. Wolf, M. Kremer (Editors), John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series, Vol. 32, ISBN 3-00-017351-X, pp. 159-166, 2006.
- [18] D.P. Rai, C.E. Ekuma, A. Boochani, S. Solaymani, R.K. Thapa, " Electronic structure and X-ray spectroscopy of $\text{Cu}_2\text{MnAl}_{1-x}\text{Ga}_x$ ", *J. App. Phys.*, **123** (2017) 161509.
- [19] C.M. Li, Q.M. Hu, R. Yang, B. Johansson, L. Vitos, *Phys. Rev. B.*, **88** (2013) 014109.
- [20] K. Aoyogi, M. Sugihara, *J. Phys. Soc. Japan.*, **16** (1961) 1027.
- [21] H.C. Kandpal, "Computational studies on the structure and stabilities of magnetic inter-metallic compounds". Thèse de Doctorat, Université de Mainz - Germany. 2006.
- [22] D.J. Geldart, P. Ganguly, *Phys. Rev. B.*, **1** (1970) 3101.
- [23] G. Kresse, J. Furthmuller, "Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set", *Phys. Rev. B.*, **54** (1996) 11169.
- [24] P.E. Blöchl, "Projector augmented-wave method Phys", *Phys. Rev. B.*, **50** (1994) 17953.
- [25] D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism", *Phys. Rev. B.*, **41** (1990) 8412.
- [26] BELKHOUANE Mohammed, "Etude de premier principe des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux Heusler de type Fe_2MnZ ($Z = \text{Al}, \text{Si}$) $\text{Fe}_2\text{MnAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ ". Thèse de Doctorat en Sciences Physiques, Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès, Algérie. 2016.
- [27] T. Graf, C. Felser, S.P. Parkin, "Simple rules for the understanding of Heusler compounds", *Prog. Solid State Chem.*, **39** (2011) 1–50.
- [28] J. Drews, U. Eberz, H.U. Schuster, *J. Less. Common. Met.*, **116** (1986) 271-278.
- [29] M. Halder, M. Mukadam, K. Suresh, S. Yusuf, *J. Magn. Magn. Mater.*, **377** (2015) 220-225.
- [30] YAHIAOUI Ihab Eddine, "Étude de premier-principes de l'effet des états d et f sur les propriétés des semi-conducteurs dopés aux ions magnétiques". Thèse de Doctorat en Sciences Physique, Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès, Algérie. 2017.
- [31] G. Bacon, J. Plant, *Journal of Physics F: Metal Physics.*, **1** (1971) 524.

- [32] M. Ziese, M.J. Thornton, (ed) 2001 Spin Electronics (Berlin: Springer).
- [33] C. Chappert, A. Fert, F.N. van Dau, *Nature Mater.*, **6** (2007) 813.
- [34] N.F. Mott, *Proc. Phys. Soc.*, **47** (1935) 571.
- [35] S. Brooks, J.M. Williams, *Phys. Stat Sol A.*, **32** (1975) 413.
- [36] P.J. Webster, *J. Phys. Chem. Solids.*, **32** (1971) 1221.
- [37] C.M. Fang, G.A. de Wjjs, R.A. de Groot, *J. Appl. Phys.*, **91** (2002) 8340.
- [38] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.*, **50** (1983) 2024.
- [39] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, *Phys. Rev. B.*, **28** (1983) 1745.
- [40] S.A. Crooker, J.J. Baumberg, F. Flack, N. Samarth, D.D. Awschalom, *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996) 2814.
- [41] S. Araki, M. Sano, S. Li, Y. Tsuchiya, O. Redon, T. Sasaki, N. Ito, K. Terunuma, H. Morita, M. Matsuzaki, *J. Appl. Phys.*, **87** (2000) 5377 .
- [42] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements - Part 2. H.P.J. Wijn, Landolt-Bornstein, New Series, Group III, vol. 19/c (Springer, Berlin), (1988).
- [43] NOURINE Rachida, "L'effet spin-orbite dans les alliages $Rh_2Mn(In, Tl)$ ". Mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie - ORAN, Algérie. 2013.
- [44] S. Ghosh, D.C. Gupta, "Electronic, magnetic, elastic and thermodynamic properties of Cu_2MnGa ", *J. Magn. Magnetic Mater.*, **411** (2016) 120-127.
- [45] M. Fox, Optical Properties of Solids, Oxford University Press, Oxford, 2001.
- [46] Teodor HUMINIUC, "Novel Antiferromagnets for Spintronic Devices". Doctor of Philosophy, University of York, Physics, April 2017.
- [47] J.S. Moodera, L.R. Kinder, J. Nowak, P. LeClair, R. Meservey. *Appl. Phys.Lett.*, **69** (1996) 708-710.
- [48] M. Jullière. *Phys.Lett. A.*, **54** (1975) 225-226.
- [49] W.J. Gallagher, S.P.P. Parkin, *IBM J. Res. & Dev.*, **50** (2006) 1-5.
- [50] S. Das Sarma, "Spintronics", *American Scientist*, **89** (2001) 516.

Chapitre II:

Le Cadre Théorique

II.1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une des méthodes quantiques les plus couramment employées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination des grandeurs physiques et quantiques d'un système (et particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons), telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation, ... etc. C'est une méthode dite de premier principe. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées. Pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience. Les méthodes ab-initio qui reposent sur la DFT permettent de modéliser les matériaux de manière fiable et quantitative et de traiter des systèmes de taille importante. Elles permettent de ce fait la comparaison avec les résultats expérimentaux.

Dans ce chapitre, nous exposerons les bases sur lesquelles repose la DFT, en discutant les différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans la suite, les approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation seront présentées. Enfin, nous présenterons la méthode de calcul dite des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) et une description du code de calcul WIEN2k employé pour simuler les différentes propriétés physiques des matériaux étudiés.

II.2. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

II.2.1. Equation de Schrödinger à un électron - Hamiltonien exact du cristal

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique du solide est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II.1})$$

où : E : est l'énergie totale du système

Ψ : sa fonction d'onde (fonction propre)

H : son Hamiltonien.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'Hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{e-n} \quad (\text{II.2})$$

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{II.2. a})$$

Les équations utilisées dans ce manuscrit sont exprimées en unités atomiques (u.a)

$$(\hbar = e^2 = m = \pi \epsilon_0 = 1).$$

i et j indicent les électrons, A et B indicent les noyaux, M_A et Z_A sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré, R_{Ai} , r_{ij} et R_{AB} sont respectivement les distances noyau/électron, électron/électron et noyau/noyau.

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \quad \text{est l'énergie cinétique des électrons,}$$

$$T_n = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} \quad \text{est l'énergie cinétique des noyaux,}$$

$$V_{e-n} = - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} \quad \text{est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,}$$

$$V_{e-e} = \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons,}$$

$$V_{n-n} = \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad \text{est l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux.}$$

L'équation (II.1), équation d'*Erwin Schrödinger* (1926) avec H s'est révélée être extrêmement difficile à résoudre, même dans les cas les plus simples. Effectivement lorsque le nombre d'atomes augmente, les difficultés du calcul augmentent de façon exponentielle. Ainsi, lorsque l'on considère un certain nombre d'électrons N , ces fonctions d'ondes dépendent de leurs N coordonnées tridimensionnelles. Par suite, la fonction globale dépend de $3N$ variables.

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations réparties sur trois niveaux :

1. L'approximation de *Born-Oppenheimer*.
2. L'approximation de *Hartree-Fock*.
3. Les approximations inhérentes à la résolution des équations.

II.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation [1], dans laquelle ses auteurs (Born et Oppenheimer) supposent qu'il y a une grande différence de masse entre les noyaux et les électrons et une différence d'échelle de temps entre les mouvements électroniques et nucléaires. De ce fait, il est possible de découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons et décrire la fonction d'onde comme le produit de deux fonctions d'onde, l'une nucléaire et l'autre électronique :

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi_n(\vec{R}) \cdot \Psi_e(\vec{r}) \quad (\text{II.3})$$

Où $\Psi_n(\vec{R})$ est la fonction d'onde associée aux noyaux et $\Psi_e(\vec{r})$ est la fonction d'onde associée aux électrons avec noyaux fixés dans la position \vec{R} . L'énergie totale s'écrit alors comme la somme d'une contribution nucléaire et électronique :

$$E = E_n(\vec{R}) + E_e(\vec{R}) \quad (\text{II.4})$$

Cette approximation est connue sous le nom de l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer.

La position des noyaux devient alors un paramètre et le problème consiste à résoudre l'équation de Schrödinger électronique dans le champ des noyaux supposés fixes.

$$H_e \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.5})$$

$$[T_e + V_{e-e}(\vec{r}) + V_{n-n}(\vec{r}) + V_{n-e}(\vec{r}, \vec{R})] \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.6})$$

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (II.6). Les premières sont celles de Hartree-Fock [2] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont très

utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. La DFT s'avère être une méthode plus moderne et probablement plus puissante. Son histoire revient à la première trentaine du 20^{ème} siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [3]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(\vec{r})$ au lieu de sa fonction d'onde.

II.2.3. Approximation des électrons libres (Hartree)

L'approximation de Hartree [4] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{II.7})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres, ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de « Hartree-Fock » [2] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimisation de l'opérateur Hamiltonien par la méthode variationnelle :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{II.8})$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\Psi_i(\vec{r})$ doit rendre minimale l'énergie moyenne $\langle H \rangle$, qui va être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule.

$$[-\nabla^2 + W(\vec{r}) + U_i(\vec{r})]\Psi_i(\vec{r}) = E_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.9})$$

Le premier terme potentiel $W(\vec{r})$ de cette équation est issu directement de l'hamiltonien H . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme potentiel de l'équation (II.6), $U_i(\vec{r})$ appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état Ψ_j

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 q_i(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (\text{II.10})$$

La densité électronique au point r' est :

$$\rho_i(r') = \sum_{i \neq j} |\Psi_j(r')|^2 \quad (\text{II.11})$$

Il existe N équations de la forme (II.6) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(r)$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

II.2.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree [4] et Hartree-Fock.

En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique avec les travaux de Thomas [5] et Fermi [6] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de

Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Dirac a amélioré cette

théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

II.2.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [3] suivants:

1. La densité électronique $\rho_0(\vec{r})$, associée au niveau fondamental d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$, détermine de façon unique (à une constante près) ce potentiel. De ce fait, toutes les propriétés du système et en particulier l'énergie totale de l'état fondamental sont déterminées à partir de $\rho_0(\vec{r})$. La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II.12})$$

Où $\int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r}$ représente l'interaction noyaux-électrons, $F[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$ indépendante du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$; elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie :

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.13})$$

Où $T[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree $E_{Hartree}[\rho(\vec{r})]$ (la répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Cette fonctionnelle n'est pas connue de façon exacte car les expressions de l'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ ne sont pas connues exactement.

2. Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

$$\left[\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{II.14})$$

La fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné.

Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(\vec{r})]$.

II.2.4.2. Les équations de Kohn-Sham

La théorie de Kohn-Sham [7] est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Le système réel constitué d'électrons en interaction est remplacé par un ensemble de particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif. Toutes les interactions à N corps étant contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.15})$$

Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.16})$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons), V_{xc} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation et V_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres.

Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}), i = 1, \dots, N \quad (\text{II.17})$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial V_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.18})$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (II.17), appelés équations de Kohn-Sham. La somme des trois termes $V_H + V_{xc} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de r . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

II.2.5. La fonctionnelle d'échange-corrélation

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Trois catégories d'effets résultent des interactions entre les électrons :

1. L'effet d'échange, encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron.

L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde Ψ .

2. La corrélation de coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $1/|r - r'|$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

3. Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de « self-interaction », qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

L'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

a. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) repose sur l'hypothèse que la densité électronique varie lentement dans l'espace et par conséquent les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

La fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est ainsi remplacée par celui d'un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.19})$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz uniforme d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$.

La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être divisée en un terme relatif à l'échange et un terme relatif à la corrélation.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.20})$$

$$\text{Avec } E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3}$$

d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac [8].

Les calculs Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [9] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises du $E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$. Ces valeurs ont été ensuite interpolées par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [10] et par Perdew et Zunger [11] pour aboutir à une forme analytique de $E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$.

Rappelons que la LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semi-conducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes f ou d étroites), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants de Mott-Hubbard ou isolants à transfert de charge sont prédits métalliques.

b. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximations) [12-13] apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité $\rho(\vec{r})$ alors que dans l'approximation GGA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale $\rho(\vec{r})$ et de son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\rho(\vec{r}) \quad (\text{II.21})$$

$f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient.

Il existe plusieurs versions de la GGA les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91) [14-15] et Perdew, Burke et Ernzerhof [16].

Dans de nombreux cas, l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules de compressibilité. Toutefois, les largeurs de bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs restent beaucoup trop faibles. Les systèmes à fortes corrélations (bandes d ou f étroites) sont mal décrits.

c. Les approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin

Pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin: ρ^σ est différente de $\rho^{-\sigma}$ qui représentent respectivement les densités électroniques de spin majoritaire et minoritaire. L'énergie d'échange et de corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.22})$$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho^\sigma(\vec{r}), \rho^{-\sigma}(\vec{r}), \nabla\rho^\sigma(\vec{r}), \nabla\rho^{-\sigma}(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.23})$$

d. Les approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction de Hubbard (LDA+U et GGA+U)

Pour les systèmes à orbitales d ou f fortement localisées, la répulsion coulombienne effective intra-site entre électrons localisés, représentée par U , terme d'Hubbard, est forte devant la largeur de bande. La méthode LDA est alors insuffisante et les corrélations intra-atomiques doivent être prises en compte. Les isolants de Mott-Hubbard tels que les composés de métaux de transition de la fin de la série $3d$, de terres rares, ou d'actinides sont en effet obtenus métalliques en LDA.

Cette description erronée des systèmes à forte corrélation vient du fait que dans la méthode LDA, la densité de charge est définie par une occupation moyennée sur toutes les orbitales de même nombre quantique orbital l . Le potentiel effectif mono-électronique qui est une fonctionnelle de la densité de charge, est donc identique pour toutes les orbitales ayant la même valeur de l . Ceci viole la deuxième règle de Hund associée à la polarisation orbitale et responsable des moments locaux.

Les fortes interactions coulombiennes intra-site écrantées entre électrons d ont été introduites selon l'approche désignée sous le nom de méthode DFT+U qui combine la méthode DFT (LSDA ou GGA avec polarisation du spin) avec un Hamiltonien de Hubbard, $H_{Hubbard}$ [17-20]. Ainsi, une version simple de DFT+U, proposée par Dudarev *et al.* [19], basée sur un Hamiltonien est de la forme :

$$H_{Hubbard} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} n_{m,\sigma} n_{m',-\sigma} + \frac{(U-1)}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} n_{m,\sigma} n_{m',-\sigma} \quad (\text{II.24})$$

Où $n_{m,\sigma}$ est l'opérateur qui donne le nombre d'électrons occupant une orbitale de nombre quantique magnétique m et de spin σ à un site particulier. U est le paramètre de Hubbard moyenné sphériquement, qui décrit le coût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur un site particulier, $U = E(f^{n+1}) + E(f^{n-1}) - 2E(f^n)$. J représente l'énergie d'échange écrantée. U dépend de l'extension spatiale des fonctions d'onde et de l'écrantage, J est une approximation du paramètre d'échange de Stoner. Les paramètres U et J caractérisent la répulsion coulombienne intra-site.

L'Hamiltonien de Mott-Hubbard contient les contributions de l'énergie déjà comptabilisées par la fonctionnelle DFT. Après soustraction des termes comptés deux fois à l'énergie donnée par la méthode DFT classique, l'énergie de la fonctionnelle DFT+U en polarisation de spin de Dudarev *et al.* [19-20] est obtenue :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{(U-1)}{2} \sum_{m\sigma} (n_{m,\sigma} - n_{m,\sigma}^2) \quad (\text{II.25})$$

Dans cette approche U et J n'interviennent pas séparément mais par leur différence ($U_{eff} = U - J$).

II.2.6. Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour représenter la densité électronique $\rho(r)$, le potentiel $V(r)$ et les orbitales de Kohn-Sham φ_i .

La résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (\text{II.26})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.27})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée (tests de convergence sur l'énergie et/ou les charges). Lorsque la convergence est atteinte, on accède à l'énergie de l'état fondamental du système. L'ensemble de cette procédure est représentée sur la figure (II.1).

On distingue essentiellement trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [21-23], utilisables, par exemple, pour les bandes « d » des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [23,24] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [25] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [26,28] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [29] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « muffin-tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

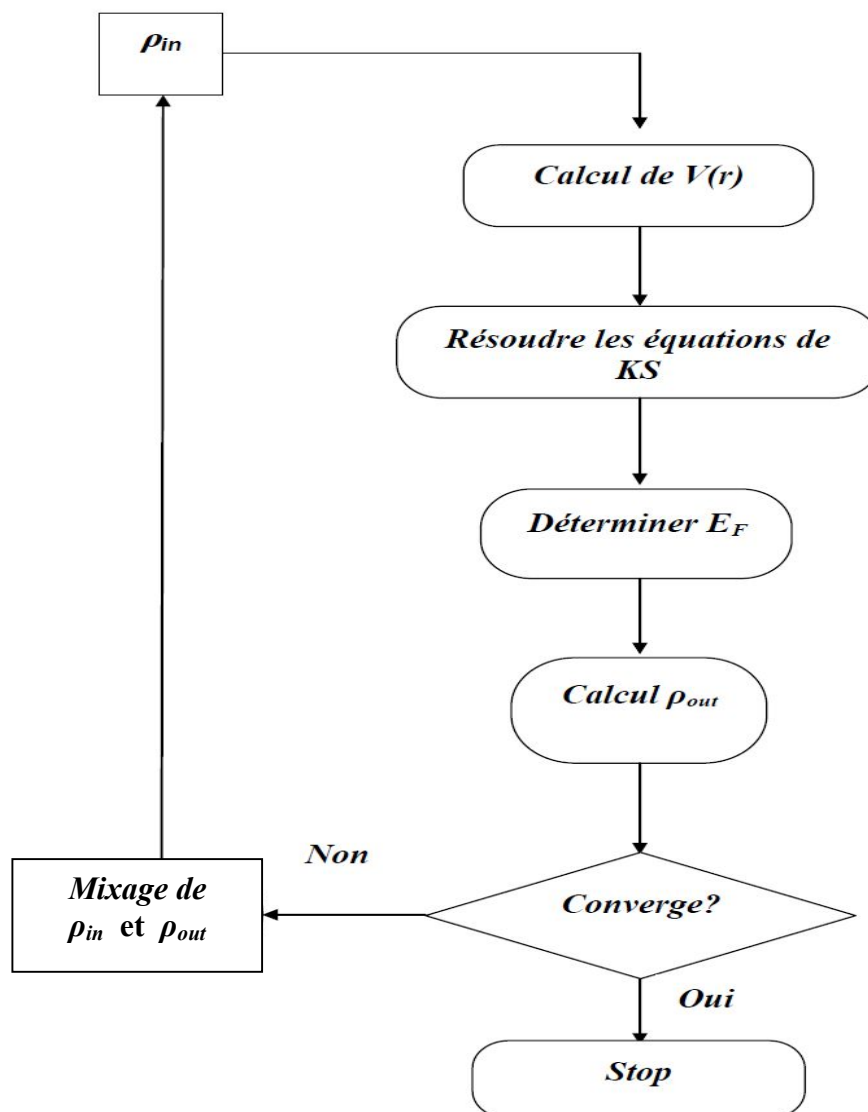


Figure (II.1) : Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.

L'algorithme précédent permet de calculer l'énergie et la densité électronique à l'état fondamental de la configuration atomique avec une géométrie (forme et volume) fixée. Si l'ensemble atomique n'est pas à l'équilibre mécanique, des forces sont exercées sur les atomes. Elles peuvent être calculées à partir du théorème de Hellmann-Feynman [30].

De manière pratique, il suffit de récupérer la valeur des forces sur les atomes à la fin de chaque cycle électronique auto-cohérent et d'utiliser des algorithmes de gradients conjugués, ou de Verlet pour minimiser l'énergie et déterminer la géométrie optimale ou encore effectuer des calculs de dynamique moléculaire.

II.3. La Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)

La méthode *LAPW* (*Linearized Augmented Plane Wave*), développée par Anderson [29], correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [31,32]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

II.3.1. La méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

Slater expose la méthode *APW* (*Augmented Plane Wave*) dans son article [24]. Il introduisait en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham.

Dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- Des sphères (*MT*) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_α .

- Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « *Muffin-Tin* » (*MT*) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère *MT* de rayon R_α . Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère *MT* et ondes planes dans la région interstitielle (Figure (II.2)).

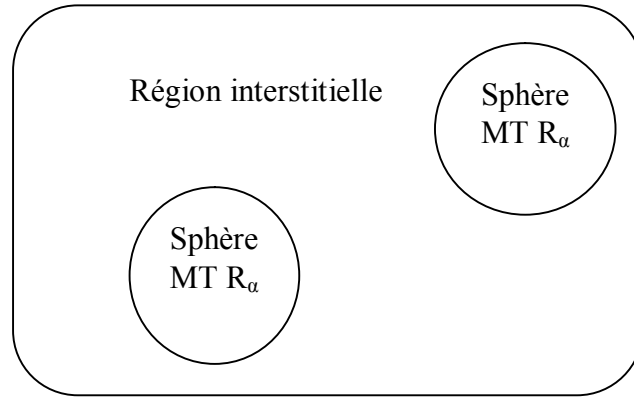


Figure (II.2) : Représentation du potentiel « Muffin-Tin » (MT).

Ainsi la fonction d'onde $\Phi(r)$ est de la forme :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.28})$$

où R_α est le rayon de la sphère MT , Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} : les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.29})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.29) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [29] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = u_2 \frac{d^2 U_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 U_2}{dr^2} \quad (\text{II.30})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.30) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.31})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients vibrationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.26). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [33] et par Andersen [29]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie \dot{U}_l , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.3.2. Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $U_l'(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l'(r) = rU_l(r) \quad (\text{III.32})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et $U_l'(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.33})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondant à la fonction \dot{U}_l sont de la même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée et de l'énergie E .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (\text{II.34})$$

Où $0((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions

LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée U_l' sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kübler [34] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N - 1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N = 2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [35] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de *cut-off* des ondes planes.

II.3.3. Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW

On peut les résumer en quelques points :

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes (au K-point donné) sont obtenues avec précision grâce à une seule diagonalisation. Alors que dans l'APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le problème d'asymptote (à la frontière de la sphère) ne se pose pas dans LAPW car suite à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale (la continuité) assure le non découplage des ondes planes et les orbitales locales ;
- Les fonctions de base de LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variationnelle au contraire de l'APW où le paramètre d'énergie est pris fixe au lieu d'être variationnel.

- Dans la méthode LAPW, le temps de calcul est considérablement réduit et la convergence rapidement atteinte.

II.3.4. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

II.3.5. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [29]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [36,37] et les métaux de transition [38]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.3.5.1. La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [39] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions:

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{l,1}) + C_{lm}U_l(r, E_{l,2})]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.35})$$

où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.3.5.2. La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [40] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très

faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.36})$$

- Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.37})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [41].

II.3.6. Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves* : FP-LAPW) [42] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \\ \sum_k V_k e^{ikr} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.38})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.39})$$

II.4. Le code WIEN2k

Historiquement, WIEN2k a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwartz [43] de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, WIEN2k. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure (II.3).

Une application réussie la méthode FP-LAPW est le programme Wien. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [44, 45], les systèmes supraconducteurs à haute température [46], les minéraux [47], les surfaces des métaux de transition [48], les oxydes non ferromagnétiques [49].

WIEN2k [50] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle.

La procédure de calcul passe par trois étapes [51]:

II.4.a. L'initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin,...etc. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

NN: C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART: Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales. Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

SYMMETRY: Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

II.4.b. Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent)

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

LAPW0: il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

LAPW1: il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2: il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE: il calcule les états et les densités de cœur.

MIXER : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

II.4.c. Détermination des propriétés

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques, ... etc.) sont alors déterminées à l'aide des programmes suivants:

OPTIMISE : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

TETRA : calcule la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

XSPEC : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

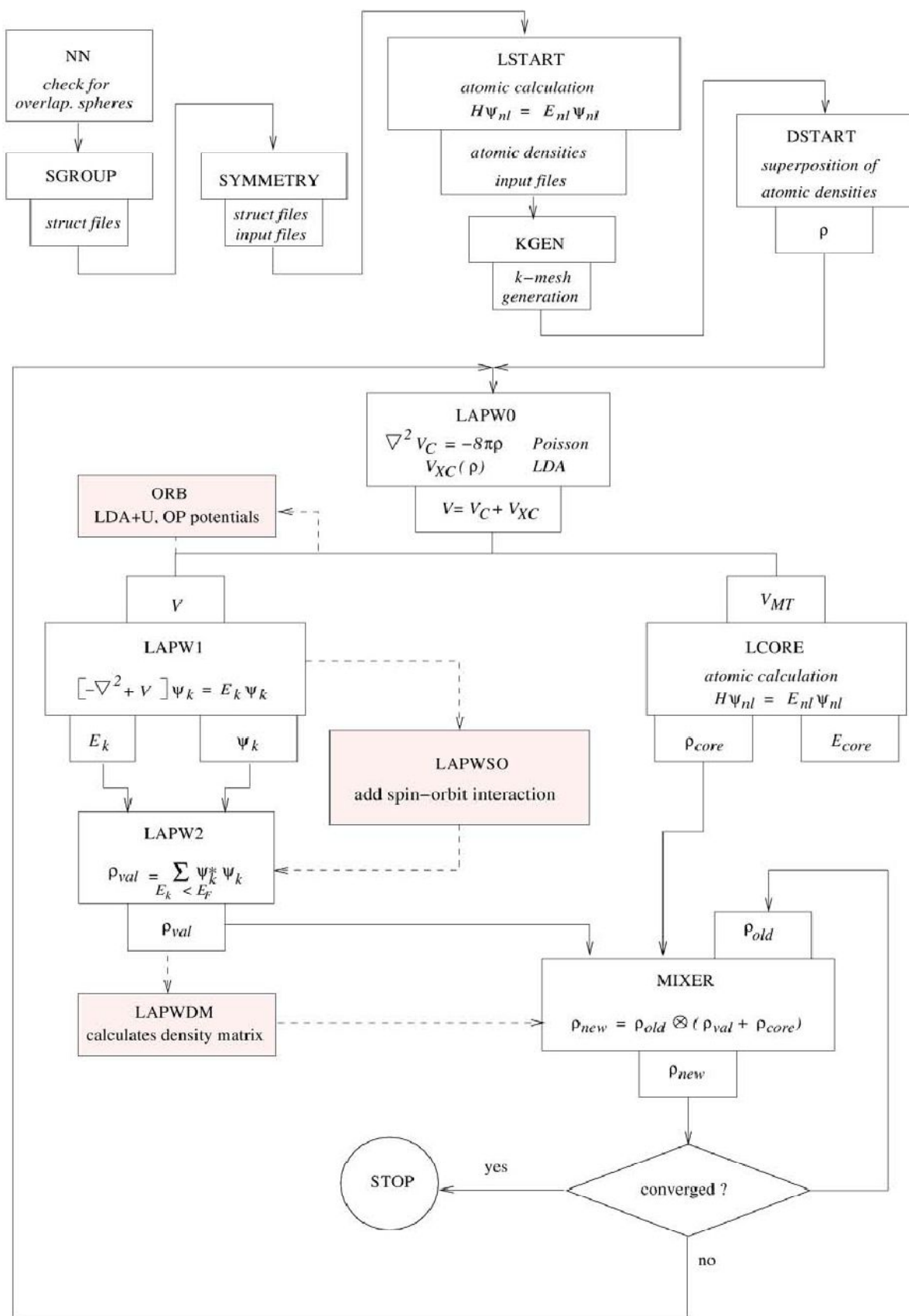
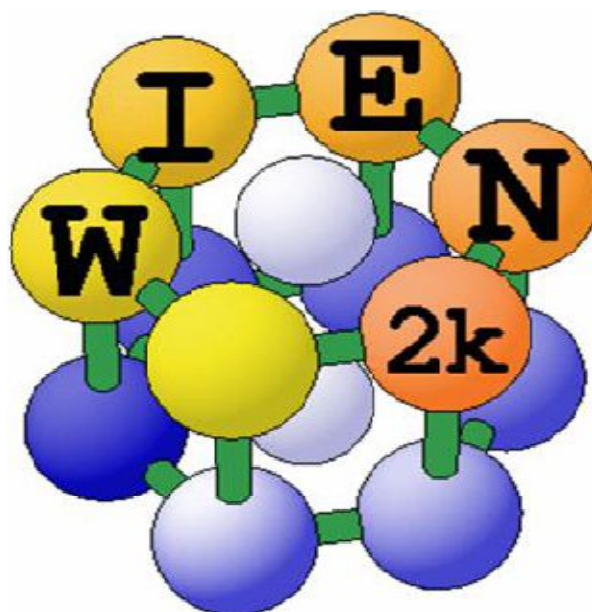


Figure (II.3) : Structure du code WIEN2k.

II.5. Conclusion

Ce chapitre présente les principaux fondements de la DFT et les différentes approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation. La DFT utilise les équations de la mécanique quantique pour développer un modèle auto-cohérent de résolution de l'équation de Schrödinger à l'état fondamental. Dans cette étude, les calculs DFT ont été réalisés à l'aide d'une approche de type FP-LAPW. Ses fondements et ses différents exemples ont été décrits. Enfin, le code WIEN2k qui est capable de calculer certaines propriétés physiques d'un système atomique fini a été présenté.

Dans le chapitre trois, nous présentons l'application de l'ensemble des concepts de la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2k dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) au calcul des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des composés d'Heusler ternaires Cu_2MnZ ($Z = \text{Si, Al, Ge, Ga, Sn, Sb et In}$) et quaternaires $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875, 1$).



<http://susi.theochem.tuwien.ac.at/>

Bibliographie

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, « Zur Quantentheorie der Molekeln », *Ann. Phys.*, **87** (1927) 457-484.
- [2] V. Fock, *Z. Phys.*, **61** (1930) 126.
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, « Inhomogeneous electron gas », *Phys. Rev.*, **136** (1964) B864-B871.
- [4] D.R. Hartree, « The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field : parts I, II, III », *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24** (1928), 89, 111-426.
- [5] L.H. Thomas, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, **26** (1930) 376.
- [6] E. Fermi, *Z. Phys.*, **48** (1928) 73.
- [7] W. Kohn, L.J. Sham, « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects », *Phys. Rev.*, **140** (1965) A1133-A1138.
- [8] P.M.A. Dirac, « Quantum Mechanics of Many-Electron Systems », *Proc. Roy. Soc (Londres)*, **123** (1929) 714-733.
- [9] D.M. Ceperly, B. J. Alder, “Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method”, *Phys. Rev. Lett.*, **45** (1980) 566-569.
- [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) 1200-1211.
- [11] J.P. Perdew, A. Zunger, « Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems », *Phys. Rev. B.*, **23** (1981) 5048-5079.
- [12] J.P. Perdew, P. John, « Accurate density functional for the energy: real-space cut-off of the gradient expansion for the exchange hole », *Phys. Rev. Lett.*, **55** (1985) 1665–1668.
- [13] J.P. Perdew, « Generalized gradient approximations for exchange and correlation-A look backward and forward », *Physica B.*, **172** (1991) 1-6.
- [14] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pedreson, D.J. Singh, C. Fiolhais, « Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation », *Phys. Rev. B.*, **46** (1992) 6671-6687.
- [15] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B.*, **45** (1992) 13244.
- [16] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, « Generalized Gradient Approximation Made Simple », *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996) 3865-3868.
- [17] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, « Band theory and Mott insulators : Hubbard

- U instead of Stoner I », *Phys. Rev. B.*, **44** (3) (1991) 943-954.
- [18] A.I. Liechtenstein, V.I. Anisimov, J. Zaanen, "Density-functional theory and strong interactions: orbital ordering in Mott-Hubbard insulators", *Phys. Rev. B.*, **52** (1995) 5467- 5470.
- [19] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, « Electron energy loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An LSDA+U study », *Phys. Rev. B.*, **57** (1998) 1505-1509.
- [20] S.L. Dudarev, A.I. Liechtenstein, M.R. Castell, G.A.D. Briggs, A.P. Sutton, « Surface states on NiO (100) and the origin of the contrast reversal in atomically resolved scanning tunneling microscope images », *Phys. Rev. B.*, **56** (1997) 4900-4908.
- [21] F. Bloch, *Z. Phys.*, **52** (1928) 555.
- [22] N.F. Mott, H. Jones, "The Theory of Metals and Alloys", Oxford University press, London 1936.
- [23] J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [24] C. Herring, *Phys. Rev.*, **57** (1940) 1169.
- [25] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, **51** (1937) 846.
- [26] J. Koringa, *Physical.*, **13** (1947) 392.
- [27] W. Kohn, N. Rostoker, *Phys. Rev.*, **94** (1954) 1111.
- [28] F.S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.*, **124** (1961) 1786.
- [29] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B.*, **12** (1975) 3060.
- [30] R.P. Feynman, « Forces in molecules », *Phys. Rev.*, **56** (1939) 340-343.
- [31] D.J. Singh, H. Krakauer, *Phys. Rev. B.*, **43** (1991) 1441.
- [32] E. Sjösted, L. Nordström and D.J. Singh, *Solid State Commun.*, **114** (2000) 15.
- [33] D.D. Koelling, G.O. Arbman, *J. Phys. F.*, **5** (1975) 2041.
- [34] T. Takeda, J. Kübler, *J. Phys. F.*, **5** (1979) 661.
- [35] D. Singh, *Phys. Rev. B.*, **43** (1991) 6388.
- [36] D.J. Singh, *Phys. Rev. B.*, **44** (1991) 7451.
- [37] S. Goedecker, K. Maschke, *Phys. Rev. B.*, **42** (1990) 8858.
- [38] D.J. Singh, H. Krakauer, *Phys. Rev. B.*, **43** (1991) 1441.
- [39] D.J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B.*, **46** (1992) 5849.
- [40] E. Sjösted, L. Nordström and D.J. Singh, *Solid State Commun.*, **114** (2000) 15.
- [41] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, *Phys. Rev. B.*, **64** (2001) 195134.

-
- [42] D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.*, **212** (1979) 662.
- [43] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, "WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology", Vienna, Austria (2008).
- [44] W.A. Harrison, *Phys. Rev. B.*, **10** (1974) 767.
- [45] W.A. Harrison, S. Ciraci, *Phys. Rev. B.*, **10** (1974) 1516.
- [46] S.P. Kowalsczyk, L. Ley, F.R. Mc Feely, D.A. Shirley, *J. Chem.*, **61** (1974) 2850.
- [47] D.R. Penn, *Phys. Rev.*, **128** (1962) 2093.
- [48] P.J. Stiles, *Sol. Stat. Com.*, **11** (1972) 1063.
- [49] D. Shifert, *Phys. Rev. B.*, **10** (1974) 3316.
- [50] X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgel, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, **81** (1998) 1038.
- [51] YAHIAOUI Samiha, « Contribution à l'Etude Ab-initio des Propriétés Structurales, Magnétiques et Electroniques des Terres Rares lourdes à base d'Azote ». Thèse de Doctorat, Université Abou Bakr Belkaïd – Tlemcen, Algérie. 2013.

Chapitre III:

Résultats et

Discussions

III.1. Introduction

Le travail réalisé dans le cadre de cette thèse est l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques d'une classe d'alliages appelés les alliages Heusler, cela en se basant sur la méthode du premier principe.

Récemment, les alliages à plusieurs composants ont suscité beaucoup d'attention en raison de leurs utilisations comme substrats, couches de revêtement, éléments actifs dans les dispositifs optoélectroniques des appareils photoniques à haute vitesse, et pour d'autres applications. Les caractéristiques de fonctionnement des dispositifs dépendent des propriétés des matériaux constitutifs, ces propriétés peuvent être améliorées par l'utilisation des alliages quaternaires.

III.2. Détails de la procédure de calcul

Avant de développer tous les détails de ce chapitre, nous énonçons d'abord les paramètres utilisés dans la méthode de calcul ab-initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1,2] que nous avons choisi et fixé pour nos calculs.

Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [3], dans le cadre de la DFT, utilisant le code WIEN2k [4]. Pour le traitement du potentiel d'échange et corrélation, l'approximation du gradient généralisé (GGA) telle que développée par Perdew, Burke et Ernzerhof [5] a été utilisée. Le calcul inclut la spin polarisation du fait que les matériaux concernés sont principalement des matériaux magnétiques. Notre choix de la méthode est justifié par le fait qu'elle soit connue pour être très précise et très efficace d'après la majorité absolue des références bibliographiques.

Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques jusqu'à $l_{max} = 10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un paramètre de coupure $R_{MT} * K_{max} = 7$. Le paramètre $R_{MT} * K_{max}$ détermine la taille de la base dans la région interstitielle où R_{MT} est le plus petit rayon muffin-tin et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres. La norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charge

est $G_{max} = (12 \text{ Ryd})^{1/2}$. L'énergie de coupure, qui définit l'énergie de séparation entre les états de cœur et les états de valence, est choisie égale à -6 Ry. L'optimisation structurale consiste à déterminer l'état fondamental, le procédé d'itérations est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge à moins de 0.1 mRy. Pour l'intégration, on utilise une maille de 10000 points-k dans la première zone de Brillouin correspondant à 286 points ($21 \times 21 \times 21$) dans la zone irréductible de Brillouin.

Les valeurs des rayons muffin-tin utilisées dans nos calcul sont de 2.2, 2.0, 2.0, 1.9, 2.0, 2.25, 2.0, 2.4 et 2.5 pour les atomes Cu, Mn, Si, Al, Ge, Ga, Sn, Sb et In respectivement.

Le calcul de l'énergie totale est obtenu à partir d'un calcul d'optimisation de l'équation de Murnaghan afin d'obtenir le paramètre de maille, le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression.

III.3. Les composés ternaires

Notre travail consiste à déterminer les propriétés structurales, élastiques et mécaniques, électroniques et magnétiques des alliages d'Heusler ternaires Cu_2MnZ ($Z = \text{Si, Al, Ge, Ga, Sn, Sb, In}$) et quaternaires $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ pour différentes compositions ($x = 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$), de ce fait une définition de ces matériaux est nécessaire.

III.3.1. Présentation des composés ternaires Cu_2MnZ ($Z = \text{Si, Al, Ge, Ga, Sn, Sb, In}$)

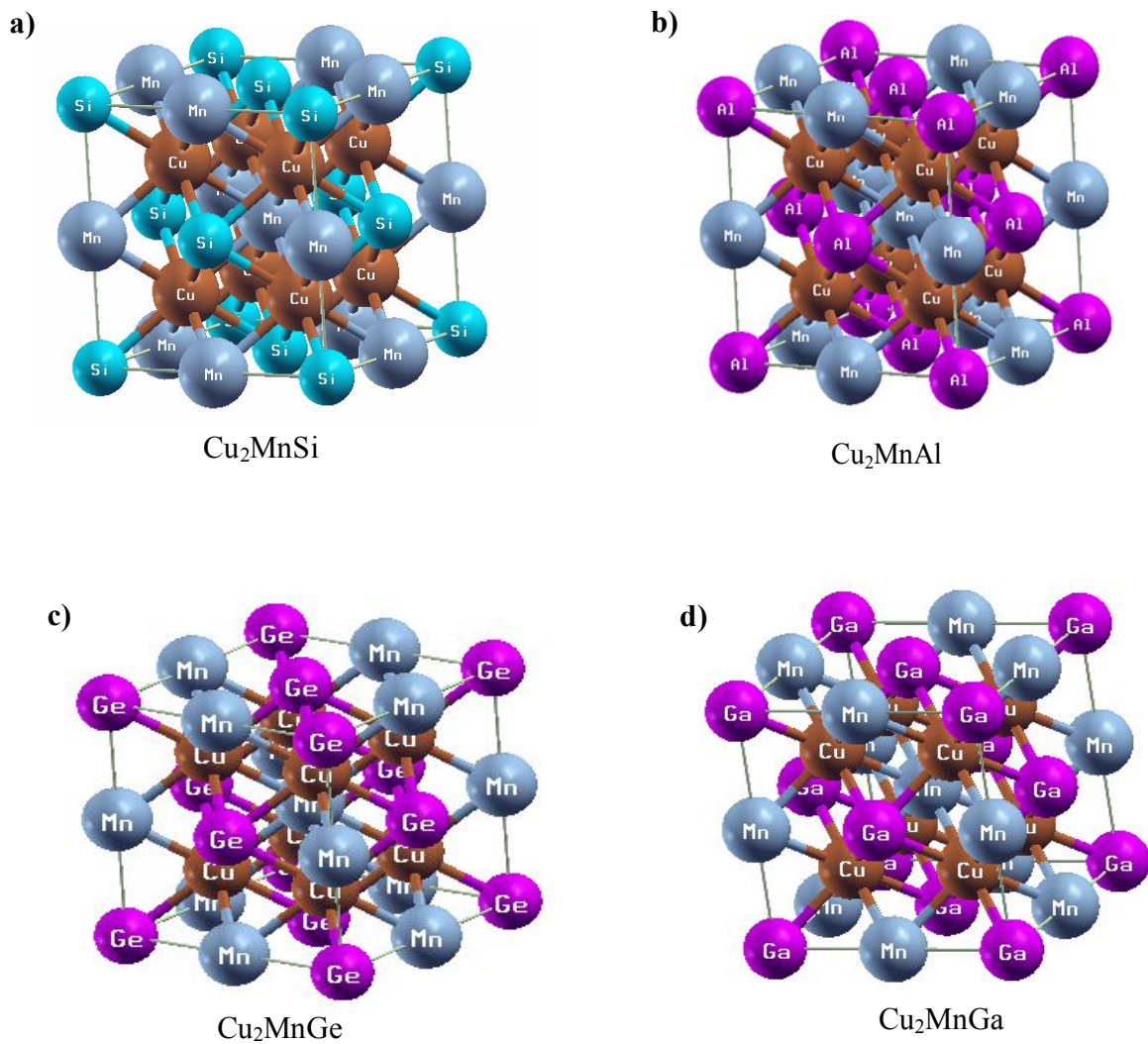
Les composés Cu_2MnZ ($Z = \text{Si, Al, Ge, Ga, Sn, Sb, In}$) sont des alliages ternaires appartiennent à la famille des Heusler (full-Heusler) de formule générale X_2YZ , X et Y sont des métaux de transition et Z un élément de groupe III ou V. Les alliages d'Heusler Cu_2MnZ se cristallisent suivant la structure de type:

AlCu_2Mn (L2_1): Cette structure est définie par un système cubique à faces centrées (cfc) avec un groupe d'espace correspond à Fm3m-225.

Position des atomes:

Cu(atome1): (0.25, 0.25, 0.25), Cu(atome2): (0.75, 0.75, 0.75), Mn: (0.5, 0.5, 0.5) et Al: (0, 0, 0).

Le type de structure abordée dans ce travail est illustré sur la figure (III-1). La construction cristallographique de cette structure cubique a été obtenue en utilisant le module complémentaire de la visualisation des structures xcrysden implémenté dans le code WIEN2k.



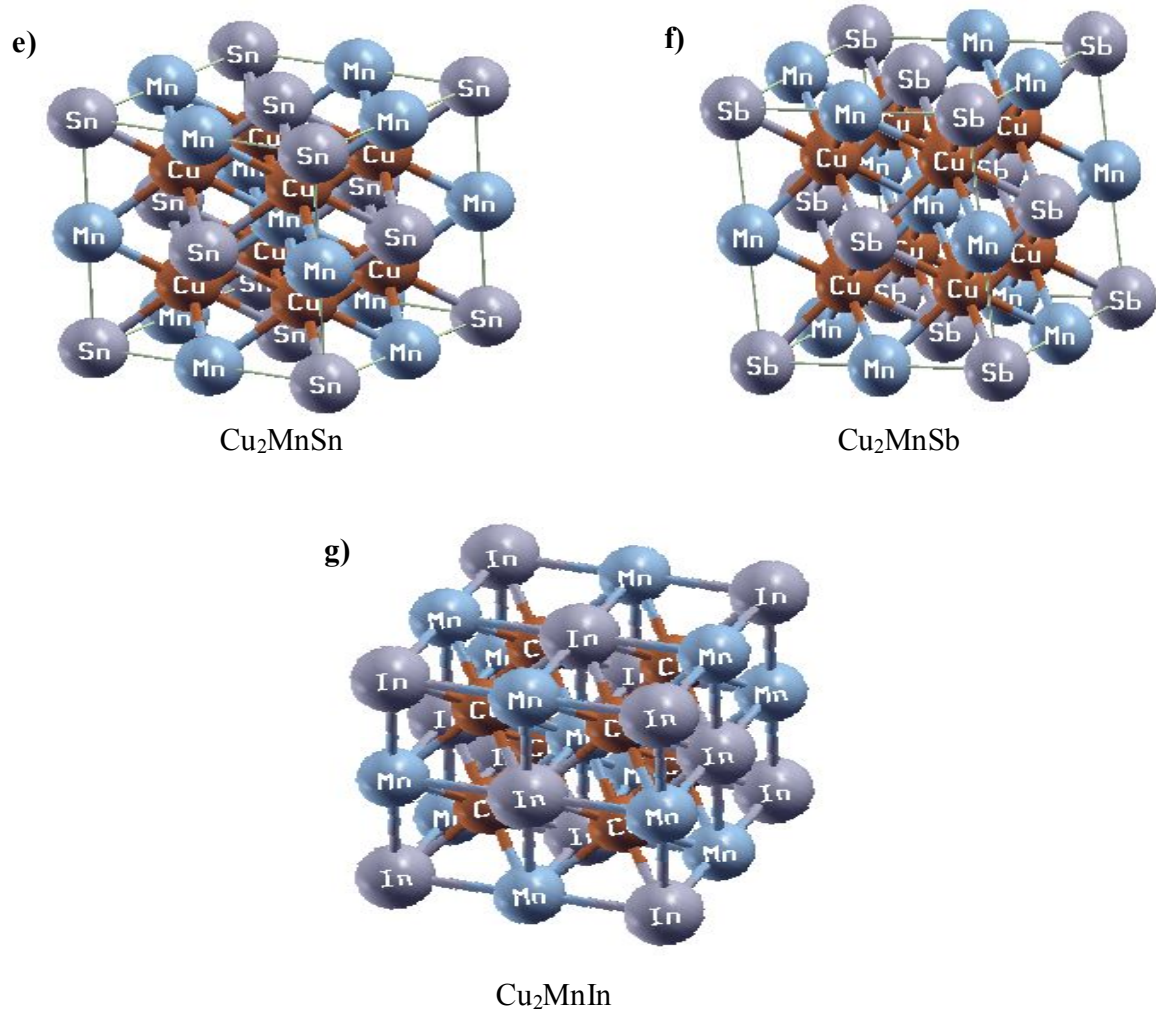


Figure (III.1): Structures cristalline des composés d'Heusler ternaires Cu_2MnZ . a). Cu_2MnSi , b). Cu_2MnAl , c). Cu_2MnGe , d). Cu_2MnGa , e). Cu_2MnSn , f). Cu_2MnSb , g). Cu_2MnIn , obtenues par la visualisation xcrystden implémentée dans le code WIEN2k.

La première étape dans l'étude d'un matériau consiste à déterminer les paramètres d'équilibre afin d'entamer le calcul à partir d'une structure correcte et de pouvoir les comparer aux paramètres issus de l'expérience ou d'un autre modèle. Les données structurales à l'équilibre sont obtenues par ajustement de l'énergie totale en fonction du volume (à la température $T = 0\text{K}$) à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [6] donnée par :

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

Les paramètres, E_0, V_0, B', B sont définis par :

E_0 : L'énergie totale de l'état fondamental d'une structure cristalline donnée,

V_0 : Le volume à l'équilibre,

B' : La dérivée du module de rigidité par rapport à la pression à l'équilibre,

B : Le module de compression qui mesure la rigidité du cristal, c'est à dire l'énergie requise pour produire une déformation du cristal; plus ce module est grand, plus ce cristal est rigide. Il est donné au zéro absolu par la relation (III.2):

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (\text{III.2})$$

où

$$p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (\text{III.3})$$

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.4})$$

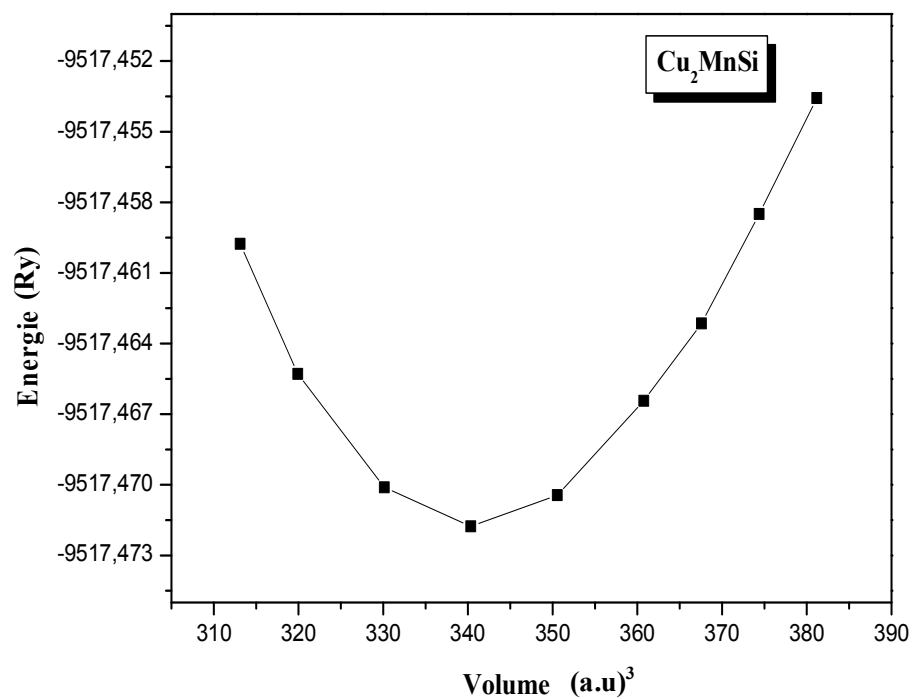
Nous allons détailler dans ce qui suit tous nos résultats obtenus concernant les propriétés structurales des alliages Cu_2MnZ et $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ cristallisant dans la structure Heusler L2_1 .

III.3.2. Propriétés structurales

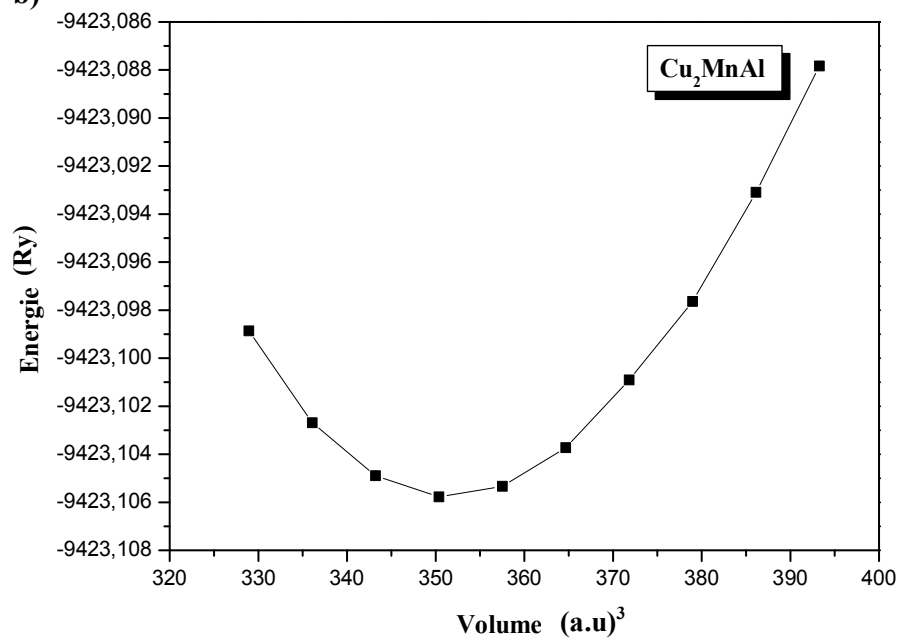
La détermination des propriétés structurales est le premier pas important précédant l'obtention par calcul des propriétés physiques (électroniques, élastiques, ...etc.) d'un matériaux donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique et aura donc un impact relativement important sur la prédiction des autres propriétés. De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon assez précise moyennant certaines approximations telle que celle du gradient généralisée (GGA), paramétrisée par Perdew, Berke et Erenzehof [5].

La procédure commune utilisée pour déterminer la stabilité magnétique et les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à une équation d'état semi-empirique.

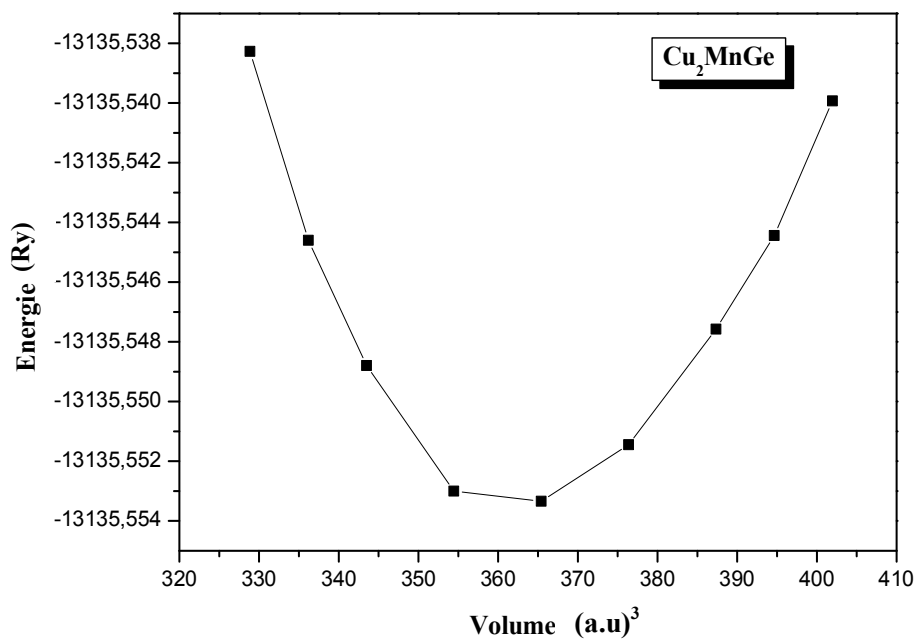
a)



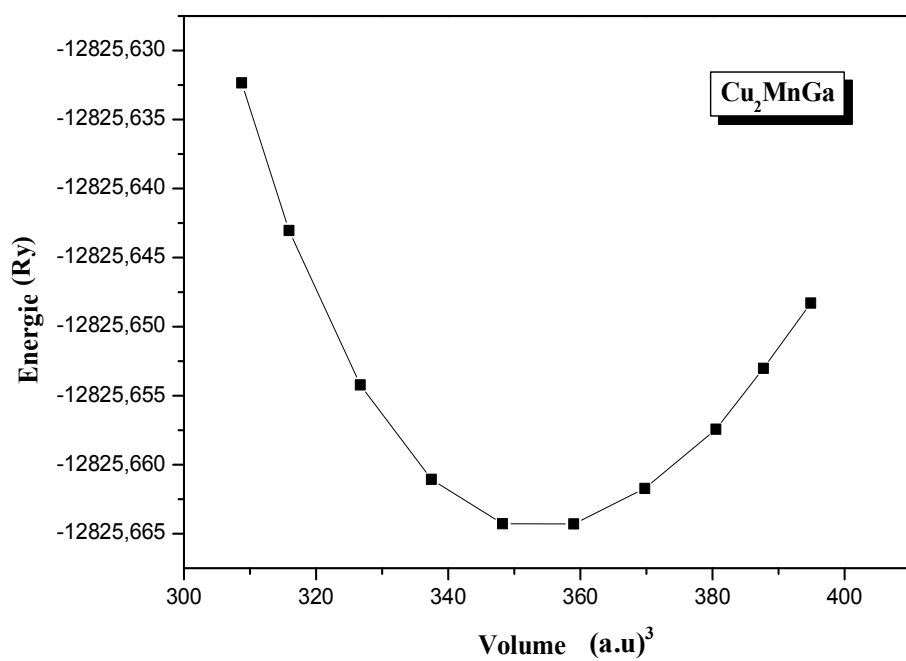
b)

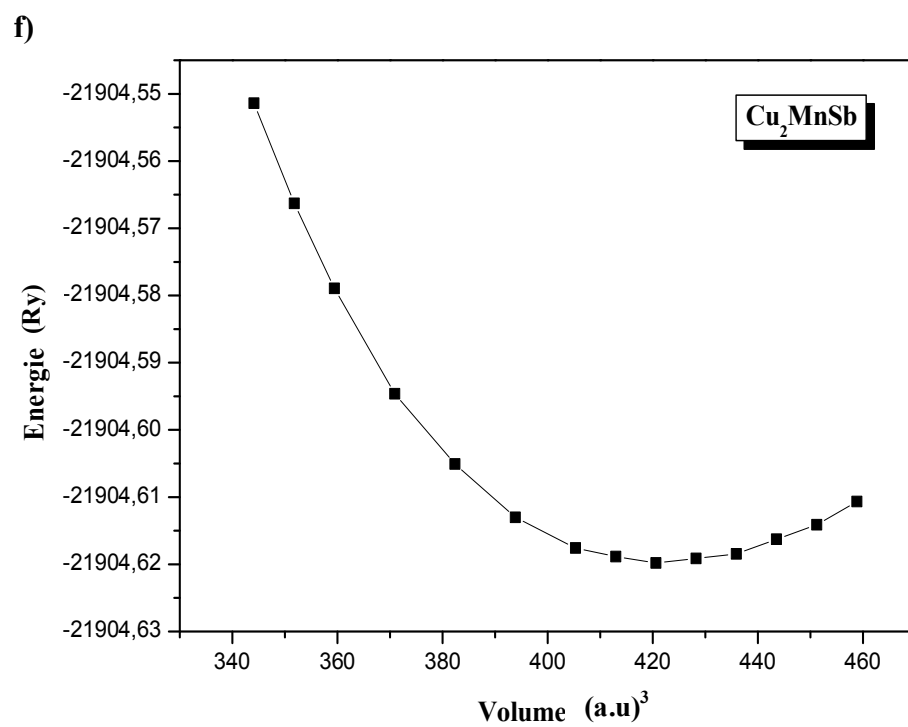
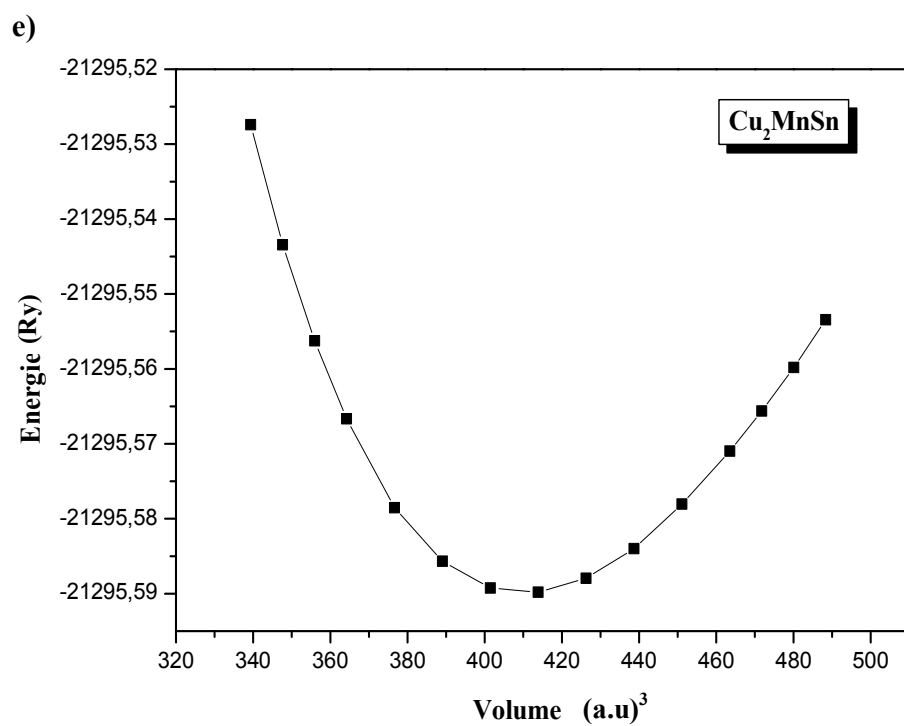


c)



d)





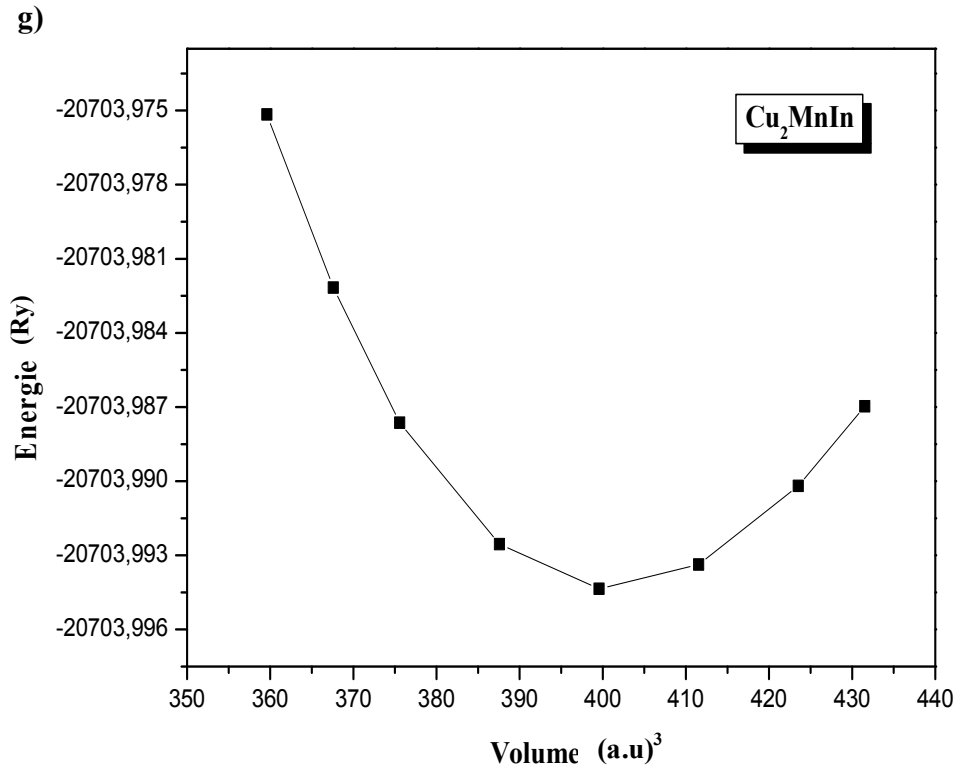


Figure (III.2): Evolution de l'énergie totale du composé Cu_2MnZ en fonction du volume. a). Cu_2MnSi , b). Cu_2MnAl , c). Cu_2MnGe , d). Cu_2MnGa , e). Cu_2MnSn , f). Cu_2MnSb , g). Cu_2MnIn .

Le tableau (III.1) résume les propriétés structurales calculées pour les matériaux Cu_2MnZ ($Z = \text{Si}, \text{Al}, \text{Ge}, \text{Ga}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{In}$) comparées aux données expérimentales et théoriques provenant d'autres travaux utilisant différentes méthodes DFT, ces valeurs expérimentales et théoriques correspondantes sont reportées en vue de juger et d'évaluer la qualité des résultats obtenus.

En confrontant nos valeurs optimisées à celles disponibles dans la littérature, nous remarquons une très bonne concordance.

Composés	a(Å)	B(GPa)	B'	E ₀ (Ry)
Cu₂MnSi	5.8645	136.1373	5.1471	- 9517.471690
	5.8649 [Théo,7]	133.60 [Théo,7]		
Cu₂MnAl	5.9274	126.6896	4.0668	- 9423.105761
	5.957 [8]	115.64 [8]		
	5.962 [Théo,9]	122 [10]		
	5.948 [Exp,11]			
	5.971 [12]			
	5.968 [13]			
	5.9153 [14]			
	5.949 [Exp,15]			
Cu₂MnGe	5.9898	114.8331	5.5366	- 13135.553449
	6.0055 [Théo,7]	114.80 [Théo,7]		
Cu₂MnGa	5.9412	124.5283	4.9904	- 12825.664625
	5.95 [16]	124.12 [16]	5.17 [16]	
	5,956234 [Théo,7]	121.19 [Théo,7]		
	5.9701 [14]			
Cu₂MnSn	6.2432	100.9400	4.8760	- 21295.589815
	6.24 [17]	105.33 [17]		
	6.26 [Théo,18]			
	6.17 [Exp,19]			
	6.168 [13]			
	6.1674 [14]			
	6.173 [Exp,15]			
Cu₂MnSb	6.3004	95.0522	4.4969	- 21904.619707
	6.3138 [Théo,7]	96.50 [Théo,7]		
	6.096 [Exp,15]			
	6.097 [20]			
Cu₂MnIn	6.1957	107.8258	4.1911	- 20703.994345
	6.2021 [Théo, 7]	106.96 [Théo,7]		
	6.206 [13]			
	6.206 [Exp,15]			

Tableau (III.1): Le paramètre de maille (a, Å), le module de compressibilité à l'équilibre (B, GPa) et sa première dérivée par rapport à la pression (B'), l'énergie de l'état fondamental E₀(Ry) pour les composés d'Heusler ternaires Cu₂MnZ (Z = Si, Al, Ge, Ga, Sn, Sb, In).

En effet, pour l'alliage Cu_2MnSi , le paramètre de maille est en excellent accord avec celui des autres calculs du premier principe, particulièrement ceux effectués récemment par Ş. Uğur *et al.* [7], en utilisant la GGA ou la différence est de 0.007% près.

Comparativement aux résultats expérimentaux, en particulier celui de D.P. Oxley *et al.* [15] et R. Topkaya *et al.* [11], le paramètre de maille du composé Cu_2MnAl diffère d'environ 0.36% et 0.35% respectivement. De même, nous constatons une grande concordance avec la valeur théorique récente rapportée par D.P. Rai *et al.* [8] obtenue avec un calcul théorique utilisant FP-LAPW (GGA) à 0.49% près.

Toutefois, pour le Cu_2MnSn , notre méthode a encore une fois bien estimé le paramètre de maille puisque la valeur calculée est plus proche de l'expérience [19] à 1.17% et de 0.05% à celle théorique [17].

Pour les autres composés ternaires, les valeurs des paramètres structuraux obtenues dans le présent travail sont en bon agrément avec les données disponibles dans la littérature, le maximum d'erreurs relatives entre les valeurs du paramètre de réseau obtenues et les autres valeurs théoriques et expérimentales est de 0.26% pour Cu_2MnGe , 0.15% pour Cu_2MnGa , 3.24% pour Cu_2MnSb et 0.16% pour Cu_2MnIn .

D'un autre côté, les valeurs du module de compressibilité obtenues comparées aux résultats de la littérature sont encore en très bon accord. On observe des légères divergences de l'ordre de 1.86%, 3.70%, 0.029%, 0.33%, 4.17%, 1.5%, et 0.8% près, pour les composés Cu_2MnSi , Cu_2MnAl , Cu_2MnGe , Cu_2MnGa , Cu_2MnSn , Cu_2MnSb et Cu_2MnIn respectivement.

Globalement, l'erreur relative dans les sept cas est comprise dans l'intervalle 0.007 % - 3.24 % pour le paramètre de maille, et de 0.029 % - 4.17 % pour le module de compression. Les déviations qui existent peuvent être dues aux différences entre les approximations utilisées.

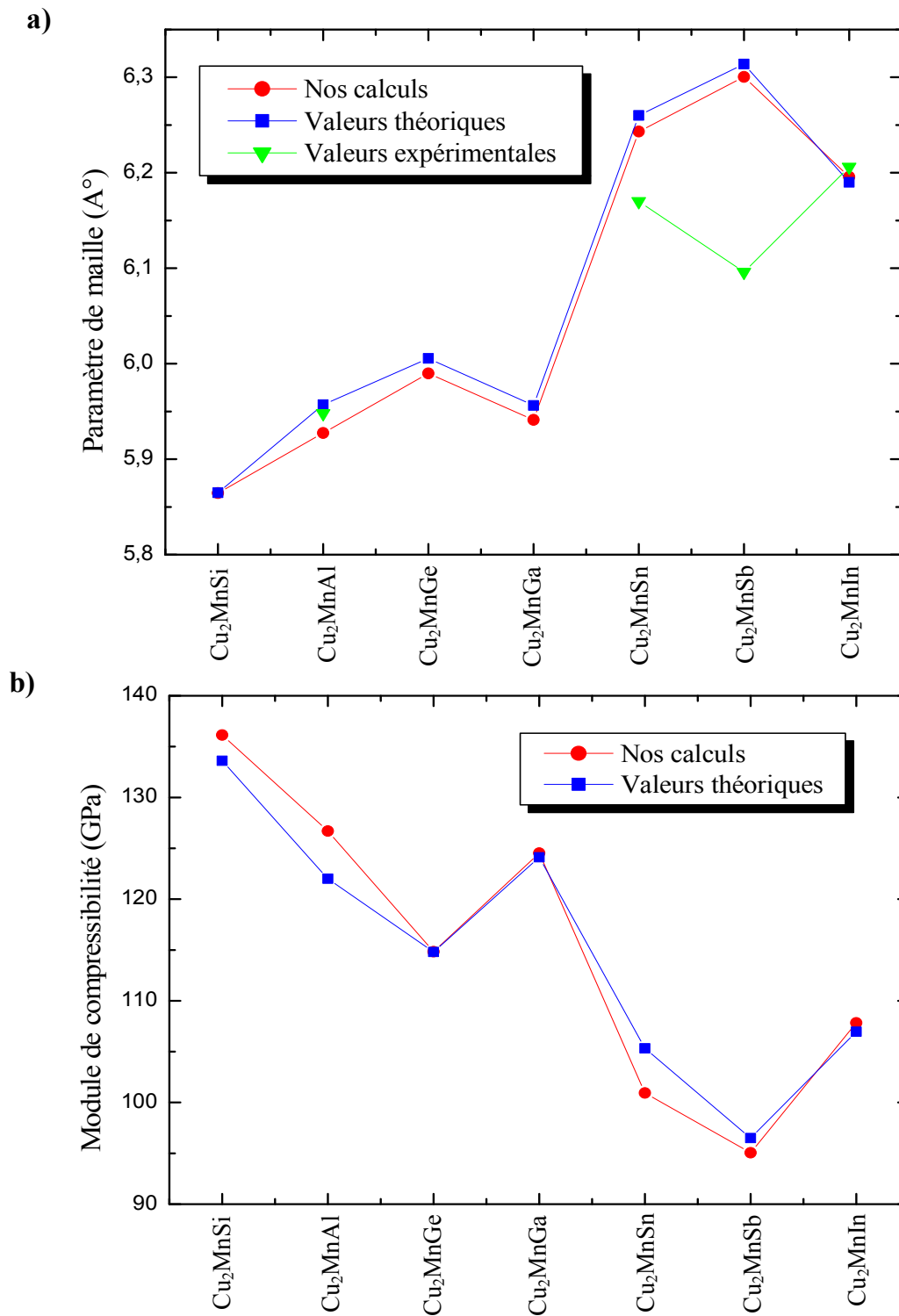


Figure (III.3): a). Le paramètre de maille, b). le module de compressibilité, calculés à l'équilibre pour les composés Cu_2MnZ ($Z = \text{Si}, \text{Al}, \text{Ge}, \text{Ga}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{In}$) ; comparés avec les données expérimentales ainsi qu'à ceux obtenus par d'autres calculs théoriques.

III.3.3. Propriétés élastiques

L'élasticité d'un corps solide est sa réponse sous forme d'une légère déformation quand il est soumis à des contraintes mécaniques externes. Les contraintes sont décrites par des tenseurs qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent.

Les modules d'élasticité relient d'une façon linéaire le tenseur des contraintes à celui des déformations dans le régime où la loi de Hooke s'applique [21-23].

Due à leur grande symétrie, les matériaux à symétrie cubique possèdent seulement trois modules d'élasticité indépendants à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} . Le module de compressibilité B peut être exprimé comme combinaison linéaire de C_{11} et C_{12} . Ces constantes nous permettent de comprendre les propriétés mécaniques du matériau.

Nos calculs des constantes élastiques à partir de l'énergie totale reposent sur la méthode développée par Mehl [24,25], qui consiste à imposer la conservation du volume de l'échantillon sous l'effet de la pression.

Pour calculer la différence des modules d'élasticité, $C_{11} - C_{12}$, on applique un tenseur de contraintes tétraogonales [26,27] qui transforme les vecteurs de réseau \vec{R} et \vec{R}'

$$\vec{R} = \varepsilon \cdot \vec{R}' \quad (\text{III.5})$$

Et le tenseur de contraintes est exprimé en termes du paramètre de la déformation tétraogonale δ par :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2 / (1 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{III.6})$$

Où δ est la contrainte appliquée.

L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V\delta^2 + 0[\delta^4] \quad (\text{III.7})$$

Avec $E(0)$ est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte), V est le volume de la cellule unitaire.

D'après la courbe, on aura la formule suivante :

$$E(\delta) = b\delta^2 + E(0) \quad (\text{III.8})$$

b : c'est la pente.

En comparant les relations (III.7) et (III.8), on obtient l'expression suivante :

$$C_{11} - C_{12} = \frac{b}{V_0} \quad (\text{III.9})$$

Par ailleurs, le module de compression B , (B est appelé aussi module de rigidité à la compression), pour un cristal cubique isotrope, s'écrit en fonction de C_{11} et C_{12} [28] comme suit :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III.10})$$

L'expression du module de compressibilité n'est valable que pour un cristal cubique [29].

Pour le coefficient C_{44} , on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé donné par l'expression suivante :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & \delta/2 & 0 \\ \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(4-\delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{III.11})$$

La forme finale de ce tenseur diagonal est donnée par :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & -\delta/2 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(4-\delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{III.12})$$

L'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44}V\delta^2 + 0[\delta^4] \quad (\text{III.13})$$

Et l'équation :

$$E(\delta) = E(0) + b\delta^2 \quad (\text{III.14})$$

En combinant les équations (III.13) et (III.14), on peut déterminer facilement la constante élastique C_{44} par l'équation suivante :

$$C_{44} = \frac{2b}{V_0} \quad (\text{III.15})$$

Où b indique la pente.

Ainsi, la stabilité mécanique d'un matériau nécessite que les trois constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} obéissent aux conditions de Born suivantes [30,31] :

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

et le module de compression B doit satisfaire le critère :

$$C_{11} > B > C_{12}.$$

Les calculs de C_{ij} et B sont effectués par la méthode FP-LAPW développés suivant la technique introduite dans le code WIEN2k. Les valeurs obtenues ainsi que les résultats expérimentaux et théoriques précédemment développés sont présentés dans le tableau (III.2).

Composés	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B
Cu₂MnSi	133.423	138.671	108.124	137.029
	128.33 [Théo,7]	136.24 [Théo,7]	89.43 [Théo,7]	
Cu₂MnAl	137.867	122.284	108.790	127.645
	137.68 [8]	104.614 [8]	460.41 [8]	115 [8]
	137 [10]	115 [10]	112 [10]	122 [11]
	135.5 [Exp,32]	97.3 [Exp,32]	94 [Exp,32]	
Cu₂MnGe	102.113	118.923	66.024	113.579
	110.64 [Théo,7]	116.88 [Théo,7]	65.72 [Théo,7]	
Cu₂MnGa	130.021	121.144	87.737	124.259
	149.52 [16]	111.43 [16]	108.21 [16]	
Cu₂MnSn	118.654	95.908	65.330	103.319
	102.03 [17]	91.71 [17]	66.81 [17]	
Cu₂MnSb	83.878	108.797	28.611	100.569
	80.38 [Théo,7]	104.56 [Théo,7]	29.27 [Théo,7]	
Cu₂MnIn	121.635	101.562	74.228	108.489
	114.45 [Théo,7]	103.22 [Théo,7]	78.26 [Théo,7]	

Tableau (III.2): Les constantes élastiques C_{ij} (en GPa) et le module de compression B (en GPa), des composés ternaires Cu_2MnZ ($Z = Si, Al, Ge, Ga, Sn, Sb, In$).

Les valeurs des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} des matériaux étudiés Cu_2MnZ , reportées dans le tableau (III.2), nous permettent de donner une information sur la résistance de compression et celle de la déformation le long d'un axe et montrent aussi les forces opérantes dans ces matériaux.

On note que ces composés ont de grandes constantes élastiques, à l'exception de Cu_2MnSb . La grande valeur de C_{11} explique la haute résistance de compression le long de l'axe principal a . La valeur de C_{44} est environ 80.04%, 78.91%, 64.66%, 67.48%, 55.5% et 60.02% celles de C_{11} des

composés Cu_2MnSi , Cu_2MnAl , Cu_2MnGe , Cu_2MnGa , Cu_2MnSn et Cu_2MnIn indiquant leur haute résistance à la déformation comparativement à celle de la compression unidirectionnelle.

Tout d'abord, si nous comparons les valeurs de B calculées à partir de l'ajustement de l'équation d'état EOS (tableau (III.1)) avec celles déterminées à partir des constantes élastiques, on trouve qu'elles s'accordent parfaitement pour les sept matériaux. À titre d'exemple, les écarts relatifs entre les valeurs de B calculées à partir des C_{ij} et celles énumérées à partir des équations d'états $E(V)$ sont de l'ordre de 0.65%, 0.75%, 0.83%, 0.22%, 2.3%, 5.48% et 0.61%, respectivement pour Cu_2MnSi , Cu_2MnAl , Cu_2MnGe , Cu_2MnGa , Cu_2MnSn , Cu_2MnSb et Cu_2MnIn . Cet accord donne une idée au sujet de l'exactitude et de la fiabilité de nos calculs actuels.

A partir du tableau (III.2), nous constatons que l'ensemble des valeurs des constantes élastiques C_{ij} obtenues pour les matériaux Cu_2MnAl , Cu_2MnGa , Cu_2MnSn et Cu_2MnIn vérifient tous les critères traditionnels de la stabilité mécanique, cités précédemment y compris la condition $C_{12} < C_{11}$. Ainsi, la condition $C_{12} < B < C_{11}$ est vérifiée, ce qui reflète la stabilité de nos matériaux dans la structure $L2_1$ contre les déformations élastiques. Par contre, les constantes élastiques des composés Cu_2MnSi , Cu_2MnGe et Cu_2MnSb ne satisfont pas les critères de stabilité, indiquant que ces composés sont mécaniquement instables dans la structure $L2_1$.

Les valeurs des constantes élastiques calculées sont généralement en bon accord avec les résultats expérimentaux, et ceux théoriques obtenus par Ş. Uğur *et al.* [7]. Pour Cu_2MnAl , comparé avec les données expérimentales [32] et théoriques obtenues par D.P. Rai *et al.* [8] et J. Jalilian [10], tous les calculs des constantes élastiques présentés sont raisonnables. Les C_{11} , C_{12} et C_{44} sont différents d'environ 0.63%, 5.96% et 2.87% des valeurs théoriques calculées en utilisant la GGA, et diffèrent de 1.72%, 20.43% et 13.59% par rapport à l'expérience.

Toutefois, pour l'alliage Cu_2MnGa , nos résultats de C_{ij} sont en accord avec les valeurs théoriques récentes rapportées par S. Ghosh *et al.* [16] en utilisant la méthode FP-LAPW-GGA implantée dans le code WIEN2k. Nous avons enregistré une différence de 13.04%, 8.02% et 18.92% sur C_{11} , C_{12} et C_{44} respectivement. De même pour Cu_2MnSn , nos valeurs de C_{ij} sont en accord à

14.01%, 4.37% et 2.21% respectivement près avec les résultats obtenus récemment théoriquement par la méthode FP-LAPW (GGA) par B. Hamri *et al.* [17].

Ainsi, les valeurs de C_{ij} sont en bon accord avec les valeurs théoriques disponibles dans la littérature de Cu_2MnSi (3.82%, 1.75% et 17.29%), Cu_2MnGe (7.71%, 1.78% et 0.46%), Cu_2MnSb (4.17%, 3.89% et 2.25%) et Cu_2MnIn (5.91%, 1.61% et 5.15%).

Via la connaissance des constantes élastiques des solides cristallins cubiques, on peut facilement prédire plusieurs paramètres mécaniques (module de rigidité, module d'Young, coefficient de Poisson, ...etc.), et d'autres paramètres qui dépendent de ces constantes, telles que les vitesses de propagation des ondes élastiques, la température de Debye, et la stabilité mécanique, ...etc.

III.3.4. Propriétés mécaniques

La connaissance des propriétés mécaniques de base du composé intermétallique permet d'estimer et d'évaluer sa stabilité mécanique et de bien cerner son utilité.

Les constantes élastiques sont souvent liées aux d'autres grandeurs telles que le module de cisaillement G et le module d'Young E , le facteur d'anisotropie de Zener A et le coefficient de Poisson ν . Ces paramètres sont obtenus en utilisant les constantes C_{ij} dans le cadre de l'approximation de Voigt, de l'approximation de Reuss et de l'approximation de Hill [33,34]. Ces grandeurs dans les structures cubiques ont été calculées et présentées dans le tableau (III.3) afin d'analyser le comportement mécanique des composés Cu_2MnZ , en utilisant les formules suivantes:

$$\text{Module de cisaillement : } G = \frac{G_R + G_V}{2} \quad (\text{III.16})$$

$$\text{Module de cisaillement de Voigt : } G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (\text{III.17})$$

$$\text{Module de cisaillement de Reuss : } G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{III.18})$$

$$\text{Module d'Young : } E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{III.19})$$

$$\text{Coefficient de Poisson : } \nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{III.20})$$

$$\text{Facteur d'anisotropie de Zener : } A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III.21})$$

$$\text{Micro-dureté: } H = \frac{(1-2\nu)E}{6(1+\nu)} \quad (\text{III.22})$$

$$\text{Paramètre de Kleinman : } \zeta = \frac{C_{11} + 8C_{12}}{7C_{11} + 2C_{12}} \quad (\text{III.23})$$

Composés	$C_{12} - C_{44}$	G_V	G_R	G	B/G	E	ν	H	A	ξ
Cu₂MnSi	30.546	63.824	-6.808	28.508	2.146	165.740	0.298	7.581	-41.201	1.025
Cu₂MnAl	13.494	68.391	17.589	42.990	2.969	174.081	0.272	9.185741	13.962	0.922
Cu₂MnGe	52.899	36.252	-25.971	5.140	22.094	15.192	0.477	-0.62449	-7.855	1.105
Cu₂MnGa	33.407	54.417	10.313	32.365	3.839	89.340	0.380	-0.92341	19.767	0.953
Cu₂MnSn	30.578	52.144	22.544	37.344	2.766	99.987	0.338	0.404805	5.744	0.866
Cu₂MnSb	80.186	12.182	-89.821	-38.819	-0.385	-133.655	0.278	13.72717	-2.296	1.185
Cu₂MnIn	27.334	48.551	20.860	34.705	3.125	94.084	0.355	-0.16637	7.395	0.885

Tableau (III.3): La pression de Cauchy ($C_{12} - C_{44}$) (en GPa), le module de cisaillement G (en GPa), le module d'Young E (en GPa), le coefficient de Poisson ν , la micro-dureté H (en GPa), le facteur d'anisotropie A et le paramètre de Kleinman ξ , sont calculés à partir des constantes élastiques C_{ij} pour les composés ternaires Cu_2MnZ ($Z = \text{Si, Al, Ge, Ga, Sn, Sb, In}$).

Le module de cisaillement G représente la résistance à la déformation plastique, est lié à la flexion des liaisons, dépend de la nature de ces liaisons et diminue en fonction de l'ionocité. Le module de compression B représente la résistance due à la fracture.

Les valeurs du module de cisaillement G sont inférieures à celles de B pour les sept matériaux étudiés, par conséquent on déduit qu'ils sont plus résistifs à la compression volumique qu'au cisaillement.

Afin d'examiner la ductilité (malléabilité) et la fragilité d'un matériau, Pugh [35] pose une relation empirique où le rapport B/G entre les modules de compression et de cisaillement est un indicateur du comportement plastique du matériau. Ainsi, si $B/G > 1.75$, le matériau est ductile (malléable), autrement il se fracture aux tensions beaucoup plus basses, sinon si $B/G < 1.75$, le matériau est fragile (cassable). Nous pouvons constater d'après les valeurs données dans le tableau (III.3), qu'à l'exception du matériau Cu_2MnSb où la valeur de B/G est inférieure à la valeur critique (1.75), tous les autres composés étudiés Cu_2MnZ ($Z = \text{Si, Al, Ge, Ga, Sn, In}$) sont ductiles indiquant leurs plus grandes résistances à la rupture.

Le module d'Young E , qui est défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation lors d'une expérience de traction ou de compression uniaxiale, habituellement utilisé pour fournir une mesure de la rigidité du solide, décroît en valeurs de Cu_2MnAl à Cu_2MnSi à Cu_2MnSn à Cu_2MnIn à Cu_2MnGa à Cu_2MnGe à Cu_2MnSb , indiquant ainsi la diminution de la rigidité de ce système.

Le coefficient de Poisson quantifiant la stabilité d'un matériau, donne une information sur l'expansion latérale et se situe entre deux valeurs extrêmes -1 (le matériau ne change pas sa forme) et 0.5 (son volume demeure inchangé). Le coefficient de Poisson inférieur à 0.25 correspond à la limite des forces centrales dans un matériau [36,37], par conséquent ce composé a une faible expansion latérale, et s'il est supérieur à 0.25, il montre une expansion latérale élevée. Les composés étudiés présentent tous un coefficient nettement supérieur à la valeur critique 0.25, montrant une forte expansion latérale.

En outre, le facteur d'anisotropie de Zener A signifie que l'élasticité est isotrope quand il est aux environs de 1, sinon l'élasticité est anisotrope. Les facteurs d'anisotropie sont différents de 1 pour tous les composés Cu_2MnZ ($Z = \text{Si}, \text{Al}, \text{Ge}, \text{Ga}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{In}$) dans la structure $L2_1$, donc l'élasticité dans ces cas est anisotrope.

Kleinman [38] a défini un paramètre de déformation interne (ξ) qui décrit les positions relatives des cations et des anions dans les altérations de tensions conservant le volume pour lesquelles les positions par symétrie. On connaît qu'une faible valeur de ξ indique qu'il y a une grande résistance contre la courbure ou l'altération angulaire et vice versa [39]. En pratique, ξ est attendu d'être dans la gamme de $0 < \xi < 1$. Ceci montre qu'à l'exception des deux matériaux Cu_2MnSi et Cu_2MnSb , les autres composés ont une grande résistance contre la courbure.

Selon Pettifor [40], la pression de Cauchy $C_{12} - C_{44}$ peut être utilisée pour caractériser le type de liaison. La pression négative de Cauchy correspond à une liaison plus directionnelle, alors que la valeur positive indique une liaison métallique prédominante. D'après le tableau (III.3), les valeurs calculées de la pression de Cauchy sont tous positives indiquant la prédominance métallique, et montrant ainsi le caractère métallique de tous les matériaux étudiés.

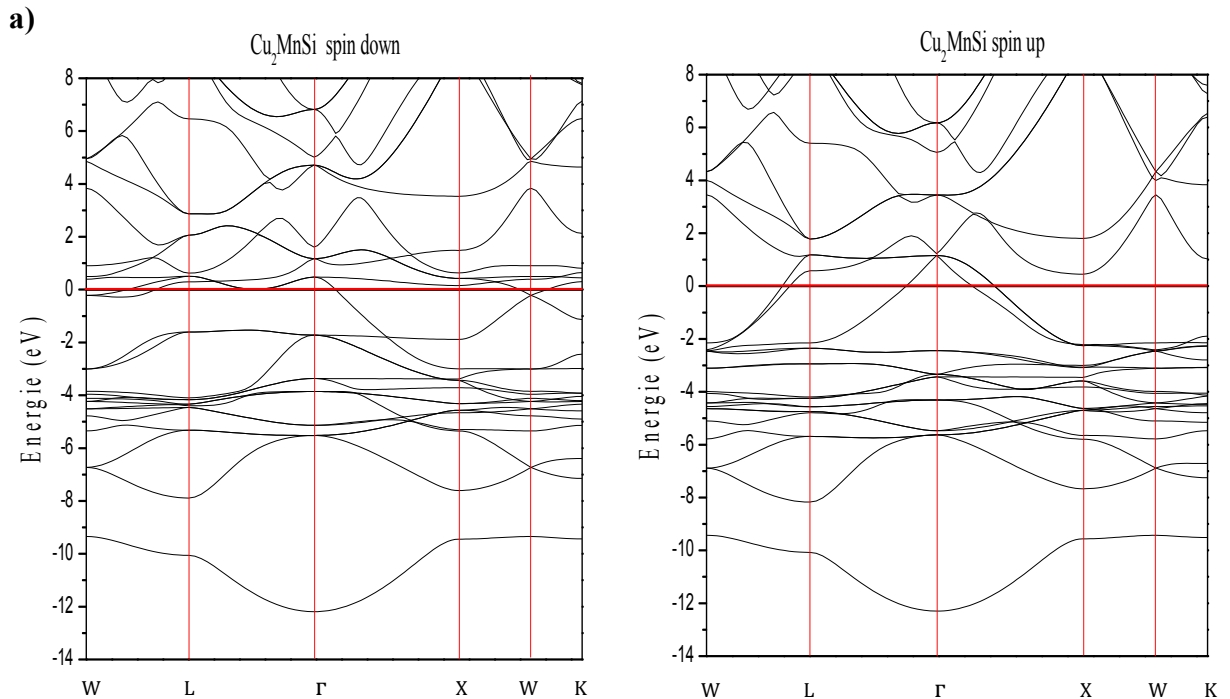
III.3.5. Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charge. Pour les systèmes magnétiques, les calculs dans le cas de spin polarisé sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin haut (spin majoritaire) et à spin bas (spin minoritaire) séparément.

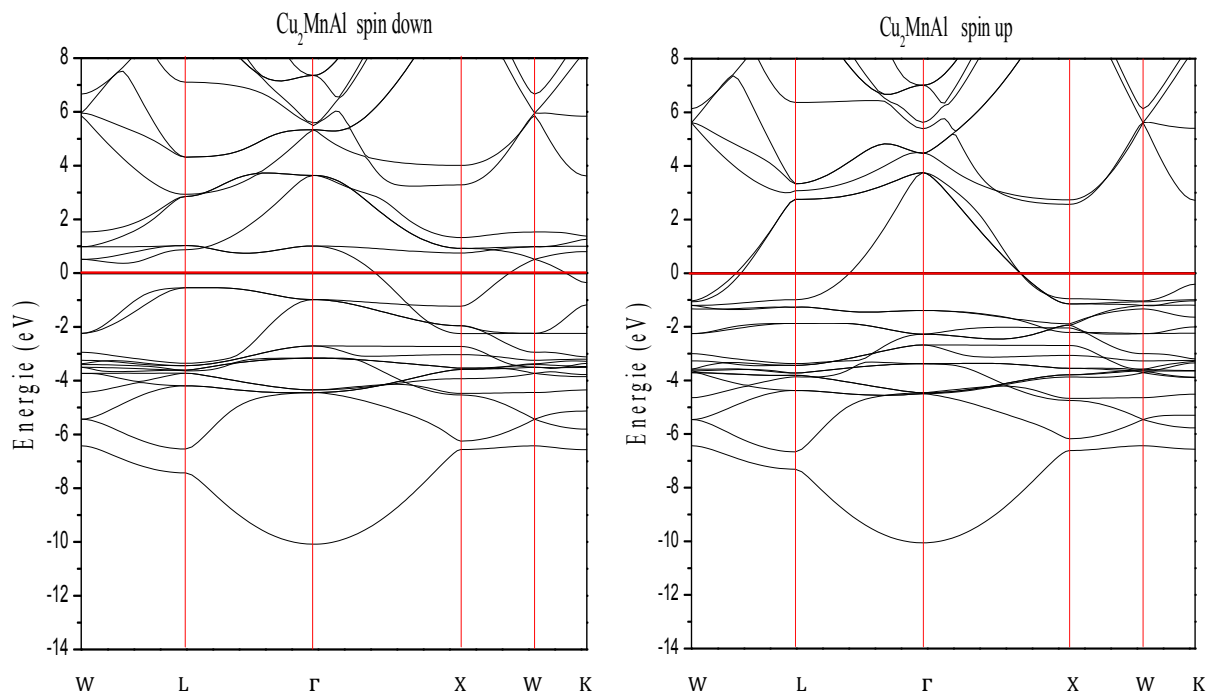
III.3.5.1. Structure de bandes

La connaissance des propriétés de l'état fondamental et de la nature des états électroniques dans la formation de bandes dans différentes phases nous permettent de comprendre le rôle des électrons. Ce dernier peut être révélé par les courbes de dispersion des électrons le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin. Pour cela, le calcul de la structure électronique à spin polarisé basé sur la GGA pour les sept composés ternaires étudiés Cu_2MnZ ($Z = \text{Si, Al, Ge, Ga, Sn, Sb, In}$) dans la structure $L2_1$ est effectué.

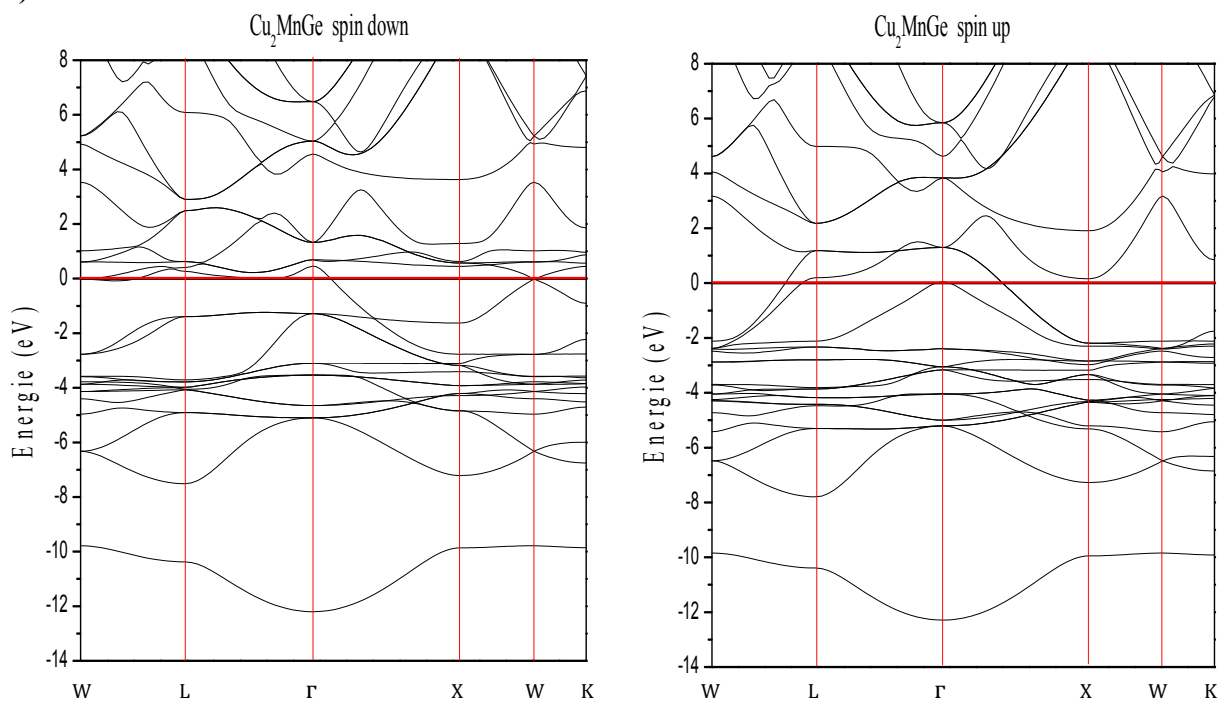
Les figures (III.4. (a-g)) montrent les structures de bandes pour le spin bas (spin down) et le spin haut (spin up) de nos matériaux ternaires. Le niveau de Fermi est situé à une énergie égale à zéro.



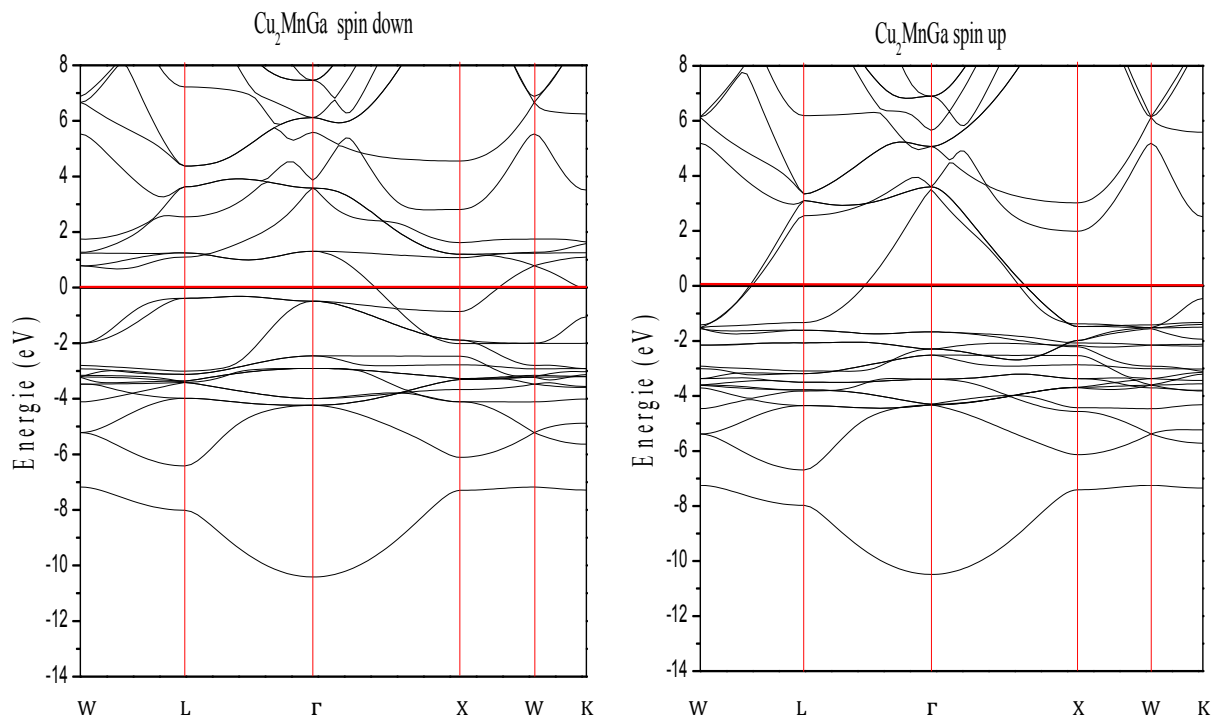
b)



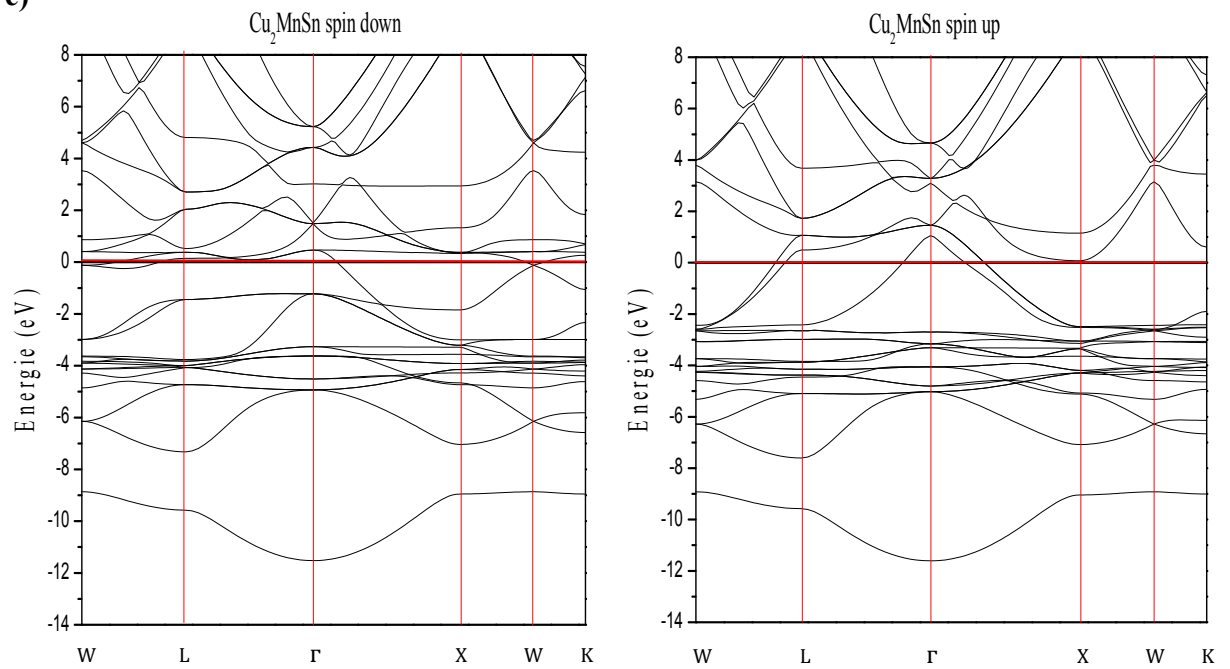
c)



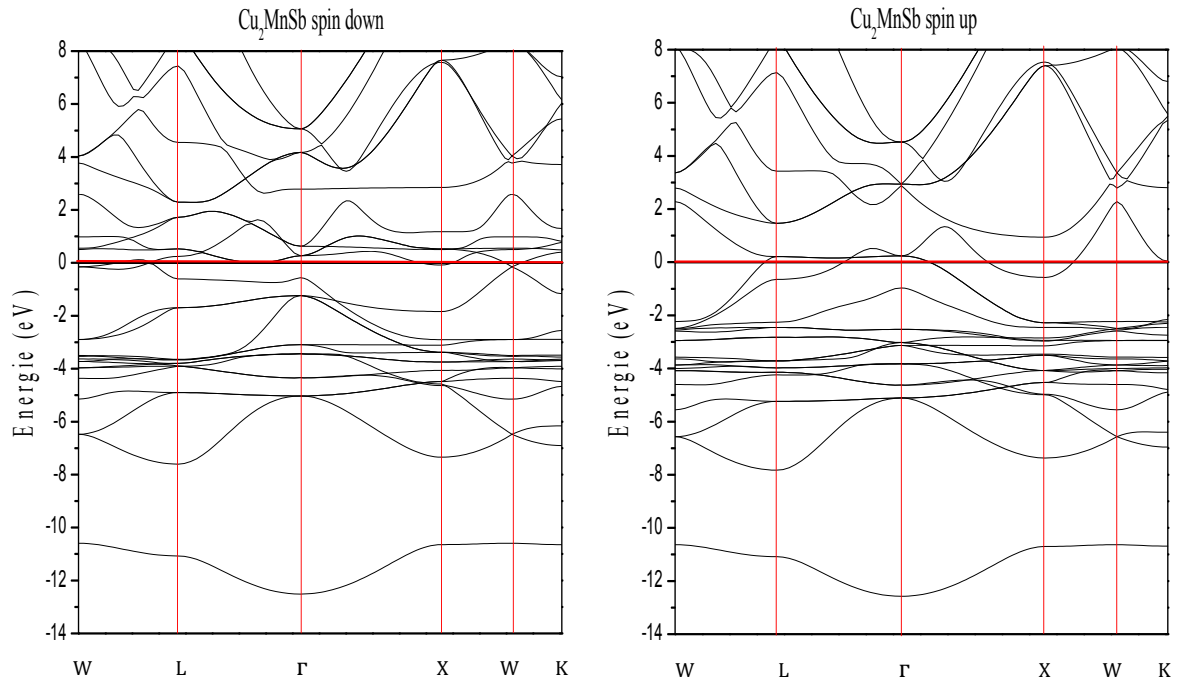
d)



e)



f)



g)

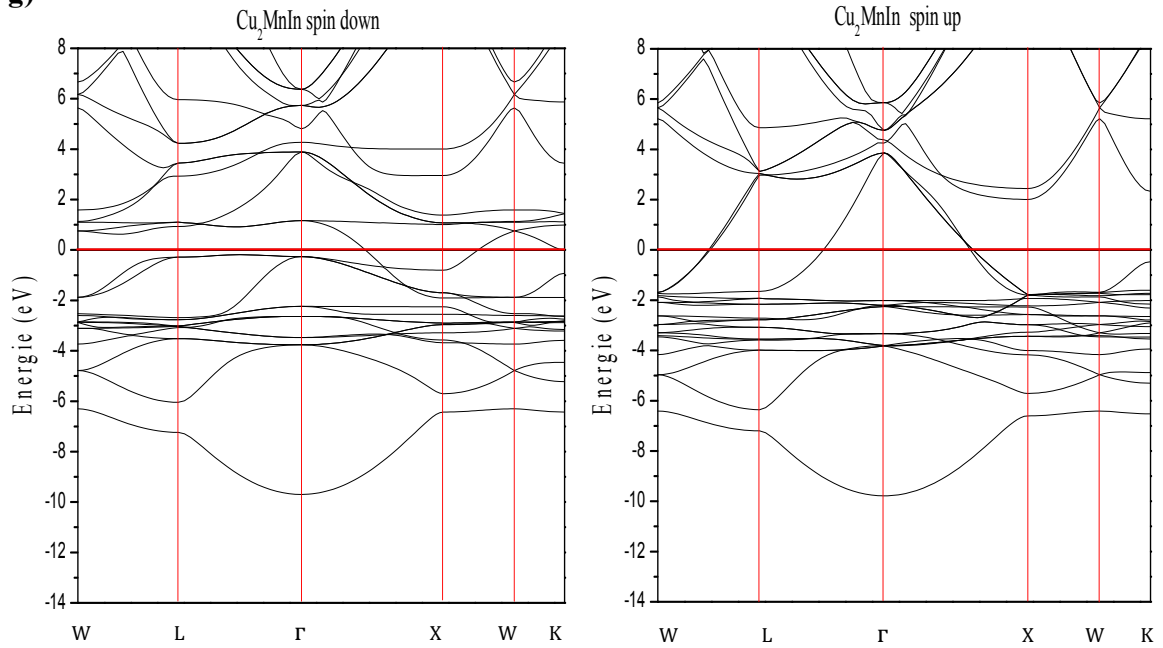


Figure (III.4): Structures de bandes des électrons à spin-down et spin-up des composés ternaires. a). Cu_2MnSi , b). Cu_2MnAl , c). Cu_2MnGe , d). Cu_2MnGa , e). Cu_2MnSn , f). Cu_2MnSb , g). Cu_2MnIn .

D'après les figures (III.4 (a-g)), la topologie des structures de bandes est pratiquement la même pour les sept composés ternaires étudiés.

Comme pour tous les conducteurs, ils se caractérisent par un chevauchement des bandes de valence et de conduction. La remarque la plus importante est la présence d'états électroniques au niveau de Fermi dans la structure de bandes des électrons à spin haut (spin up) et celle des électrons à spin bas (spin down). Ce qui signifie que le système présente un caractère métallique pour les deux orientations de spin.

Nos structures de bandes montrent une dispersion de bandes comparable à celles obtenues précédemment, et par conséquent, notre calcul confirme les résultats rapportés récemment par Ş. Uğur *et al.* [7], D.P. Rai *et al.* [8], S. Ghosh *et al.* [16] et B. Hamri *et al.* [17] avec un calcul FP-LAPW-GGA.

III.3.5.2. Densité d'états (DOS)

La densité d'état (DOS) permet d'avoir accès aux propriétés électroniques et de transport d'un matériau. La densité d'état donne une estimation du nombre de la population des états liants et anti-liants ayant une énergie donnée. Aussi, elle nous permet d'avoir une information sur la conductivité électronique. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s, p, d ou f. On obtient ainsi les densités d'état partielles qui permettent de déterminer la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'état partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative.

L'intérêt de cette étude est de comprendre la variation de la population électronique près du niveau de Fermi (E_F).

Les figures (III.5 (a-g)) représentent les densités d'états totales (TDOS) des matériaux étudiés Cu_2MnSi , Cu_2MnAl , Cu_2MnGe , Cu_2MnGa , Cu_2MnSn , Cu_2MnSb et Cu_2MnIn ainsi que les densités d'états partielles (PDOS) des atomes Cu, Mn, Si, Al, Ge, Ga, Sn, Sb et In qui les constituent. Notons que le niveau d'énergie de Fermi est pris comme origine des énergies situé à 0 eV.

Ces figures montrent clairement l'existence de deux régions distinctes pour tous les matériaux étudiés dans l'état de spin haut et dans l'état de spin bas :

1. Pour Cu_2MnSi : on observe au-dessous du niveau de Fermi, la première région inférieure à -9 eV, cette région est dominée principalement par la contribution des états s des atomes Si. La seconde région est localisée à environ de -7 eV et 3 eV, elle est composée des états 3d des atomes Cu et Mn.

2. Pour Cu_2MnAl : les bandes de valence inférieures à -6 eV sont entièrement formées à partir des états s des atomes Al. Au-dessus de cette région, les bandes de -5.5 eV à 3 eV sont principalement régies par les états 3d des atomes Cu et Mn. Une comparaison avec d'autres études obtenues par D.P. Rai *et al.* [8] et S.E. Kulkova *et al.* [41], nous révèle un assez bon accord avec nos résultats.

3. Pour Cu_2MnGe : les bandes d'énergie dans la gamme inférieure à -9 eV sont les états s-Ge. Autour du niveau de Fermi, les états de la partie supérieure de la bande de valence et de la partie inférieure de la bande de conduction (de -7 à 5 eV) sont les états 3d des atomes Cu et Mn.

4. Pour Cu_2MnGa : on observe au-dessous du niveau de Fermi, la région au-dessous de -7 eV, la densité des états Ga-s est dominante, tandis que la région localisée à environ de -6 et 5 eV, elle est constituée principalement des états 3d du Cu et Mn.

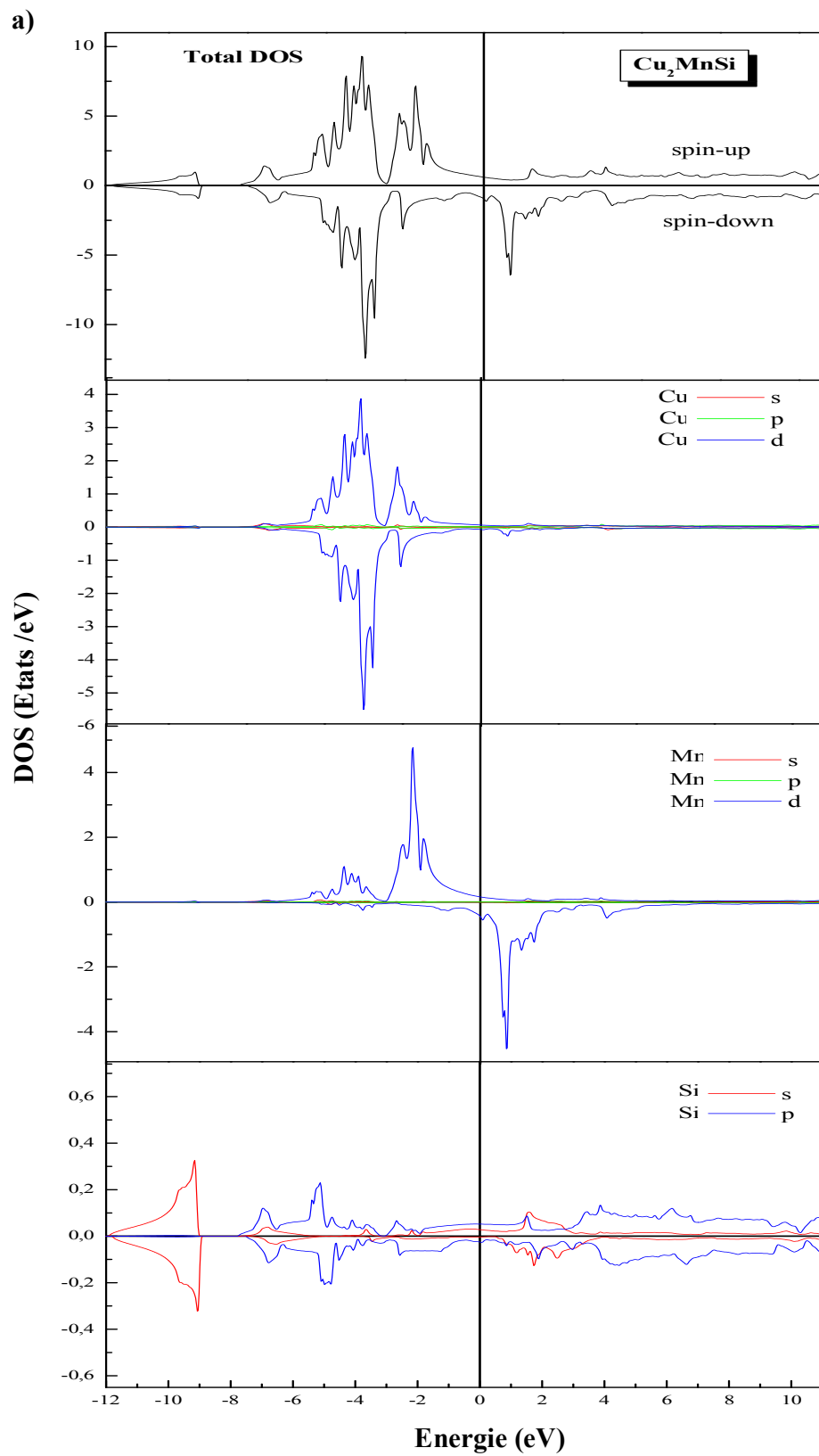
5. Pour Cu_2MnSn : on observe la première région inférieure à -8 eV, dont la densité des états Sn-s est dominante dans cette région. La seconde région comprise à peu près entre -6 et 4 eV, est originelle des états 3d du Cu et Mn.

Nos résultats pour Cu_2MnGa et Cu_2MnSn sont conformes avec ceux de la théorie obtenus récemment par S. Ghosh *et al.* [16] et B. Hamri *et al.* [17] respectivement.

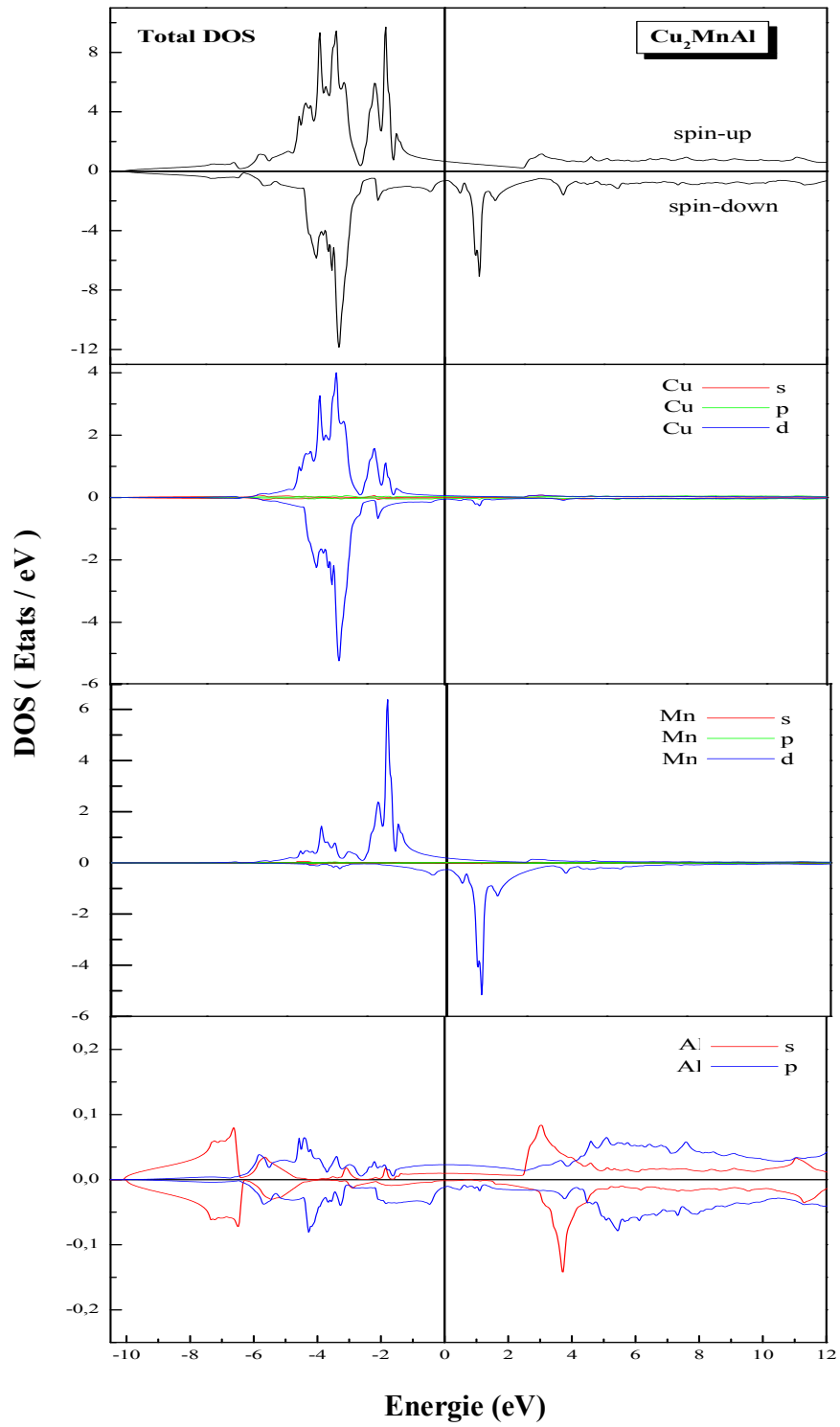
6. Pour Cu_2MnSb : on remarque que la densité d'état totale présente une région profonde dans la bande de valence inférieure à -10.5 eV est dominée principalement par la contribution des états s de l'atome Sb. Les bandes d'énergie dans la rangée entre -8 et 4 eV sont dues aux états 3d des atomes Cu et Mn.

7. Pour Cu_2MnIn : la densité d'état totale présente une région dans la bande de valence inférieure à -6 eV dominée par les états s de l'atome In, et les bandes d'énergies dans la gamme de -6 à 4 eV, constituées par les états 3d des atomes Cu et Mn.

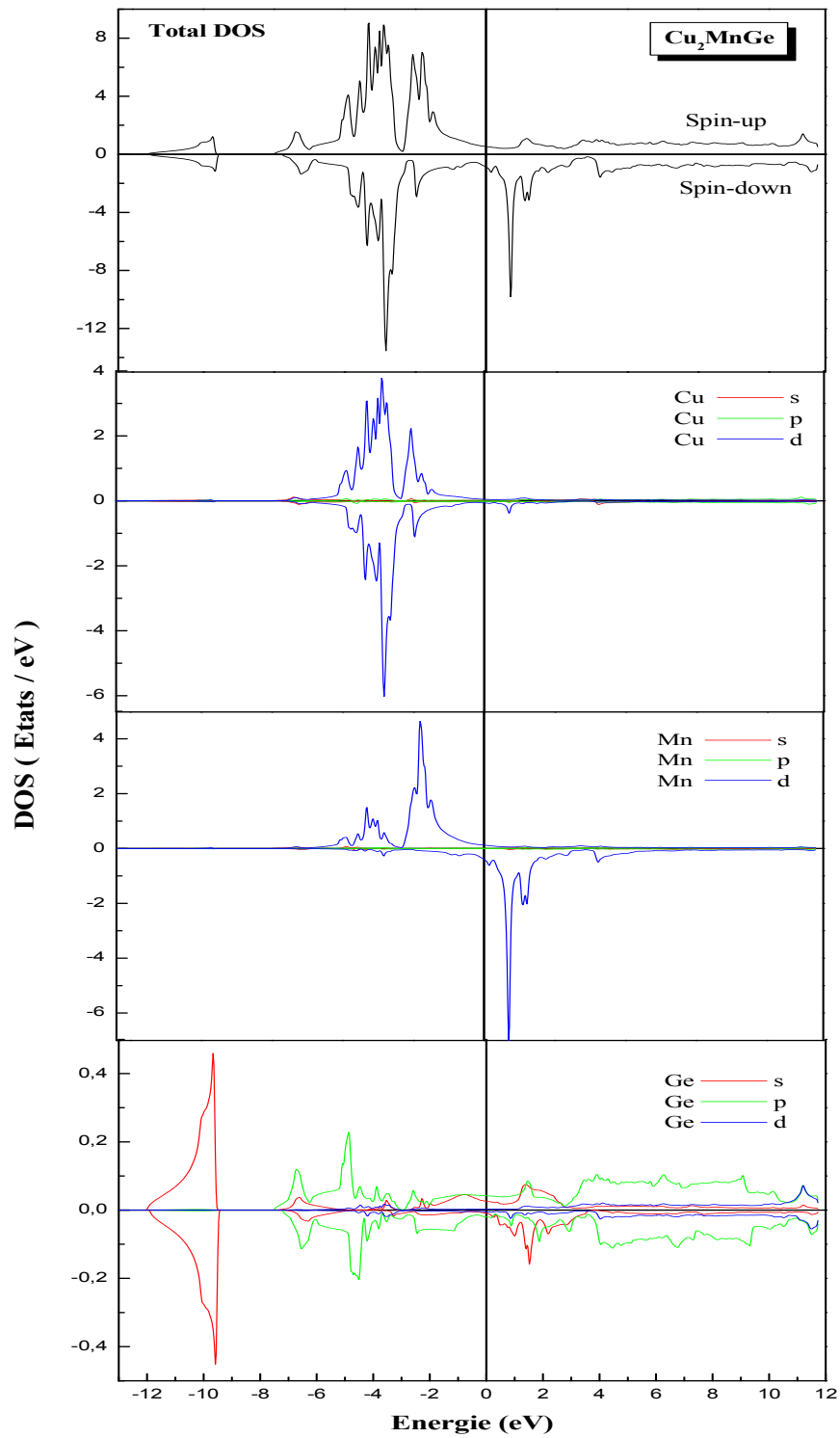
Nous avons également vu un autre caractère différent qui est celui de la relation de la pression de Cauchy $C_P = C_{12} - C_{44}$. Dans nos calculs, les valeurs de la pression de Cauchy pour tous les alliages d'Heusler étudiés sont positives indiquant une liaison métallique prédominante qui confirme le caractère métallique de ces composés.

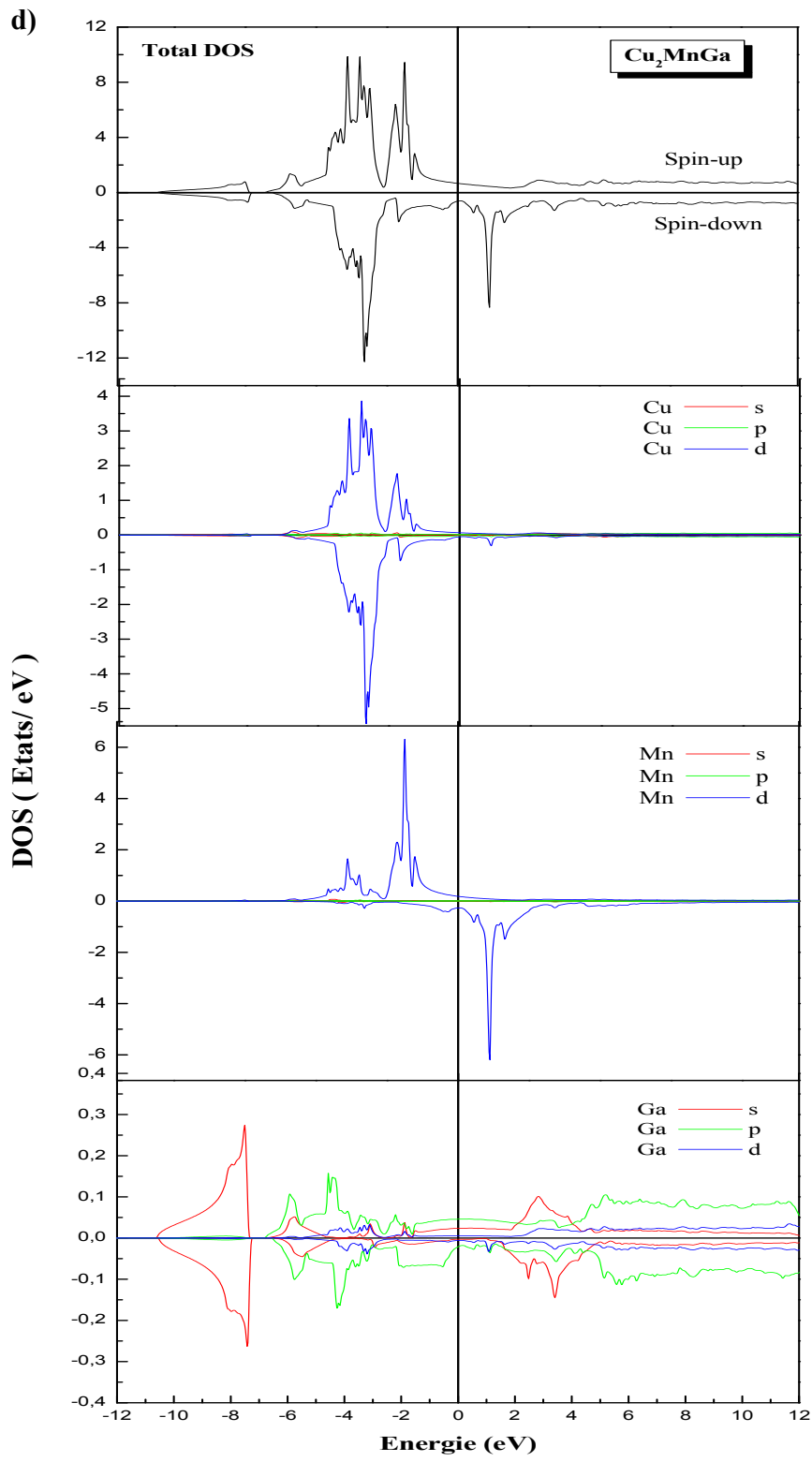


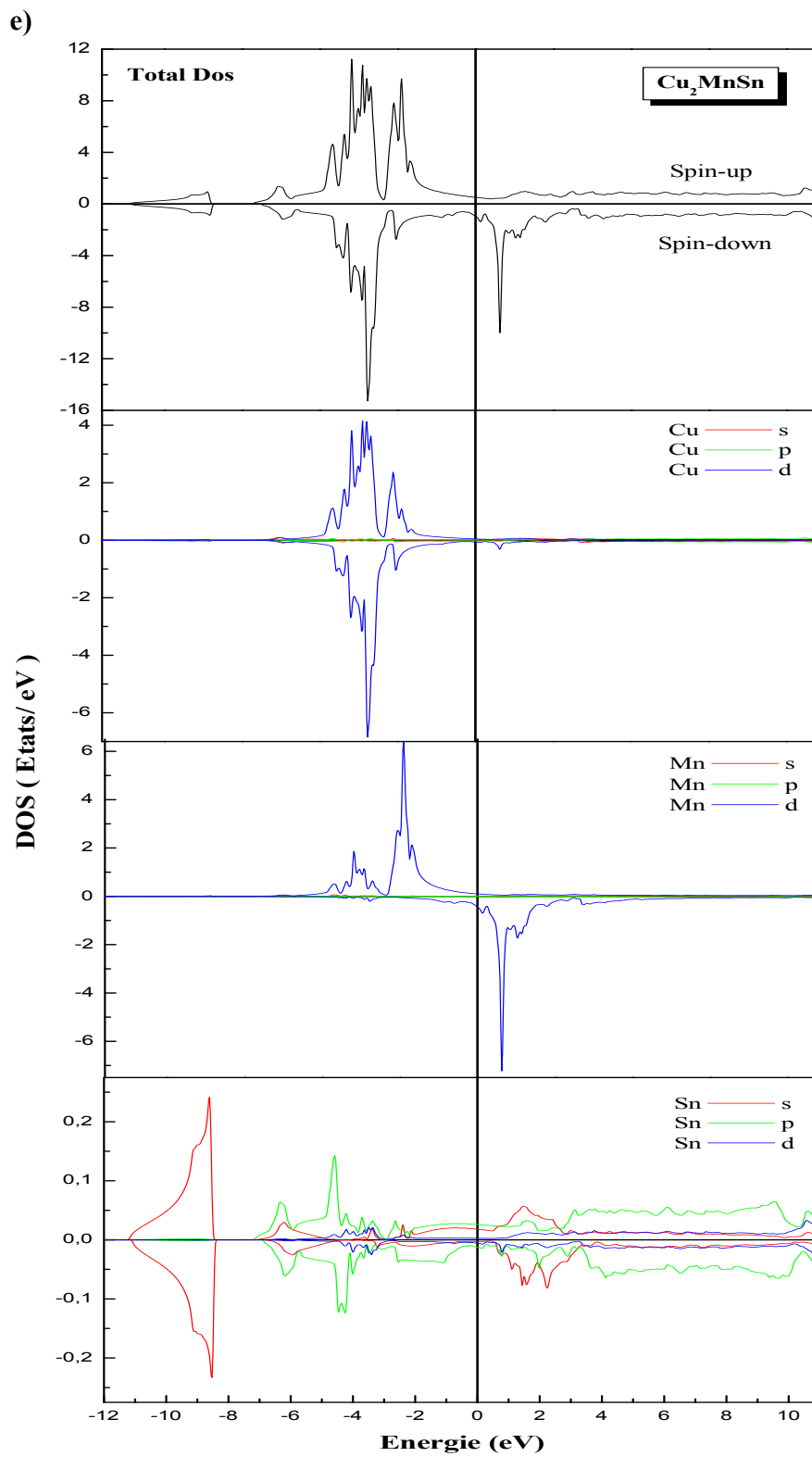
b)



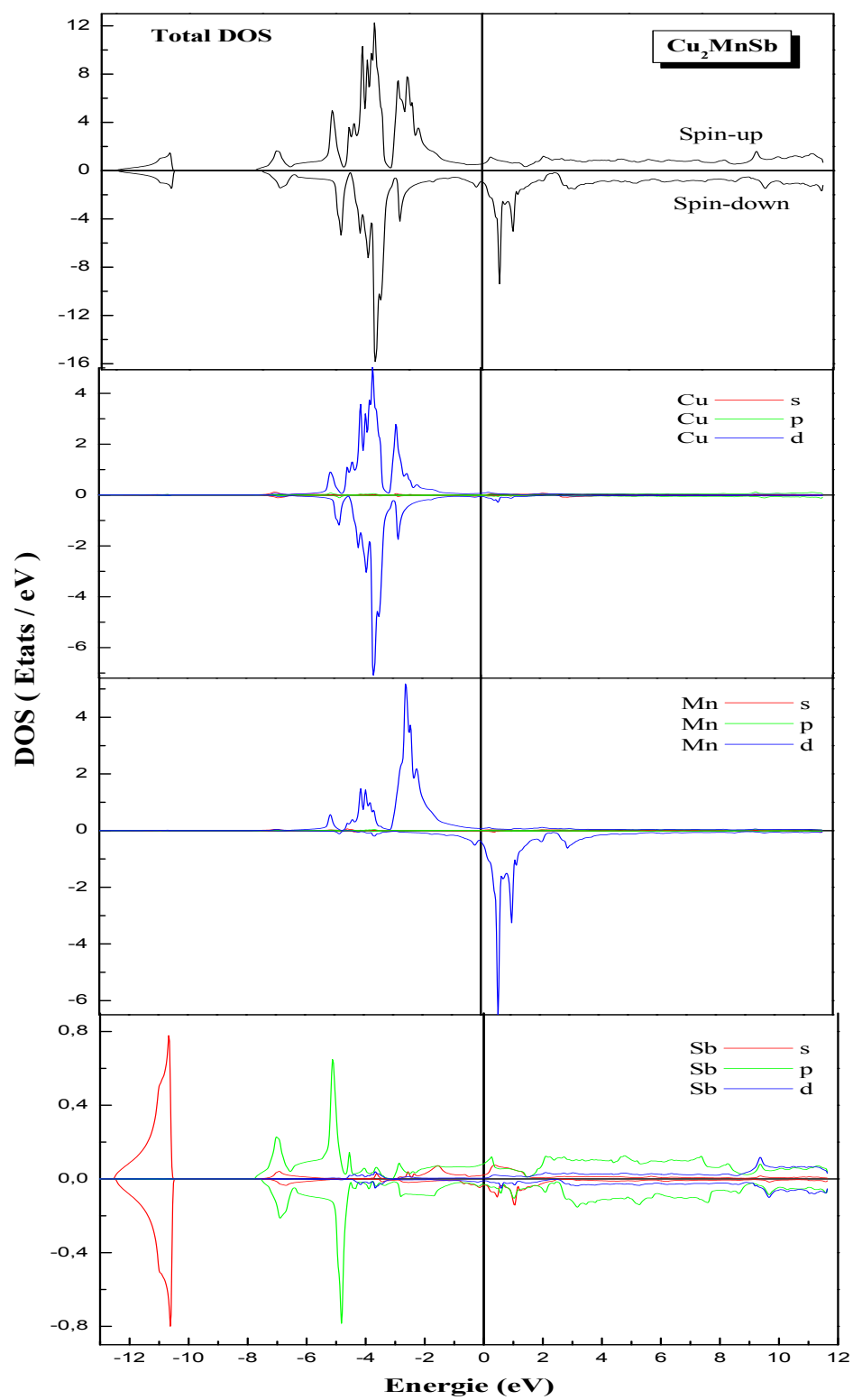
c)







f)



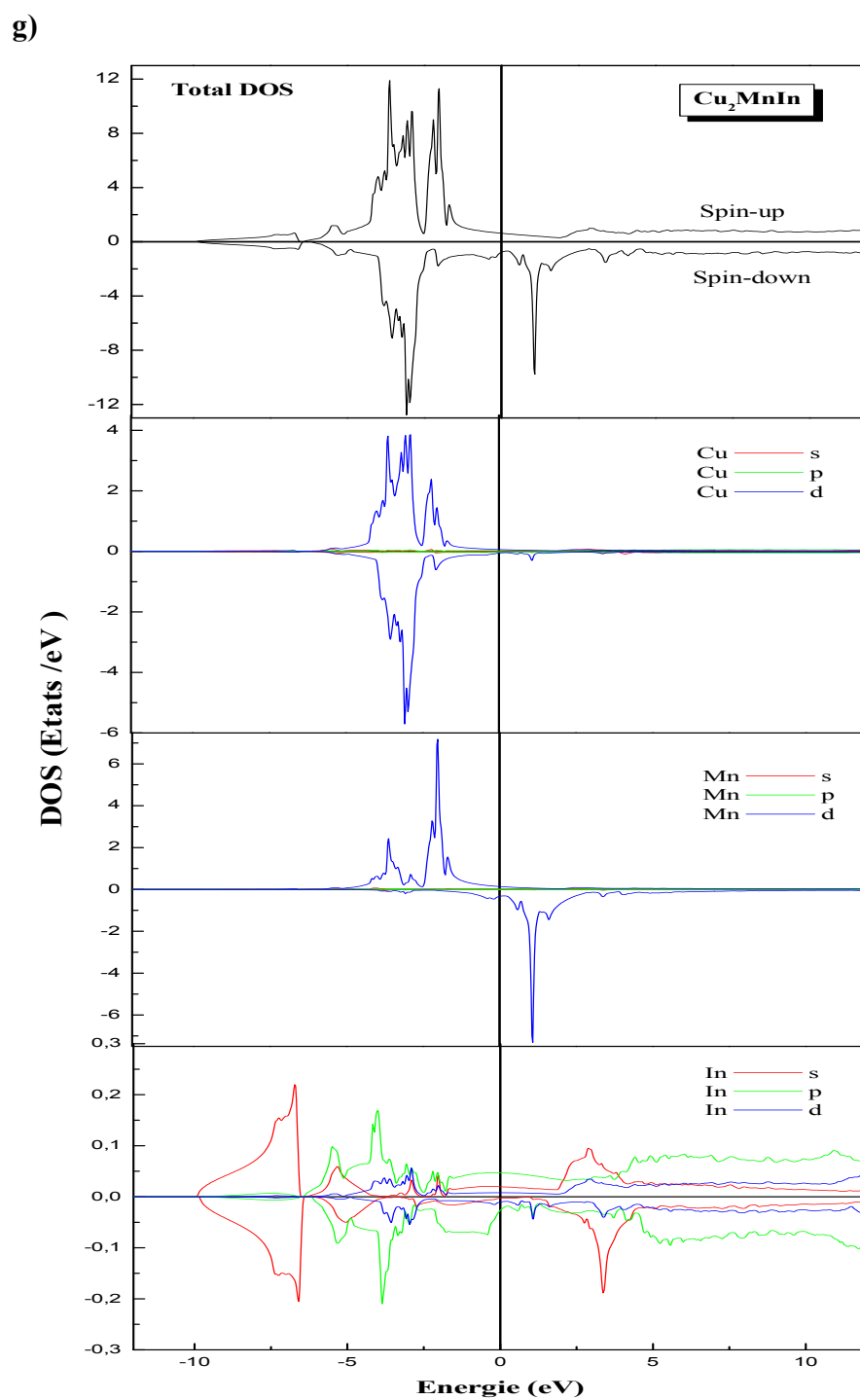


Figure (III.5): Densité d'états électronique (DOS) totale et partielle des composés ternaires Cu_2MnZ . a). Cu_2MnSi , b). Cu_2MnAl , c). Cu_2MnGe , d). Cu_2MnGa , e). Cu_2MnSn , f). Cu_2MnSb , g). Cu_2MnIn .

III.3.6. Propriétés magnétiques

Les alliages Heusler possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes. On peut étudier dans la même famille d'alliages divers phénomènes magnétiques (itinérant et localisé). Ce comportement diversifié reflète la nature complexe des interactions d'échange dans ces systèmes bien que la majorité des alliages Heusler soient ferromagnétiques.

Le calcul du moment magnétique total pour les alliages Cu_2MnZ ($Z = \text{Si, Al, Ge, Ga, Sn, Sb, In}$), le moment magnétique local (atomique) du Cu, Mn, Z et interstitiel pour chaque alliage est effectué à l'aide de l'approximation GGA-PBE, où les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau (III.4).

Composés	M^{Cu}	M^{Mn}	M^{Z}	$M^{\text{interstitiel}}$	M^{tot}
Cu_2MnSi	0.06708	3.30535	- 0.00629	0.30211	3.73534
Cu_2MnAl	0.04739	3.24226	- 0.03438	0.20003	3,7303 [Théo,7]
		3.53 [8]			3.568 [8]
	0.07 [42]	3.49 [42]	-0.05 [42]		3.73 [42]
Cu_2MnGe	0.07283	3.42399	0.01346	0.33169	3.51 [14]
Cu_2MnGa	0.04807	3.30931	- 0.04998	0.24184	3.91480
	0.03 [16]	3.79 [16]	- 0.05 [16]	0.09 [16]	3,9944 [Théo,7]
Cu_2MnSn	0.04009	3.50718	0.00004	0.32742	3.59731
	0.03 [17]	3.73 [17]			3.86 [16]
	0.04 [Théo,43]	3.79 [Théo,43]			3.61 [14]
Cu_2MnSb	0.02896	3.47199	0.01561	0.34581	3.91483
Cu_2MnIn	0.03754	3.49017	- 0.05266	0.24540	3.93 [17]
					3.81 [Théo,43]
					4.11 [Exp,44]
					3.89 [14]
					3.89133
					3.9057 [Théo,7]
					3.75798
					3,7879 [Théo,7]

Tableau (III.4): Moments magnétiques partiels, interstitiels et totaux (en μ_B) des composés Cu_2MnZ ($Z = \text{Si, Al, Ge, Ga, Sn, Sb, In}$) utilisant l'approximation GGA. Les données expérimentales et théoriques antérieures sont également citées à titre de comparaison.

Les moments magnétiques totaux et partiels montrent un excellent accord avec les valeurs expérimentales et les autres calculs théoriques. Les erreurs relatives pour les composés Cu_2MnSi , Cu_2MnAl , Cu_2MnGe , Cu_2MnGa , Cu_2MnSn , Cu_2MnSb et Cu_2MnIn sont respectivement: 0.00017%, 1.83%, 0.0087%, 6.80%, 2.68%, 0.37% et 0.02%.

À partir du tableau (III.4) ci-dessus, on remarque que :

- Le moment magnétique total est dû principalement au moment magnétique du métal de transition (TM) manganèse (Mn) avec une très légère contribution du cuivre (Cu) et de la région interstitielle. D'où, la plupart des alliages Heusler sont bien connus par ce comportement [45]. En fait, d'après S.E. Kulkova *et al.* [41], dans les alliages Ni_2MnZ et Cu_2MnZ , le moment magnétique ne peut pas être plus important que celui du Mn car seul les atomes Mn qui déterminent le comportement magnétique de ces alliages.
- Les valeurs positives du moment magnétique des atomes Cu et Mn montrent qu'ils sont alignés parallèlement.
- Les valeurs négatives du moment magnétique des atomes Si, Al, Ga et In réduisent le moment magnétique total et confirment qu'ils sont alignés antiparallèlement aux Mn et Cu. Par contre, dans les composés Cu_2MnGe , Cu_2MnSn et Cu_2MnSb , ils sont alignés parallèlement au Mn, ce qui augmente le moment total.

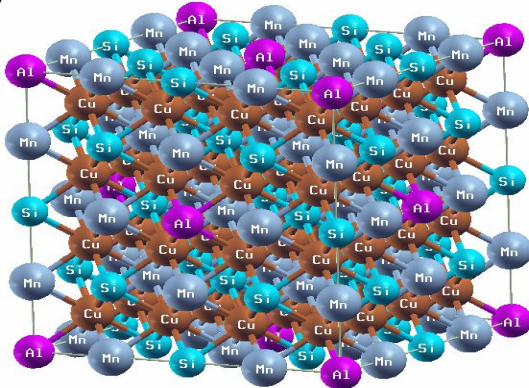
III.4. L'alliage quaternaire $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$

Pour étudier les alliages quaternaires $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$, nous avons effectué les calculs avec les mêmes paramètres utilisés pour les composés ternaires parents Cu_2MnSi et Cu_2MnAl ($R_{\text{MT}} * K_{\text{max}}$, I_{max} , R_{MT}), à l'exception du nombre de points spéciaux dans la zone réduite de Brillouin ou celui-ci a été pris égal à 8 ($2 \times 2 \times 2$), et les résultats sont obtenus avec une convergence de l'ordre de 10^{-5} Ry. Ces alliages quaternaires ont été modélisés pour des compositions choisies.

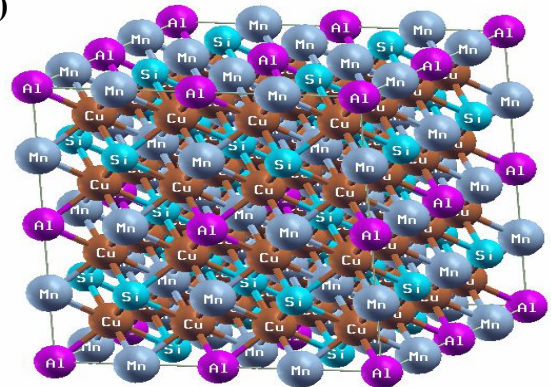
Afin de simuler les alliages quaternaires $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$), nous avons utilisé une supercellule ($2 \times 2 \times 2$) huit fois supérieure à la cellule unitaire

L2₁. La supercellule est composée de 32 atomes; 16 Cu, 8 Mn et 8 Si/Al. L'addition d'Al a été réalisée par un remplacement progressif de ces huit atomes de Si par des atomes d'Al. Pour 0.125, nous avons substitué l'un de ces huit atomes de Si par un atome d'Al; pour 0.25, nous avons substitué deux atomes de Si par deux atomes d'Al; pour 0.375, nous avons substitué trois atomes de Si par trois atomes d'Al; et pour 0.5, nous avons substitué quatre atomes de Si par quatre atomes d'Al; pour 0.625, nous avons substitué cinq atomes de Si par cinq atomes d'Al; pour 0.75, nous avons substitué six atomes de Si par six atomes d'Al; et pour 0.875, nous avons substitué sept atomes de Si par sept atomes d'Al, comme présentés dans la figure (III.6).

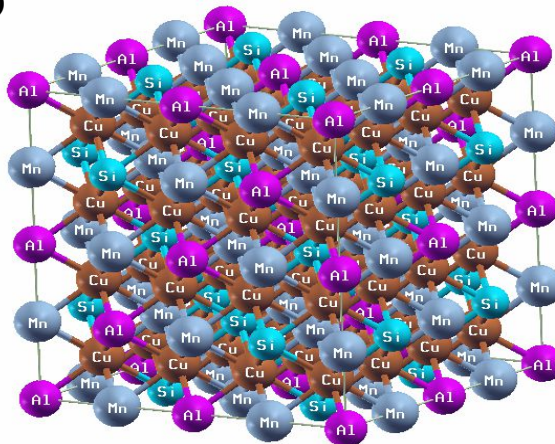
a)

 $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.125}\text{Al}_{0.125}$

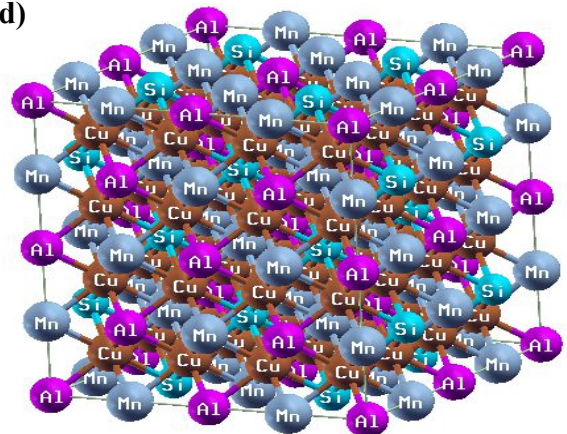
b)

 $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.25}\text{Al}_{0.25}$

c)

 $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.375}\text{Al}_{0.375}$

d)

 $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.5}\text{Al}_{0.5}$

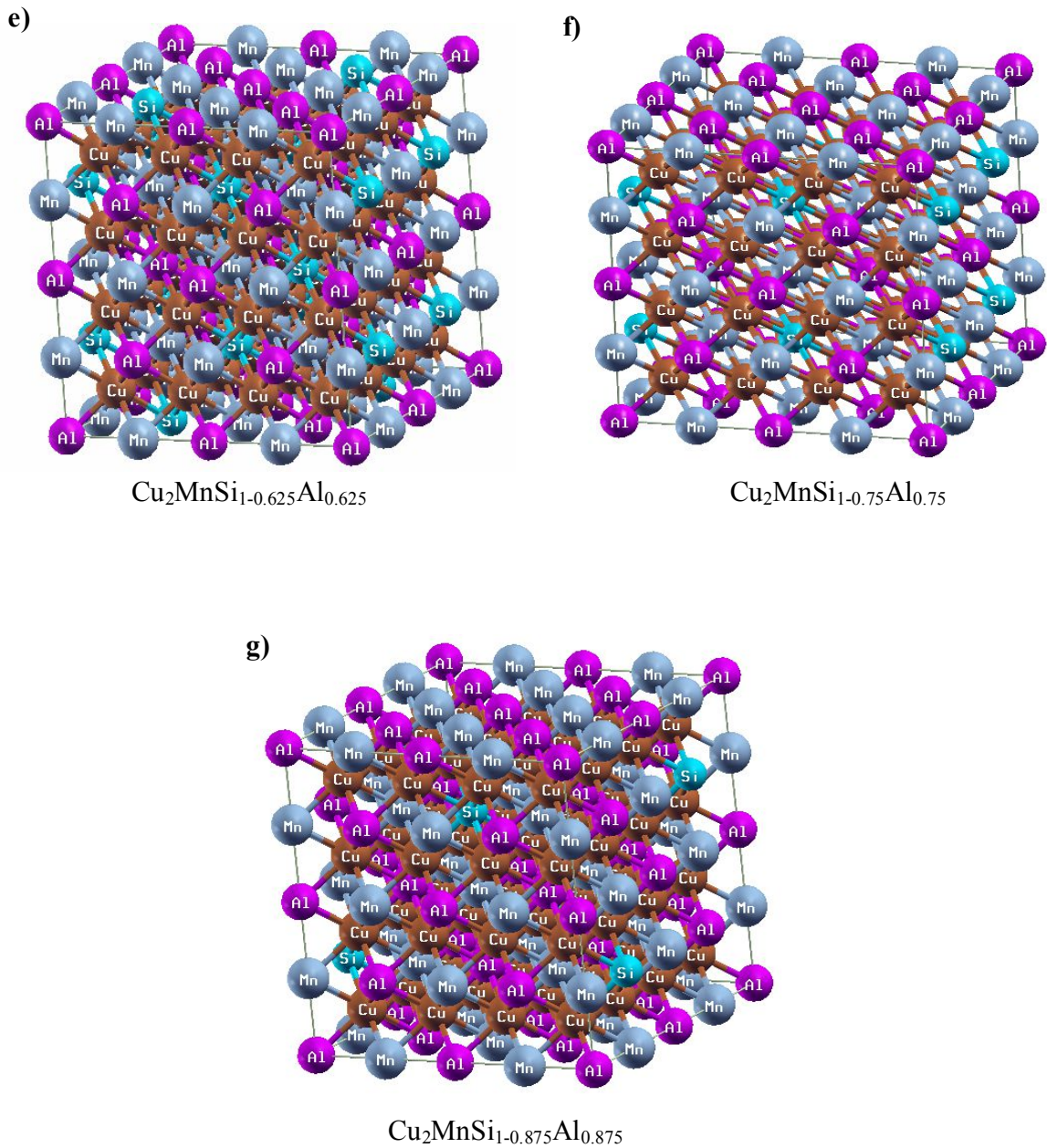


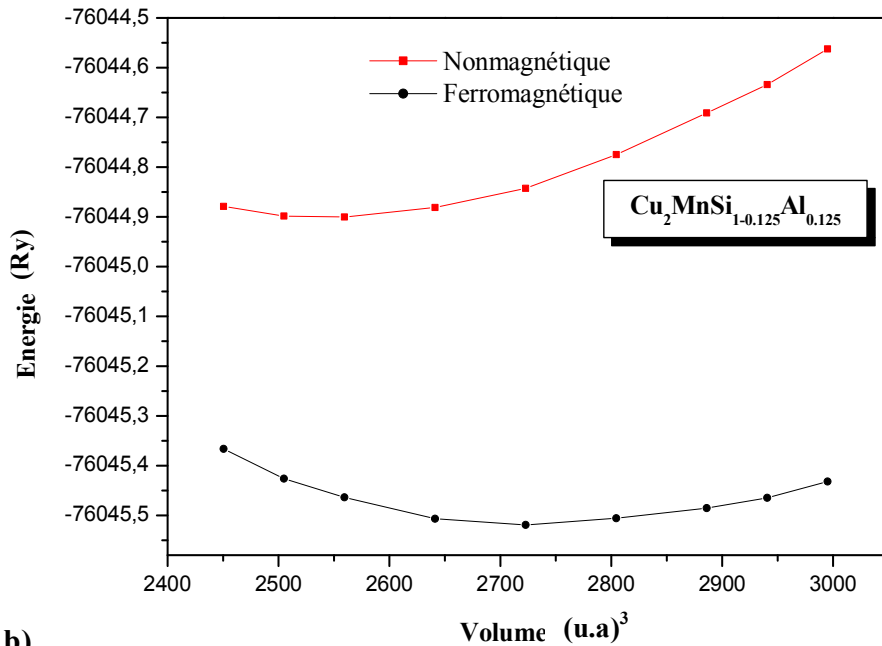
Figure (III.6): Structures cristalline des composés d'Heusler $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x=0 - 1$) obtenues par la visualisation xcrsden implémentée dans le code WIEN2k.

a). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.125}\text{Al}_{0.125}$, b). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.25}\text{Al}_{0.25}$, c). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.375}\text{Al}_{0.375}$, d). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.5}\text{Al}_{0.5}$,
e). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.625}\text{Al}_{0.625}$, f). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.75}\text{Al}_{0.75}$, g). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.875}\text{Al}_{0.875}$.

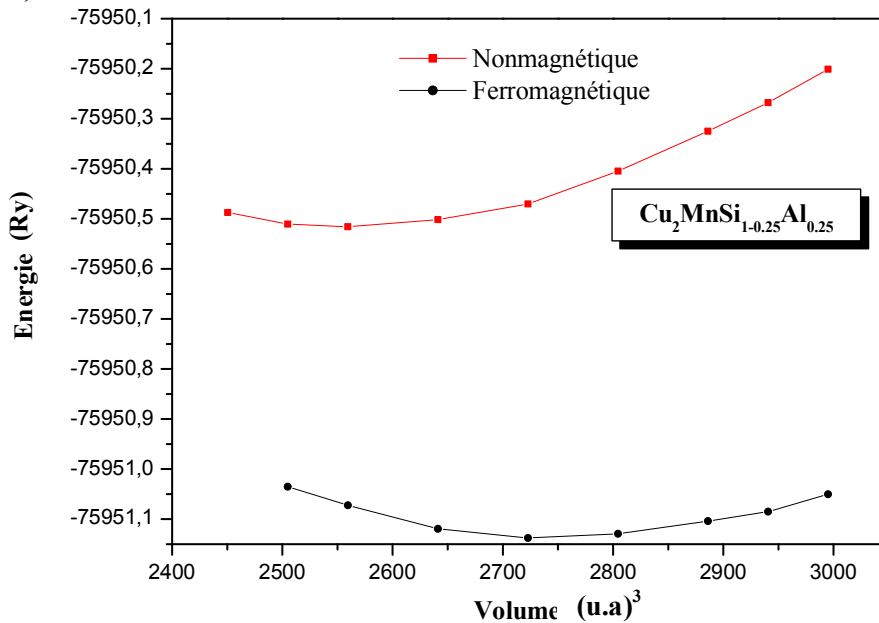
III.4.1. Propriétés structurales

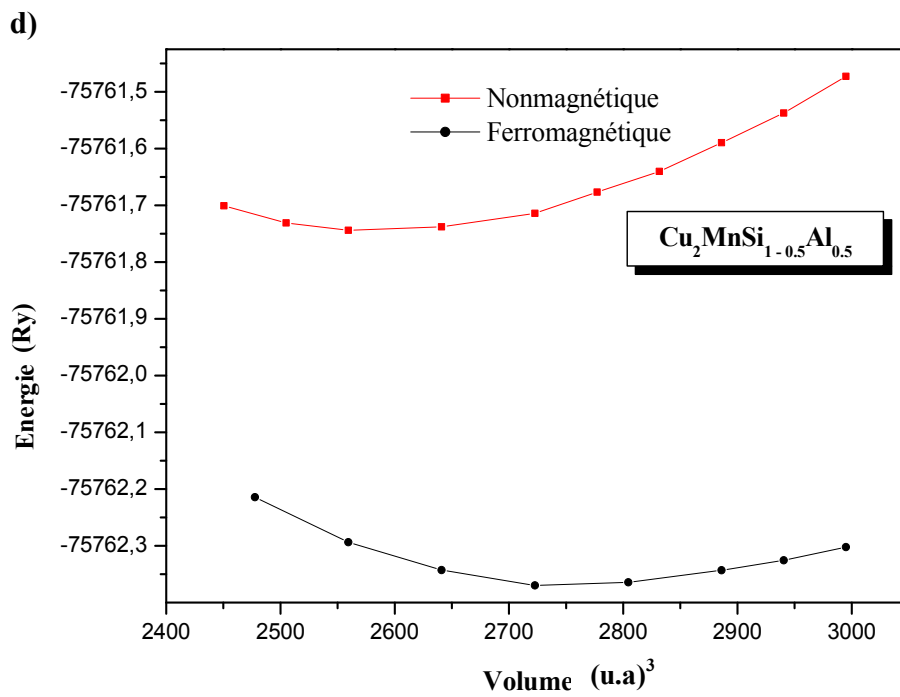
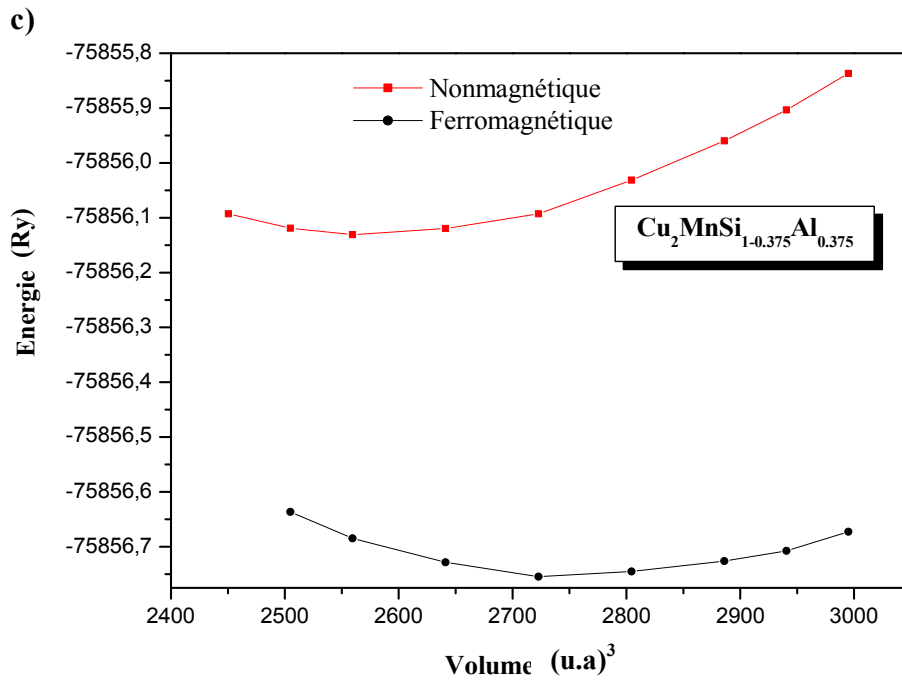
La stabilité magnétique de l'alliage quaternaire $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ est décrite dans cette section. Nous avons vérifié la stabilité magnétique en étudiant les phases non magnétiques (NM) et magnétiques (FM) à travers l'ajustement de l'équation d'état de Murnaghan (EOS) de l'énergie totale en fonction du volume donnée par l'équation (III.1). Les figures (III.7) illustrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume en effectuant des calculs sans et avec polarisation de spin.

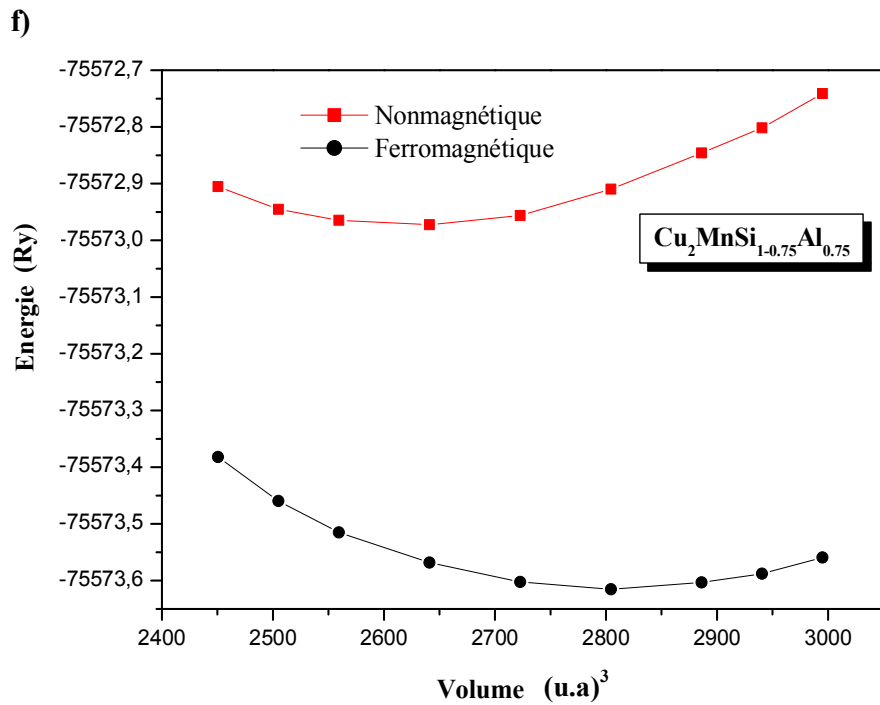
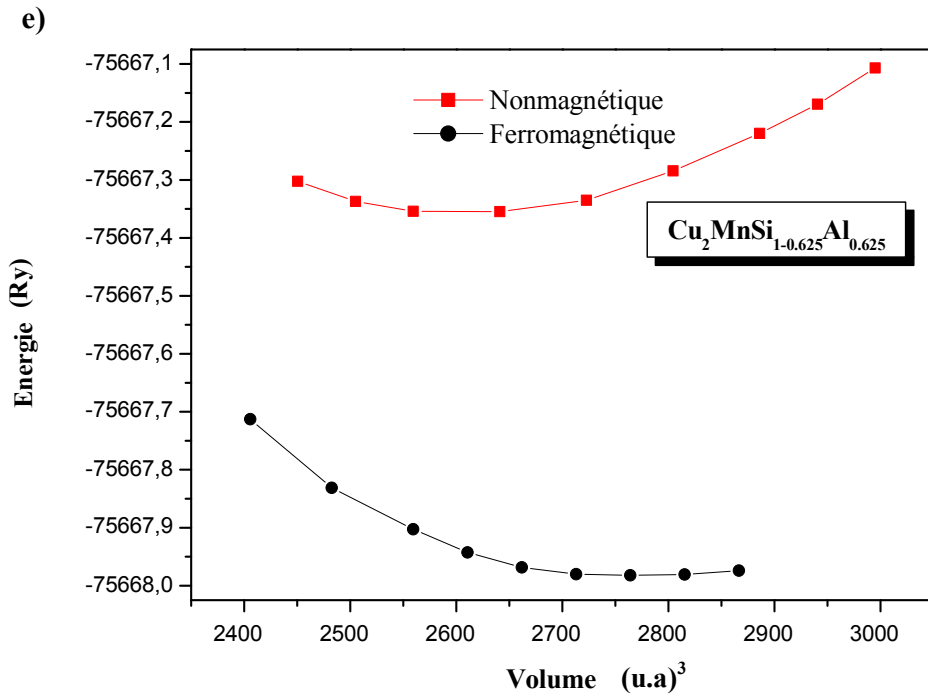
a)



b)







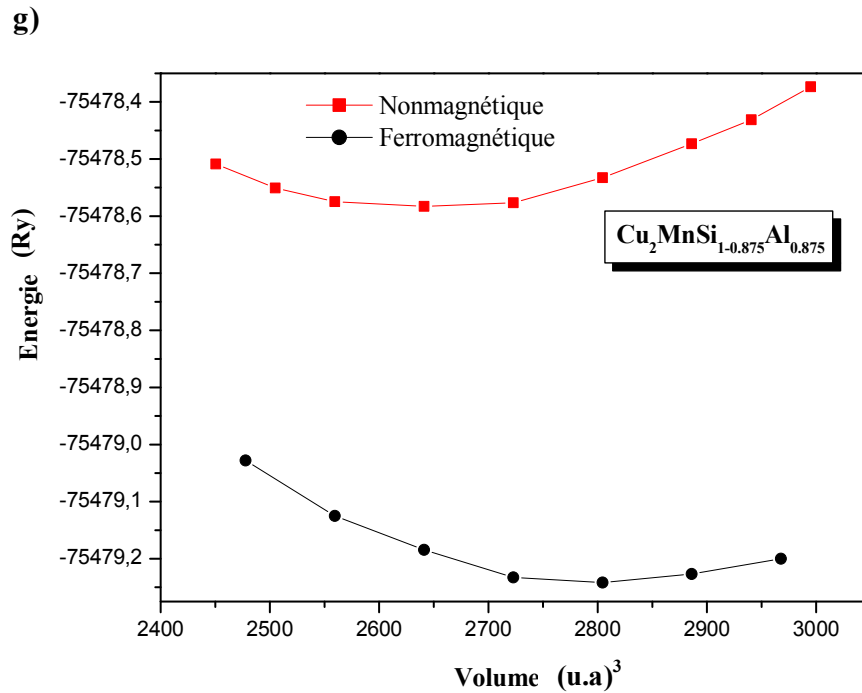


Figure (III.7): Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé quaternaire $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ pour les deux états non-magnétique et ferromagnétique par la GGA.

a). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.125}\text{Al}_{0.125}$, b). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.25}\text{Al}_{0.25}$, c). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.375}\text{Al}_{0.375}$, d). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.5}\text{Al}_{0.5}$, e). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.625}\text{Al}_{0.625}$, f). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.75}\text{Al}_{0.75}$, g). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.875}\text{Al}_{0.875}$.

En examinant les courbes de minimisation des figures (III.7), on constate que l'état le plus stable est ferromagnétique (FM) et cela dans toute la gamme de concentrations de l'élément Al, vu que leurs énergies correspondantes sont les plus basses, ce qui montre que l'alliage $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ est ferromagnétique. Pour la suite de notre travail, nous allons interpréter uniquement les résultats relatifs à un calcul magnétique.

A partir de ces résultats, nous pouvons déduire les paramètres d'équilibre (paramètre de réseau, module de compressibilité, dérivée du module de compressibilité et l'énergie totale de nos alliages). L'ensemble de ces résultats ainsi que les énergies totales des états de spins polarisés (E_{sp}) et de spins non polarisés (E_{nsp}) et les différences d'énergie totales sont rassemblés dans le tableau (III.5). Nous nous sommes contentés de présenter uniquement nos résultats en raison de

l'absence de données théoriques et expérimentales relatives à ce quaternaire et par conséquent nos résultats représentent une référence pour de futurs travaux sur cet alliage. Nous constatons une parfaite concordance des constantes du réseau pour les différentes compositions étudiées par rapport à celles calculées par la loi de Végard, ce qui nous permettent de confirmer les prédictions théoriques.

La substitution de Si par Al entraîne une diminution du nombre d'électrons de valence. Avec l'augmentation de la concentration d'Al, le paramètre de maille augmente linéairement. L'augmentation de la constante de réseau est due à un plus grand rayon atomique de Si par rapport à Al, ce qui est également en accord avec la loi de Végard. Cependant, nos résultats attendent une confirmation expérimentale. Nous utilisons ces paramètres de réseau optimisés dans nos calculs pour les autres propriétés.

La constante du réseau a de l'alliage quaternaire est déterminée en utilisant la règle de Végard [46] dans l'équation (III.22):

$$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x : a(\text{Å}) = 5.86 \times (1 - x) + 5.93 \times x \quad (\text{III.22})$$

Où 5.86 et 5.93 sont les valeurs des constantes de réseau des composés ternaires parents Cu_2MnSi et Cu_2MnAl respectivement;

$$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.125}\text{Al}_{0.125} : a(\text{Å}) = 5.86 \times (1 - 0.125) + 5.93 \times 0.125 = 5.86875 \text{ Å}$$

$$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.25}\text{Al}_{0.25} : a(\text{Å}) = 5.86 \times (1 - 0.25) + 5.93 \times 0.25 = 5.8775 \text{ Å}$$

$$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.375}\text{Al}_{0.375} : a(\text{Å}) = 5.86 \times (1 - 0.375) + 5.93 \times 0.375 = 5.88625 \text{ Å}$$

$$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.5}\text{Al}_{0.5} : a(\text{Å}) = 5.86 \times (1 - 0.5) + 5.93 \times 0.5 = 5.895 \text{ Å}$$

$$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.625}\text{Al}_{0.625} : a(\text{Å}) = 5.86 \times (1 - 0.625) + 5.93 \times 0.625 = 5.90375 \text{ Å}$$

$$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.75}\text{Al}_{0.75} : a(\text{Å}) = 5.86 \times (1 - 0.75) + 5.93 \times 0.75 = 5.9125 \text{ Å}$$

$$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.875}\text{Al}_{0.875} : a(\text{Å}) = 5.86 \times (1 - 0.875) + 5.93 \times 0.875 = 5.92125 \text{ Å}$$

Composés	a(Å)	B(GPa)	B'	Energie ferromagnétique (Esp) (Ry)	Energie non-magnétique (Ensp) (Ry)	ΔE (Ry)
Cu₂MnSi	5.8645	136.137	5.147	-9517.471	-9517.395	-0.076
Cu₂MnSi_{1-0.125}Al_{0.125}	5.87	118.758	6.136	-76045.517	-76044.901	-0.616
Cu₂MnSi_{1-0.25}Al_{0.25}	5.88095	124.910	3.450	-75951.135	-75950.517	-0.618
Cu₂MnSi_{1-0.375}Al_{0.375}	5.8879	126.467	4.229	-75856.752	-75856.130	-0.621
Cu₂MnSi_{1-0.5}Al_{0.5}	5.8918	118.944	6.261	-75762.367	-75761.745	-0.622
Cu₂MnSi_{1-0.625}Al_{0.625}	5.9054	111.298	5.858	-75667.985	-75667.359	-0.626
Cu₂MnSi_{1-0.75}Al_{0.75}	5.91935	124.714	3.800	-75573.613	-75572.974	-0.639
Cu₂MnSi_{1-0.875}Al_{0.875}	5.92555	143.707	1.753	-75479.240	-75478.586	-0.654
Cu₂MnAl	5.9274	126.689	4.066	-9423.105	-9423.025	-0.080

Tableau (III.5): Le paramètre de maille (a, Å), le module de compressibilité à l'équilibre (B, GPa) et sa première dérivée par rapport à la pression (B'), les énergies d'équilibre ferromagnétique et non-magnétique (Ry), et la différence d'énergie ΔE (Ry) entre l'état FM et l'état NM du composé d'Heusler quaternaire Cu₂MnSi_{1-x}Al_x (x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875, 1).

La figure (III.8) montre la variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration x de l'atome dopant pour l'alliage Cu₂MnSi_{1-x}Al_x et comparée avec celle obtenue par la loi de Végard.

Selon la loi de Végard, la constante de réseau des alliages devrait changer linéairement avec la composition x de l'alliage. Une faible déviation par rapport à la loi de Végard est clairement visible pour l'alliage Cu₂MnSi_{1-x}Al_x.

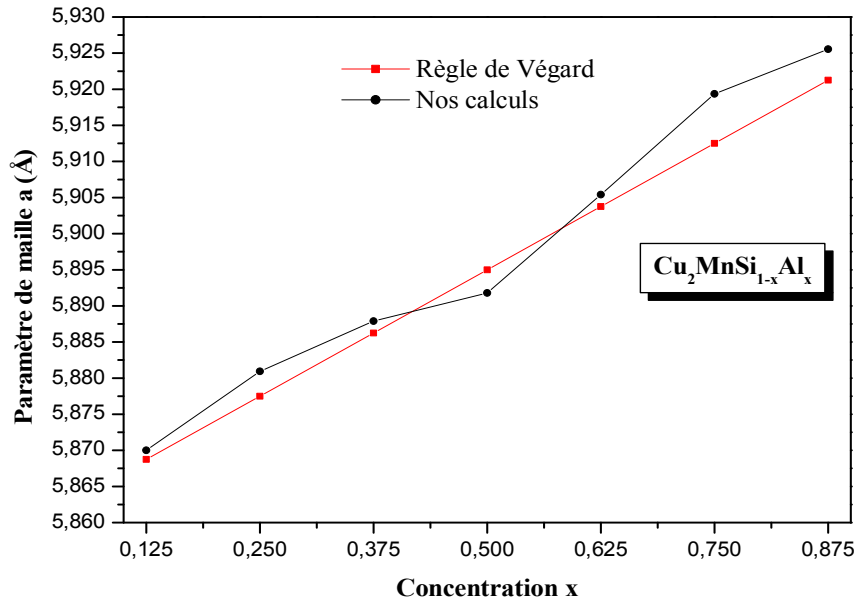


Figure (III.8): Variation du paramètre de maille en fonction de la concentration x de l'alliage quaternaire $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$), comparée avec celle obtenue par la loi de Vegard.

III.4.2. Propriétés élastiques

Dans cette partie, on s'intéresse à la prédiction des propriétés élastiques et mécaniques du matériau $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ en fonction de la composition (x). La compréhension de la concentration x de l'Aluminium sur les propriétés élastiques de l'alliage quaternaire $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ est intéressante, surtout qu'aucun travail jusqu'à ce jour n'a été fait sur ce sujet.

Dans le tableau (III.6), nous donnons les résultats de nos calculs pour les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) de l'alliage quaternaire $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ avec différentes concentrations x . Toutes les valeurs des C_{ij} sont en GPa.

Composés	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B
Cu_2MnSi	133.423	138.671	108.124	137.029
$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.125}\text{Al}_{0.125}$	155.607	129.243	103.390	137.994
$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.25}\text{Al}_{0.25}$	154.061	129.182	99.346	137.417
$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.375}\text{Al}_{0.375}$	200.123	115.834	111.110	143.903
$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.5}\text{Al}_{0.5}$	202.463	124.960	111.640	150.976
$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.625}\text{Al}_{0.625}$	186.451	137.372	123.392	154.060
$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.75}\text{Al}_{0.75}$	204.076	109.485	137.131	141.528
$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.875}\text{Al}_{0.875}$	63.94	127.233	105.568	106.961
Cu_2MnAl	137.867	122.284	108.790	127.645

Tableau (III.6): Les constantes élastiques C_{ij} (en GPa) et le module de compressibilité B (en GPa) du composé quaternaire $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ pour l'intervalle de x compris entre 0 et 1.

Les propriétés élastiques obtenues pour $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ sont considérées purement prédictives. Nous avons remarqué à partir du tableau (III.6) que les valeurs des constantes élastiques obtenues pour les concentrations ($x = 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 1$) vérifient tous les critères de la stabilité mécanique, cités précédemment et la condition $C_{12} < B < C_{11}$ est vérifiée, indiquant que $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ est mécaniquement stable, cependant, pour les alliages de valeurs de x égale à 0 et 0.875 sont instables.

III.4.3. Propriétés mécaniques

À notre connaissance, il n'y a pas eu de travaux expérimentaux et théoriques sur les constantes élastiques C_{ij} pour l'alliage $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$. L'exigence de critères de stabilité mécanique dans ces structures d'Heusler conduit à des restrictions sur les constantes élastiques, indiquant que ces composés sont stables vis-à-vis des déformations élastiques. Par conséquent, nos résultats sont considérés comme purement prédictifs.

Les valeurs estimées des grandeurs mécaniques de l'alliage $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0 - 1$) sont listées dans le tableau (III.7).

Composés	$C_{12} - C_{44}$	G_V	G_R	G	B/G	E	ν	H	A	ξ
Cu_2MnSi	30.547	63.824	- 6.807	28.508	2.146	165.740	0.298	7.581	- 41.2	1.025
$Cu_2MnSi_{1-0.125}Al_{0.125}$	25.853	67.306	27.664	47.485	2.90	173.682	0.290	8.295	7.843	0.882
$Cu_2MnSi_{1-0.25}Al_{0.25}$	29.836	64.583	26.181	45.382	3.027	167.508	0.296	7.710	7.986	0.888
$Cu_2MnSi_{1-0.375}Al_{0.375}$	4.724	83.523	67.153	75.338	2.017	209.953	0.256	12.092	2.636	0.690
$Cu_2MnSi_{1-0.5}Al_{0.5}$	13.32	82.484	63.708	73.096	2.065	209.332	0.268	11.296	2.880	0.721
$Cu_2MnSi_{1-0.625}Al_{0.625}$	13.98	83.851	47.252	65.552	2.350	212.924	0.269	11.07	5.028	0.813
$Cu_2MnSi_{1-0.75}Al_{0.75}$	- 27.646	101.19	77.925	89.561	1.194	221.880	0.238	- 6.601	2.899	0.655
$Cu_2MnSi_{1-0.875}Al_{0.875}$	21.665	50.682	- 143.7	- 46.538	- 2.298	- 163.29	0.245	15.271	- 3.33	1.540
Cu_2MnAl	13.394	68.391	17.589	42.990	1.866	174.081	0.272	9.185	13.96	0.922

Tableau (III.7): La pression de Cauchy ($C_{12} - C_{44}$) (en GPa), le module de cisaillement G (en GPa), le rapport B/G , le module d'Young E (en GPa), le coefficient de poisson ν , la micro-dureté H (en GPa), le facteur d'anisotropie A et le paramètre de Kleinman ξ , sont calculés à partir des constantes élastiques C_{ij} pour le composé quaternaire $Cu_2MnSi_{1-x}Al_x$ pour l'intervalle de x compris entre 0 et 1.

De même pour l'alliage quaternaire, les valeurs du module de cisaillement G sont inférieures à celles de B pour toute la gamme de concentrations, par conséquent on déduit qu'il est plus résistif à la compression volumique qu'au cisaillement.

Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport B/G pour notre matériau est en général supérieur à la valeur critique 1.75 qui sépare le comportement ductile/fragile (fragile $< 1.75 <$ ductile). Les valeurs calculées du composé $Cu_2MnSi_{1-x}Al_x$ présentent un rapport supérieur à 1.75, ceci explique sa ductilité, à l'exception de l'alliage pour les concentrations ($x = 0.75$ et 0.875) qui montrent un rapport inférieur, d'où leur fragilité. En se basant sur la notion de Pugh, nos composés étudiés peuvent convenir à certaines applications technologiques.

En ce qui concerne le module d'Young (E), définissant le rapport entre la déformation et la fatigue, on remarque selon les résultats présentés dans le tableau (III.7), que sa valeur augmente avec l'augmentation de la concentration en Aluminium, à l'exception de la concentration 0.875. On peut donc dire que ces matériaux deviennent beaucoup plus durs et plus rigides allant de $x = 0$ à $x = 1$ (sauf $x = 0.875$), indiquant que ces matériaux sont difficile à briser.

Les résultats du tableau (III.7) de l'alliage $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ montrent que la valeur du coefficient de Poisson ν , qui est une mesure intéressante de la compressibilité, sont toujours supérieurs à la valeur critique 0.25 pour toute la gamme de concentration x , ceci montre une expansion latérale élevée, à l'exception des concentrations $x = 0.75$ et $x = 0.875$ où ces deux alliages présentent une faible expansion latérale.

Suivant les compositions étudiées, que la substitution d'atomes Si par les atomes Al, son incorporation n'affecte pas l'élasticité anisotrope de l'alliage Cu_2MnSi car les valeurs calculées des facteurs d'anisotropie sont différentes de l'unité.

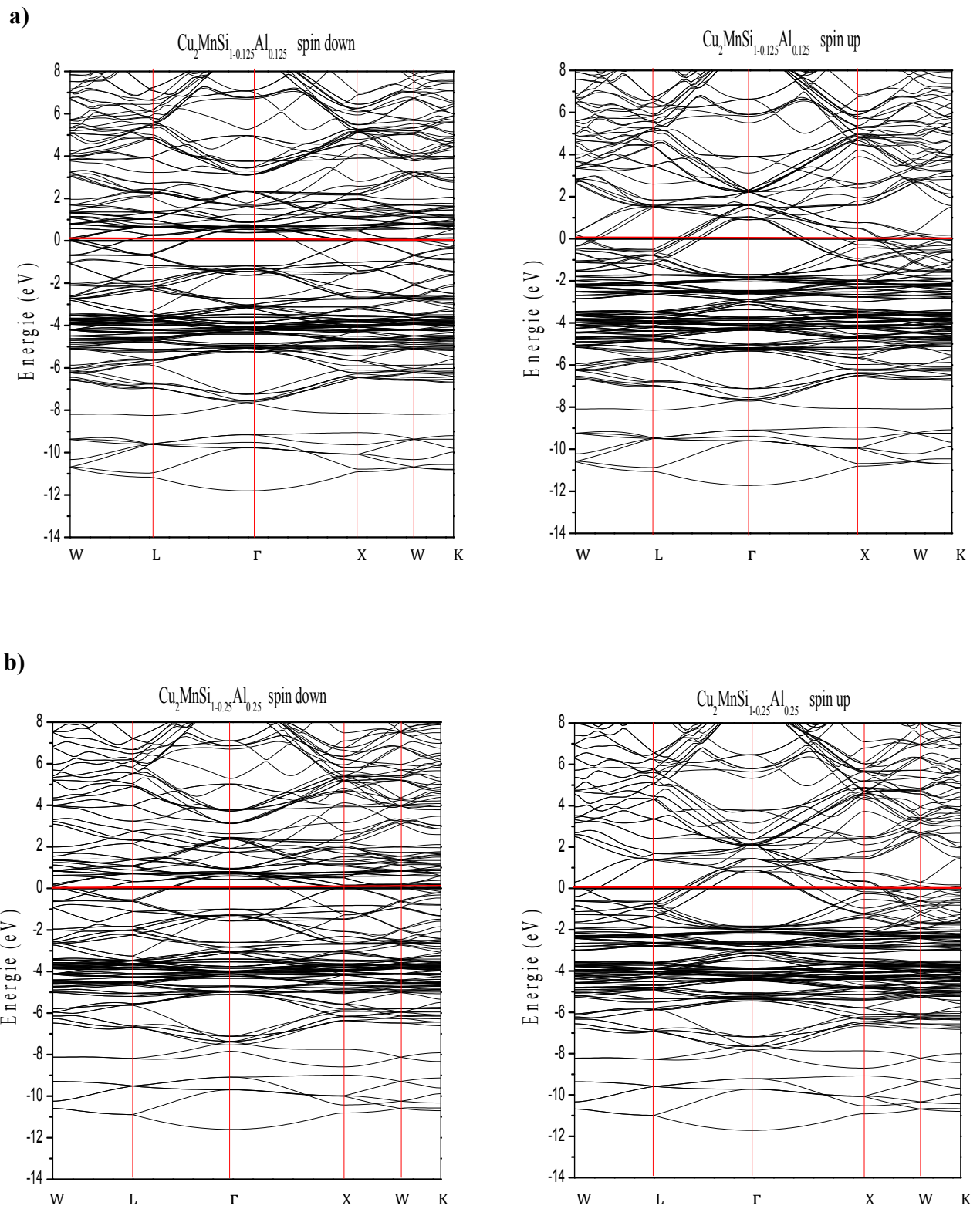
Une transition d'un comportement ductile (peut être tiré, étiré et étendue sans rupture) à un comportement fragile devrait avoir lieu pour la concentration $x = 0.75$ considérant à la fois le critère de Pettifor sur la pression de Cauchy ($C_{12} - C_{44} > 0$) pour les matériaux ductiles à caractère métallique de liaison [40]. Néanmoins, la pression de Cauchy positive de l'alliage $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ indique une liaison métallique préférentielle.

III.4.4. Propriétés électroniques

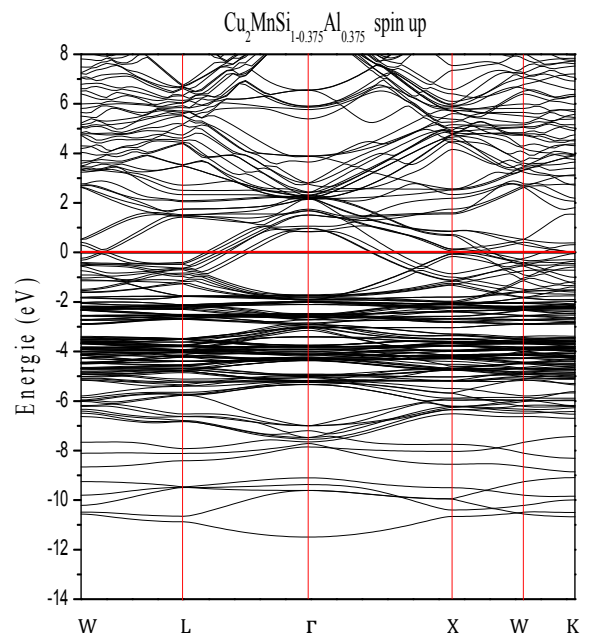
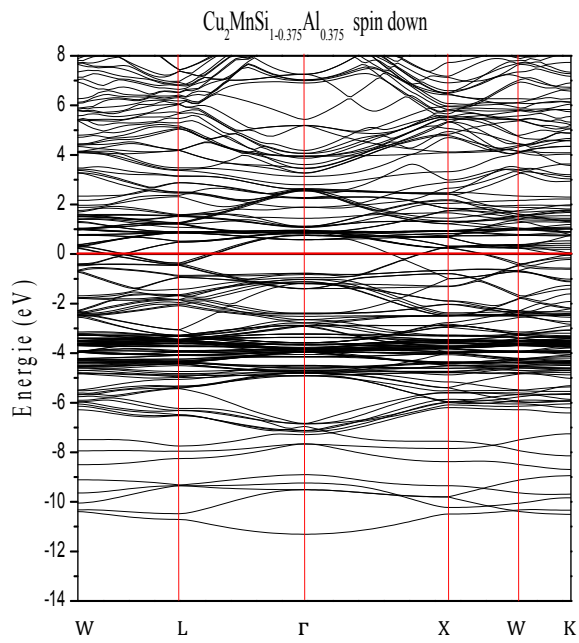
III.4.4.1 Structures de bandes

Les figures (III.9.(a-g)) représentent les structures de bandes du composé $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0.125 - 0.875$) dans le cas de spin haut (spin majoritaires) et de spin bas (spin minoritaires), le long des directions de plus haute symétrie dans la zone de Brillouin. Le niveau d'énergie à 0 eV dans ces figures indique le niveau de Fermi.

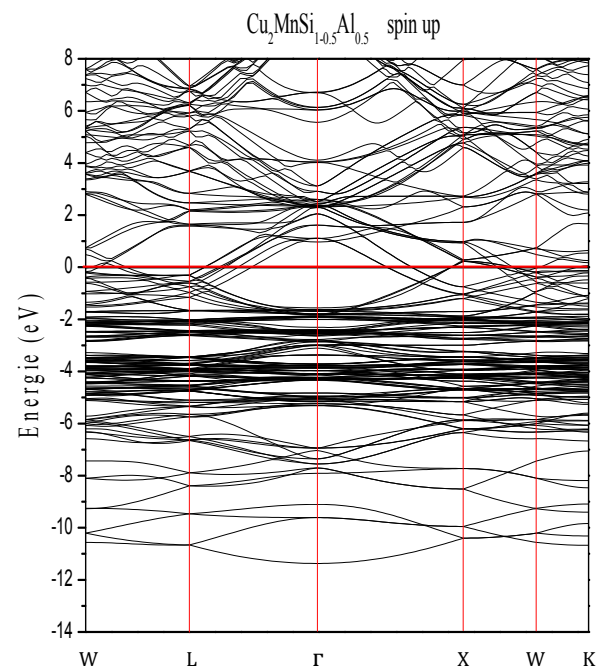
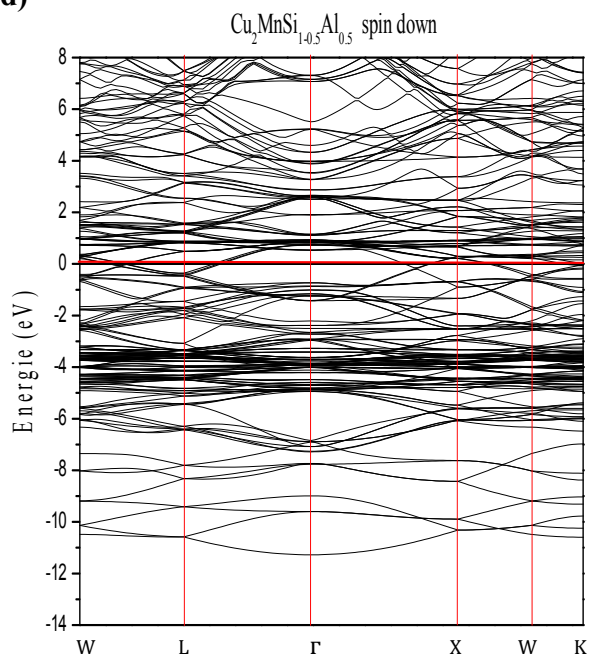
Via ces figures, on voit clairement que les structures de bandes, de spin minoritaires (spin-down) du matériau $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ pour chaque concentration, montrent un chevauchement de bandes au niveau de Fermi (E_F), ce qui mène à conclure que les spins minoritaires ont un comportement métallique. D'autres part, un chevauchement au niveau de Fermi (E_F) est aussi observé pour les spins majoritaires (spin-up) des matériaux $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$. En conséquence, les spins majoritaires possèdent un caractère métallique.



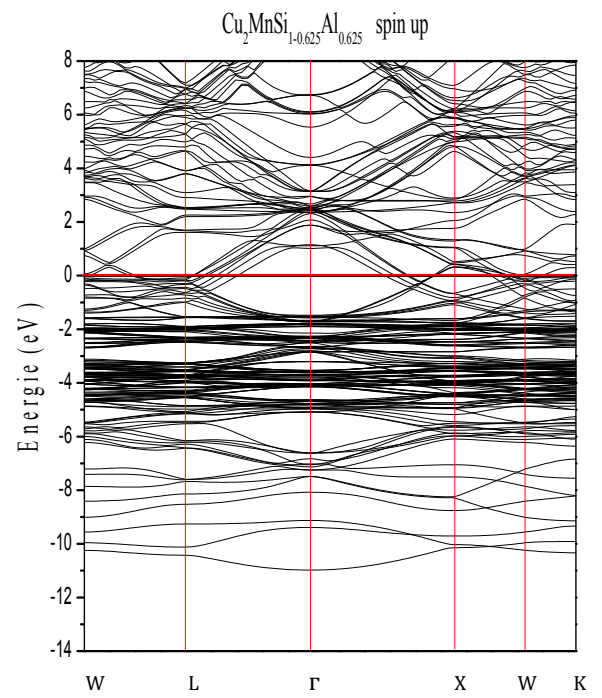
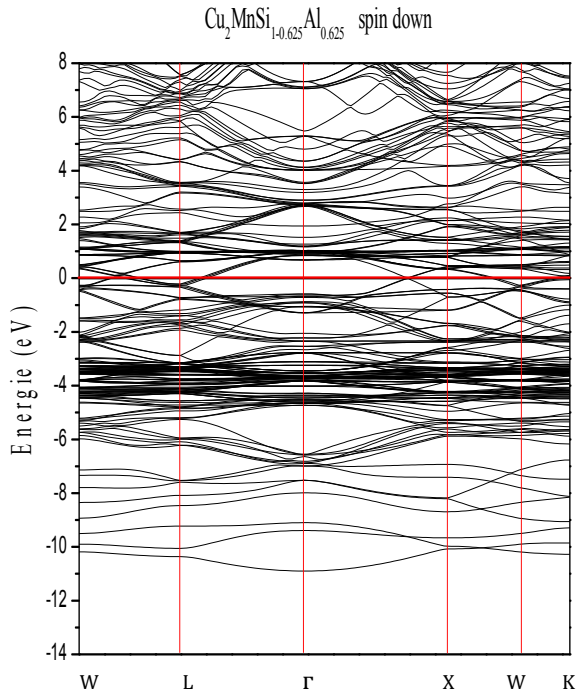
c)



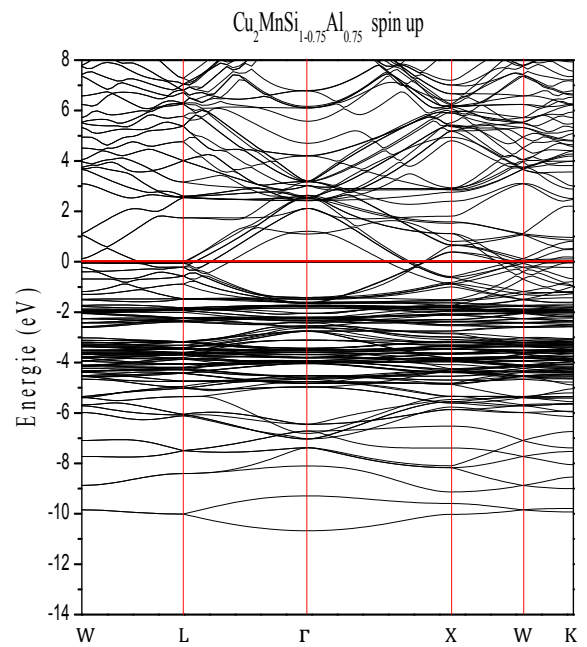
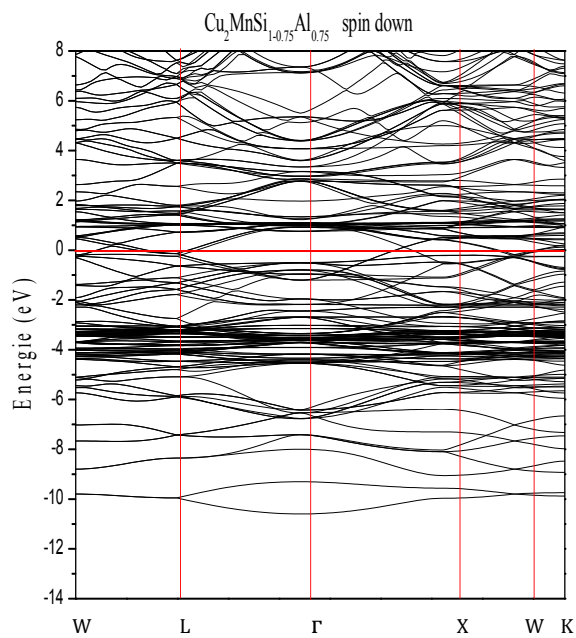
d)



e)



f)



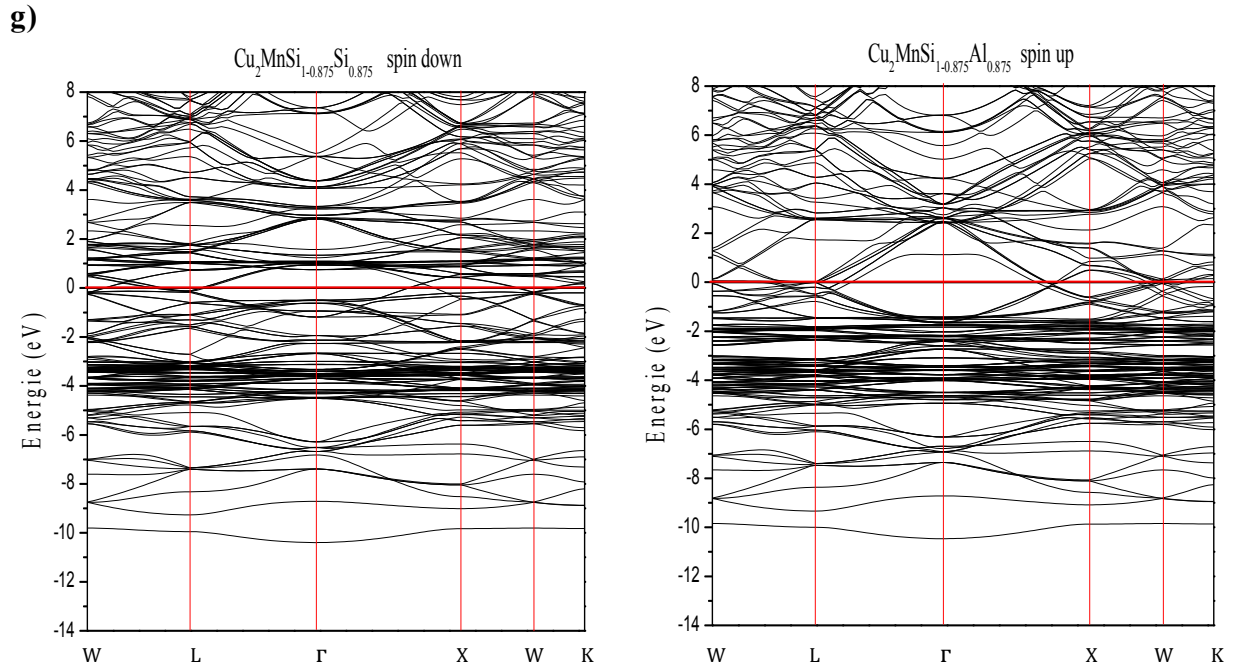


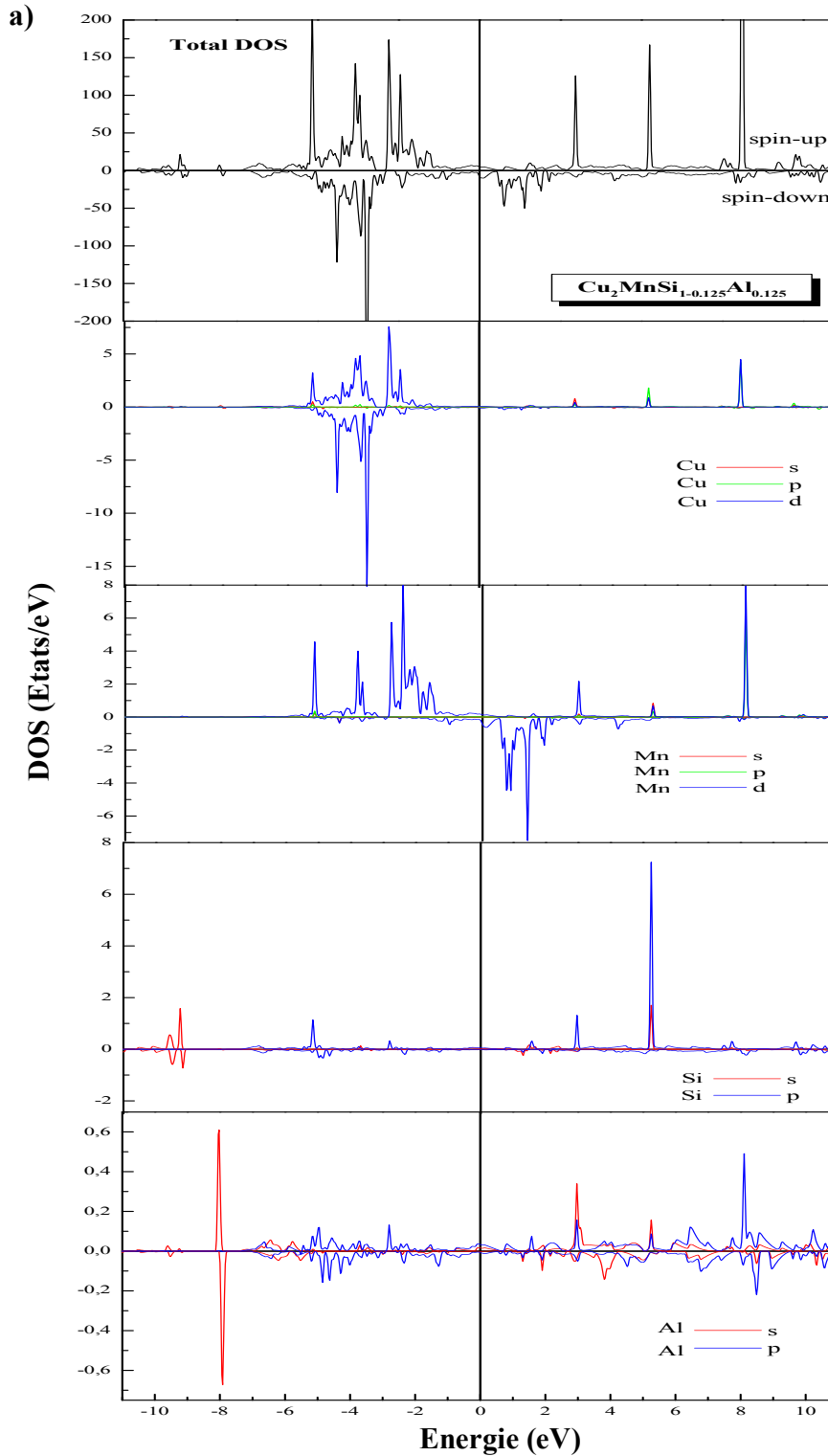
Figure (III.9): Structures de bandes des électrons à spin-down et spin-up du composé quaternaire $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$. a). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.125}\text{Al}_{0.125}$, b). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.25}\text{Al}_{0.25}$, c). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.375}\text{Al}_{0.375}$, d). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.5}\text{Al}_{0.5}$, e). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.625}\text{Al}_{0.625}$, f). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.75}\text{Al}_{0.75}$, g). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.875}\text{Al}_{0.875}$.

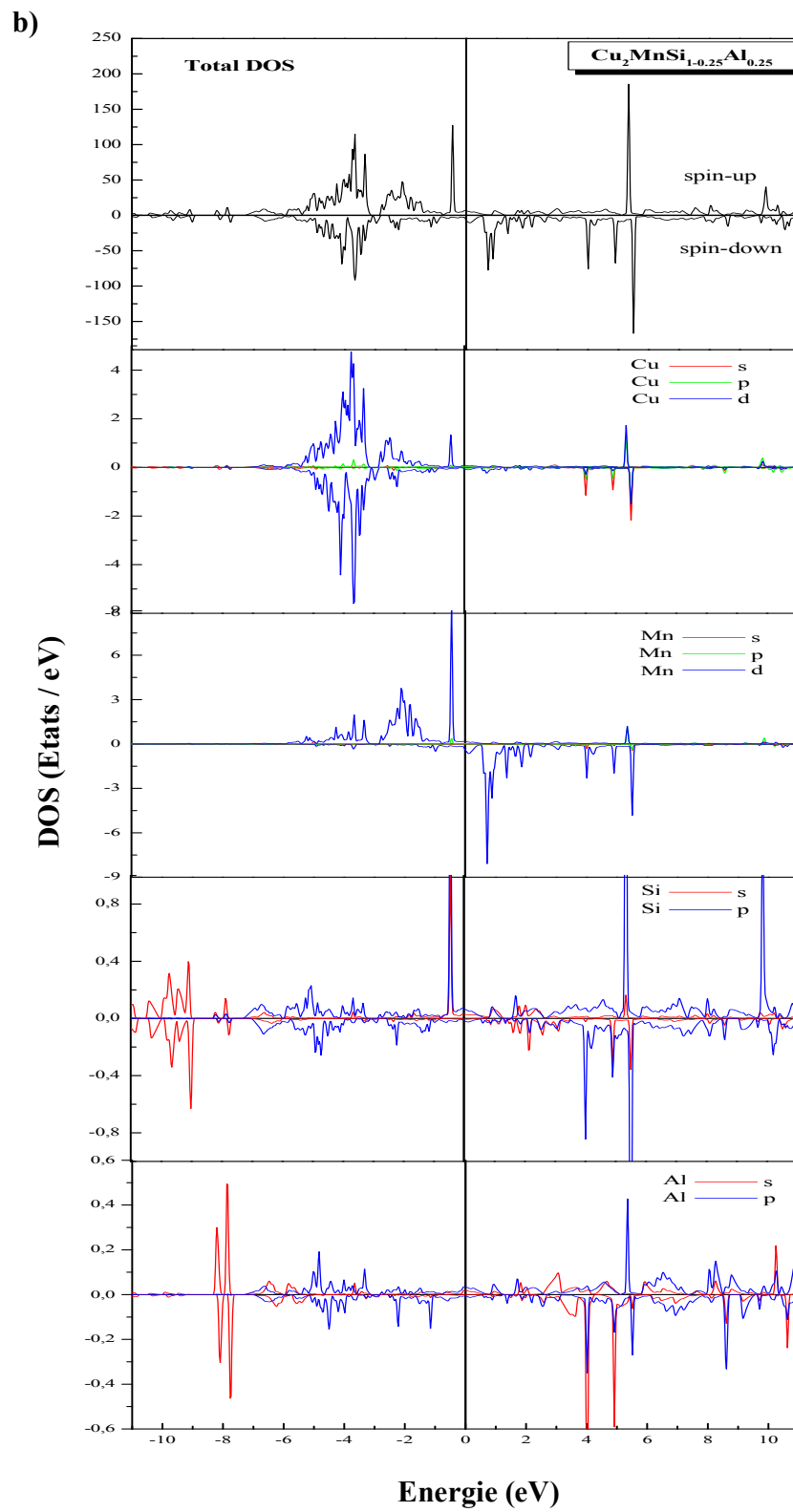
III.4.4.2 Densité d'états DOS

Pour élucider la nature de la structure de bande électronique de l'alliage quaternaire $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$), nous avons calculé les densités d'états totales et partielles (DOS et PDOS) au spin haut et spin bas, entre -11 eV et 11 eV avec un pas de 2 eV, comme illustré à la figure (III.10. (a-g)).

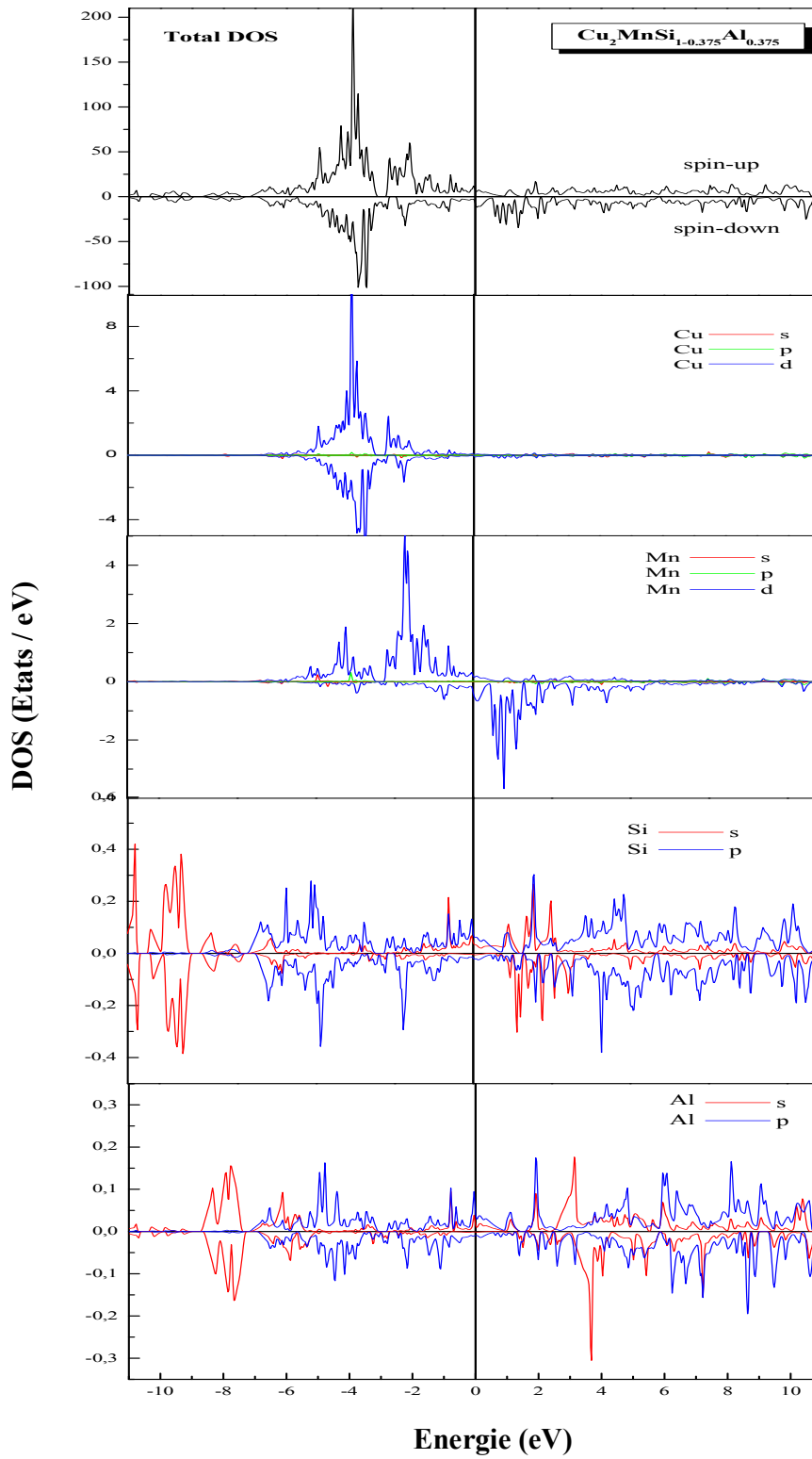
D'après ces figures, les courbes sont similaires avec une légère différence. Les densités d'états partielles sont déduites à partir de la densité d'états projetée sur des orbitales atomiques de chaque composé (les états s, p, d). Le niveau d'énergie de Fermi est pris comme origine des énergies.

A partir des représentations des fonctions TDOS et PDOS calculées avec l'approximation GGA pour les alliages quaternaires $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$, on ne voit pas d'écart d'énergie au niveau de Fermi pour les états de spin minoritaires et majoritaires confirmant le caractère métallique du système.

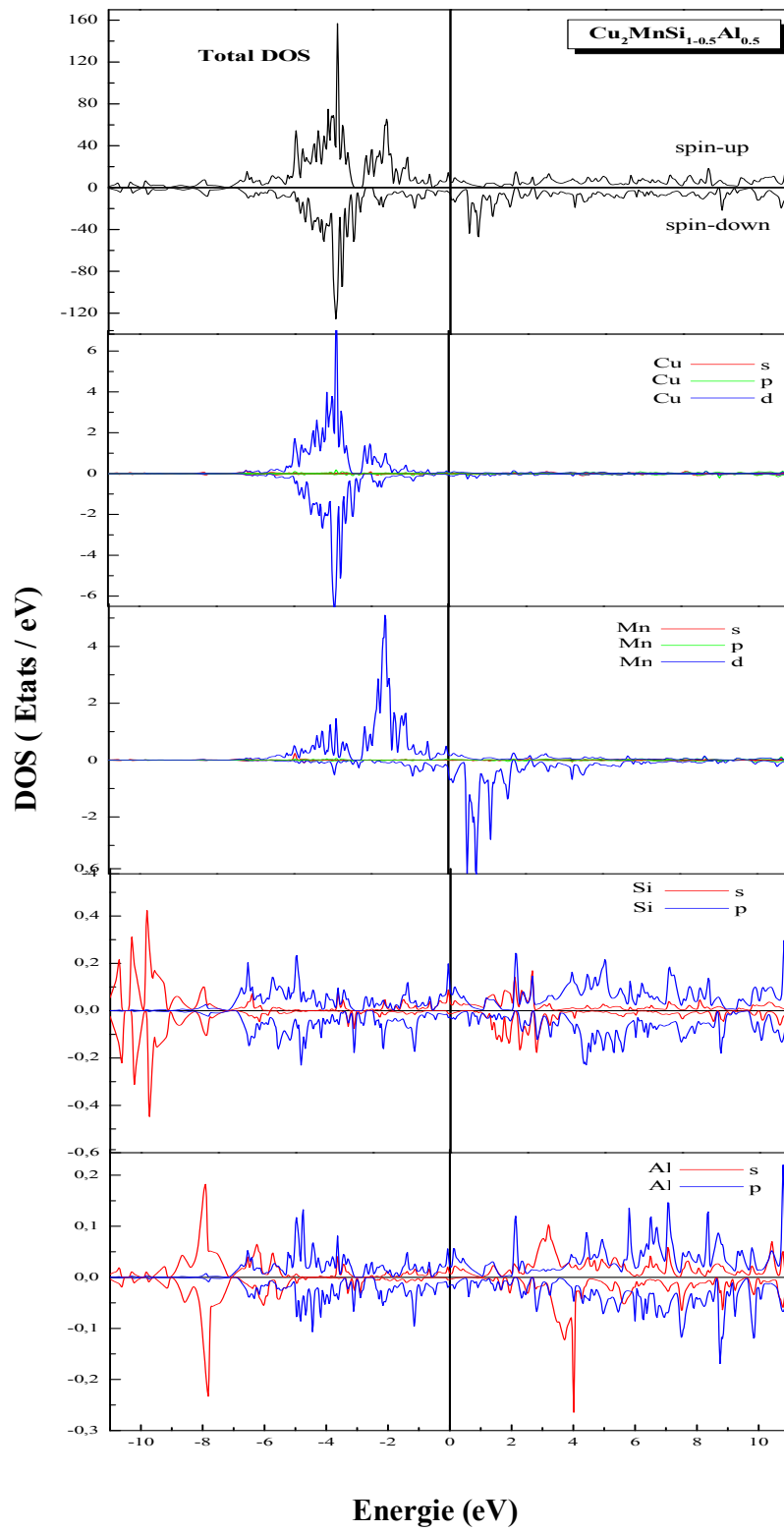




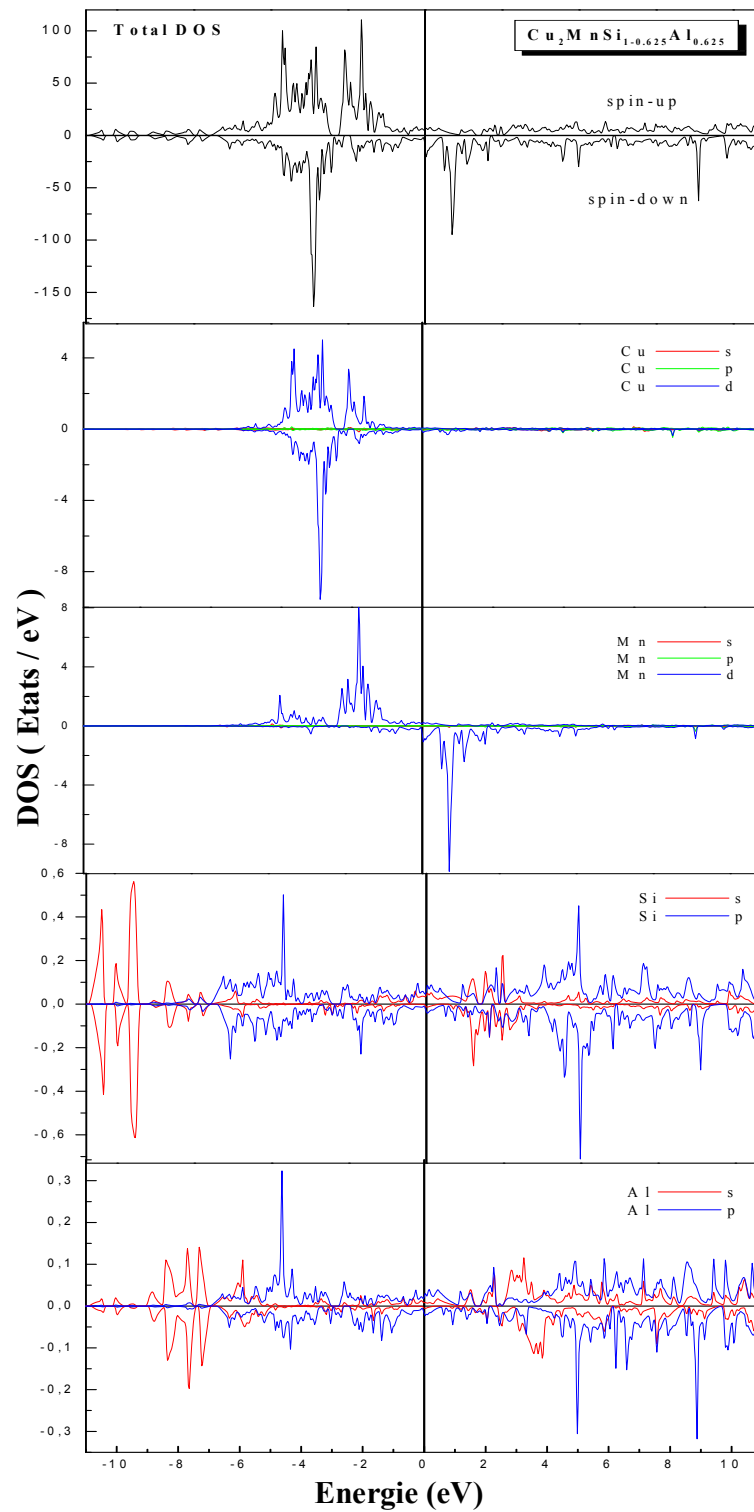
c)



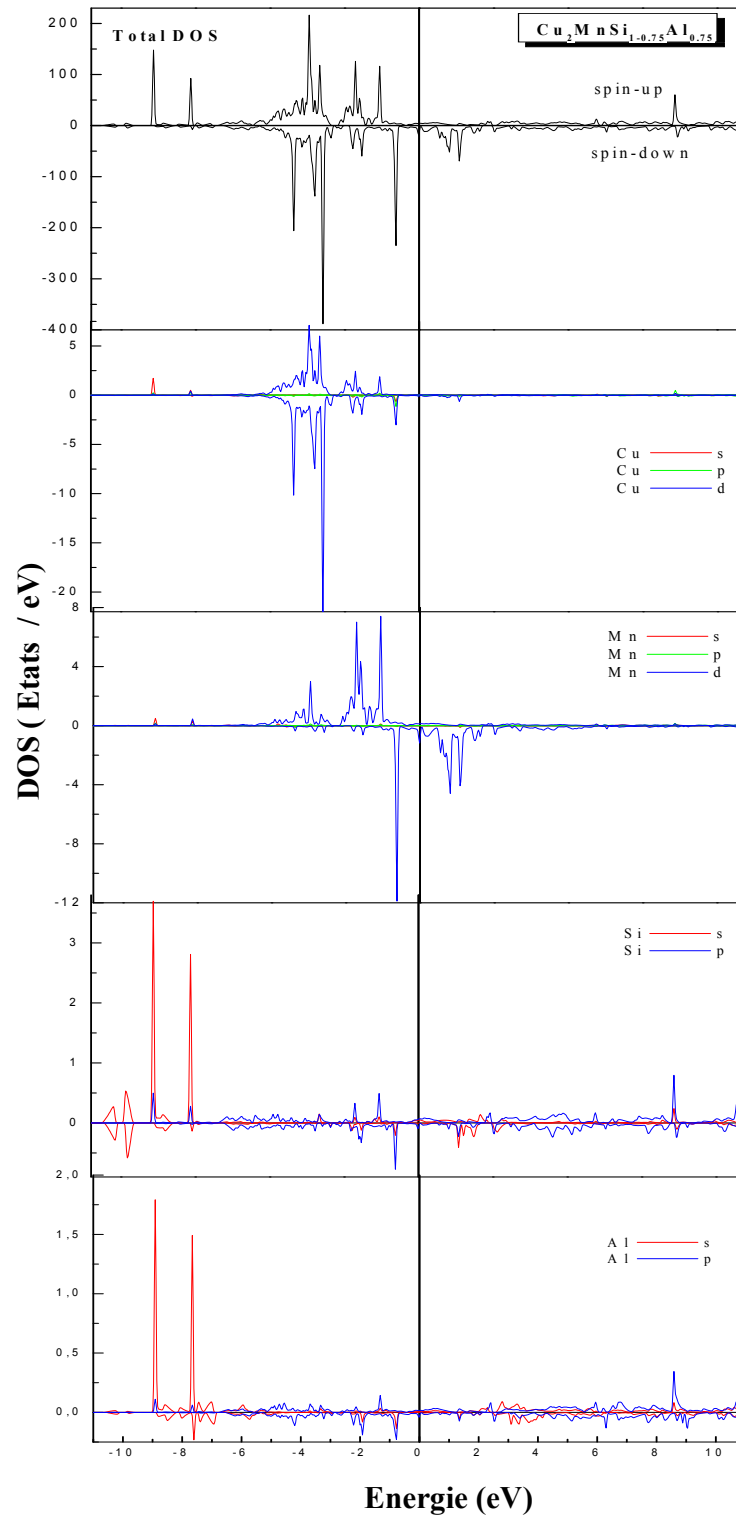
d)



e)



f)



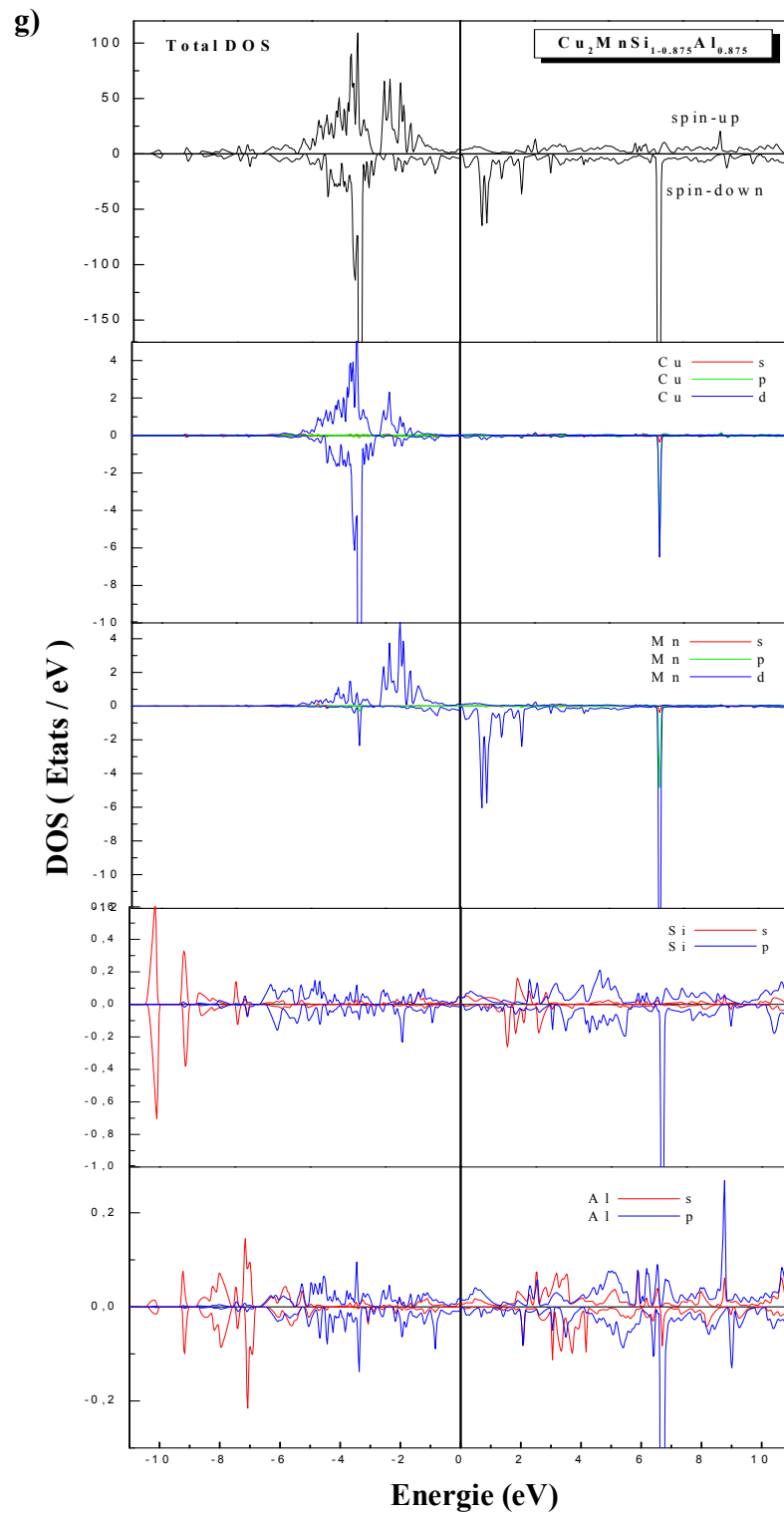


Figure (III.10): Densité d'états électronique (DOS) totale et partielle du composé quaternaire $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$. a). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.125}\text{Al}_{0.125}$, b). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.25}\text{Al}_{0.25}$, c). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.375}\text{Al}_{0.375}$, d). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.5}\text{Al}_{0.5}$, e). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.625}\text{Al}_{0.625}$, f). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.75}\text{Al}_{0.75}$, g). $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.875}\text{Al}_{0.875}$.

Via ces figures, nous soulignons l'existence de deux régions importantes. La première région est inférieure à -7 eV, la densité d'états de ce matériau montre que la contribution de l'orbitale s de Si et Al est dominante. La deuxième qui est la partie principale de la densité d'états totale de -5 à 3 eV est principalement contribué par les états Cu-3d et Mn-3d.

De même, d'après nos calculs du tableau (III.7), les valeurs de la pression de Cauchy pour l'alliage étudié sont positives indiquant une liaison métallique prédominante qui confirme le caractère métallique de ce composé sauf pour le cas de concentration $x = 0.75$.

III.4.5. Propriétés Magnétiques

Le tableau (III.8) résume les valeurs des moments magnétiques mesurés en magnéton Bohr (μ_B) pour les deux composés parents Cu_2MnSi et Cu_2MnAl , ainsi que de leur alliage quaternaire $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$.

Composés	M^{Cu}	M^{Mn}	M^{Si}	M^{Al}	$M^{\text{interstitiel}}$	M^{tot}
Cu_2MnSi	0.067	3.305	- 0.0062	-----	0.302	3.735
$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.125}\text{Al}_{0.125}$	0.073	3.332	- 0.00002	- 0.028	0.314	3.790
$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.25}\text{Al}_{0.25}$	0.070	3.330	- 0.00429	- 0.030	0.302	3.762
$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.375}\text{Al}_{0.375}$	0.063	3.297	- 0.0071	- 0.032	0.279	3.686
$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.5}\text{Al}_{0.5}$	0.060	3.273	- 0.0085	- 0.033	0.262	3.636
$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.625}\text{Al}_{0.625}$	0.055	3.254	- 0.0126	- 0.031	0.235	3.570
$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.75}\text{Al}_{0.75}$	0.053	3.251	- 0.0191	- 0.033	0.224	3.554
$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.875}\text{Al}_{0.875}$	0.049	3.246	- 0.0261	- 0.049	0.208	3.519
Cu_2MnAl	0.047	3.242	-----	- 0.034	0.200	3.502

Tableau (III.8): Moments magnétiques partiels, interstitiels et totaux (en μ_B) des composés Cu_2MnSi , Cu_2MnAl et $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ (0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875).

D'après le tableau (III.8), la contribution principale dans le moment magnétique est due à l'atome Mn, on remarque aussi une contribution légère de la région interstitielle et de l'atome Cu. Le comportement de Mn et Cu est inverse par rapport au comportement de Si et Al malgré que la variation du moment magnétique de Si et Al est négligeable devant les moments magnétiques des atomes Mn.

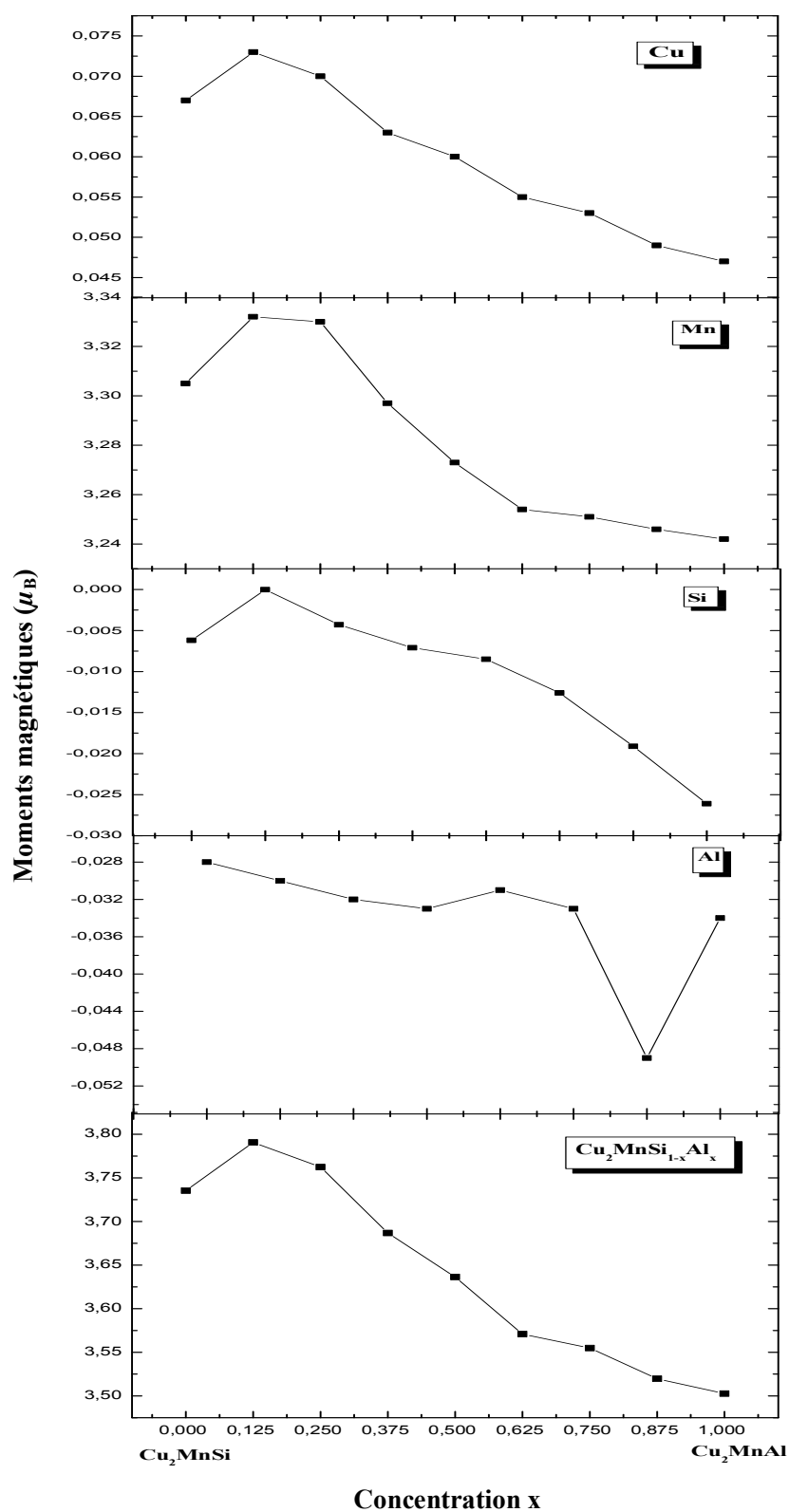


Figure (III.11): Variation des moments magnétiques partiels et total en fonction de la concentration x .

Il est important de souligner qu'à notre connaissance, la communauté scientifique ne dispose d'aucune valeur expérimentale ou théorique des moments magnétiques pour ce composé quaternaire.

Le changement des propriétés magnétiques pour $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ en fonctions de la concentration x en utilisant la GGA est également indiqué dans la figure (III.11). On peut voir qu'un changement modéré dans la concentration affecte le moment magnétique total et les moments de spins partiels de Mn, Cu, Si et Al dans cet alliage.

III.5. Conclusion

En résumé, ce chapitre a été consacré à l'investigation du comportement des propriétés structurales, élastiques et mécaniques, électroniques et magnétiques des alliages d'Heusler ternaires Cu_2MnZ ($Z = \text{Si}, \text{Al}, \text{Ge}, \text{Ga}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Al}$) et du composé quaternaire $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0 - 1$). L'étude a été menée en adoptant un calcul ab-initio dit méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les calculs sont réalisés en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE).

Les propriétés structurales des composés ternaires Cu_2MnZ montrent que les valeurs des paramètres de maille dans l'état d'équilibre sont en bon accord avec les données expérimentales et celles obtenues sur la base d'autres méthodes théoriques publiées.

En général, nos résultats trouvés pour les constantes élastiques C_{ij} et le module de compressibilité sont en très bon accord avec les valeurs des autres calculs du premier principe. Selon les critères de la stabilité de Born, tous les composés sont mécaniquement stables sauf Cu_2MnSi , Cu_2MnGe et Cu_2MnSb . Ainsi, nous avons trouvé, qu'à l'exception du matériau Cu_2MnSb qui est fragile, les composés étudiés sont dans l'ensemble métalliques, ductiles et élastiquement des matériaux anisotropiques.

Les propriétés électroniques et magnétiques montrent que ces composés ternaires sont tous des métaux ferromagnétiques avec un moment magnétique principalement dû à l'atome de transition Mn. Ces résultats sont conformes aux études expérimentales et théoriques précédentes.

Dans le second volet de ce chapitre, nous avons étudié le composé quaternaire $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875, 1$). Les propriétés structurales ont été déterminées dans l'état ferromagnétique (l'état le plus stable) par l'approximation GGA. Les paramètres de maille optimisés pour l'alliage quaternaire pour toute la gamme de concentrations x s'accordent parfaitement avec celles calculées par la loi de Végard. A ce jour, ces grandeurs obtenues par simulation numérique n'ont pas encore de contre partie expérimentale pour être validées.

Ainsi, le calcul des propriétés élastiques nous a permis de conclure que l'alliage quaternaire est mécaniquement stable, ductile et anisotropique à l'exception des deux cas de concentrations $x = 0.75$ et $x = 0.875$. Cependant, il est raisonnable de penser que nos calculs puissent prédire les propriétés élastiques de l'alliage $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ dans le cas où les valeurs expérimentales et théoriques ne sont pas disponibles dans la littérature.

Les spectres des structures de bandes et les diagrammes de densité d'états correspondants obtenus dans le cadre de l'approximation GGA révèlent un comportement métallique pour l'alliage quaternaire étudié $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$.

Les travaux menés dans cette thèse sur l'alliage quaternaire $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ sont nouveaux et servent comme des prédictions. En outre, de nombreux progrès restent à faire dans l'étude d'autres propriétés, dont les applications pourront confirmer l'avenir de ces matériaux.

Bibliographie

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B.*, **136** (1964) 864-871.
- [2] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A.*, **140** (1965) 1133-1138.
- [3] J.C. Slater, *Adv. Quant. Chem.* **1** (1964) 5564.
- [4] P. Blaha, K. Schwartz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, "WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Cristal Properties"; Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001.
- [5] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phy. Rev. Lett.*, **77** (1996) 3865-3868.
- [6] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A.*, **30** (1944) 244-247.
- [7] Ş. Uğur, M.Sc. Ulusu E., Structural, Elastic and Electronic Properties of Cu₂MnZ (Z = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb): A First-Principles Study. Scientific Proceedings XII International Congress "MACHINES, TECHNOLOGIES, MATERIALS", ISSN 1310-3946, Volume 2, pp. 114-115 (2015).
- [8] D.P. Rai, R.K. Thapa, *J. Alloy. Compd.*, **612** (2014) 355.
- [9] K.H.J. Buschow, P.G. van Engen., *J. Magn. Magn. Mater.*, **25** (1981) 90-96.
- [10] J. Jalilian, *J. Alloy. Compd.*, **626** (2015) 277-279.
- [11] R. Topkaya, R. Yilgin, S. Kazan, N. Akdogan, M. Obaida, H. Inam, K. Westerholt, *J. Supercond. Novel Magn.*, **25** (2012) 2605-2609.
- [12] Y.V. Kudryavtsev, V.A. Oksenenko, N.N. Lee, J.Y.Rhee, J. Dubowik, *J. Appl. Phys.*, **97** (2005) 113903.
- [13] K.H.J. Buschow, P.G. van Engen and R. Jongebreur., *J. Magn. Magn. Mater.*, **38** (1983) 1-22.
- [14] P. Entel, W.A. Adeagbo, A.T. Zayak and M.E. Gruner, NIC Symposium in: G. Munster, D. Wolf, M. Kremer (Eds.). NIC Series. 32. John von Neumann Institute for Computing, Julich, 2006. pp. 159-166.
- [15] D.P. Oxley, R.S. Tebble, K.C. Williams Levingston, *J. Appl. Phys*, vol. **34**, No. 4 (part 2), April 1963.
- [16] S. Ghosh. D.C. Gupta., *J. Magn. Magn. Mater.*, **411** (2016) 120-127.
- [17] B. Hamri, B. Abbar, A. Hamri, O. Baraka, A. Hallouche, A. Zaoui, *Computational Condensed Matter.*, **3** (2015) 14-20.

-
- [18] C.M. Li, Q.M. Hu, R. Yang, B. Johansson, L. Vitos, *Phy. Rev. B.*, **88** (2013) 014109.
- [19] E. Uhl, *J. Magn. Mater.*, **25** (1981) 221.
- [20] D.P. Oxley, R.S. Tebble, C.T. Slack, K.C. Williams, "An Anti-ferromagnetic Heusler Alloy, Cu_2MnSb ", *Nature*, 5 May 1962, no. 4827, p 465.
- [21] J.F. Nye, "Physical Properties of Crystals, their Representation by Tensors and Matrices", Oxford Univ. Press, Oxford, USA (1985).
- [22] S. Bhagavantam, "Crystal symmetry and physical properties", Academic Press, London, New York, (1996).
- [23] M. Born and K. Huang, "Dynamical Theory of Crystal Lattices", Oxford: Clarendon, Oxford, UK (1954).
- [24] M.J. Mehl, *Phys. Rev. B.*, **47** (1993) 2493.
- [25] M.J. Mehl, J.E. Osburn, D.A. Papaconstantopoulos, B.M. Klien, *Phys. Rev. B.*, **41** (1990) 10311.
- [26] M. Dacorogna, J.s. Ashkenazi, M. Peter. *Phy. Rev. B.*, **26** (1982) 1527.
- [27] N.E. Christensen, *Solid State Commun.*, **49** (1984) 701.
- [28] C. Kittel. Introduction to Solid State Physics. 7ed, by Wiley and sons, Inc. (1996).
- [29] William D. Callister, "Science et Génie des Matériaux : Cours et exercices", Dunod (2003).
- [30] M. Born, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **36** (1940) 160.
- [31] M. Born, K. Huang, "Dynamical Theory of Crystal Lattices", édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [32] E.D.T. de Lacheisserie, D. Gignoux, M. Schlenker. Magnetism. Fundamentals. *Springer Science*. 2005. ISBN: 0-38723062-9.
- [33] W. Voigt. Lehrbuch der Kristallphysik Teubner, Leipzig (1928) pp 313-315.
- [34] A. Reuss, A. Angew, *Math. Mech.*, **9** (1929) 49.
- [35] S.F. Pugh, *Philos. Mag.*, **45** (1954) 823.
- [36] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnádi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov, L. Hultman. *Phy. Rev. B.*, **79** (2009) 125122.
- [37] J. Haines, J. Leger, G. Bocquillon, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **31** (2001) 1.
- [38] J.S. Blakemore, *J. Appl. phys.*, **53**, 10 (1982) R132- R181.
- [39] G.A. Slack, *J. Phys. Chem. Solids.*, **34** (1973) 321.
-

-
- [40] D.G. Pettifor, *Mater. Sci. Technol.*, **8** (1992) 345.
- [41] S.E. Kulkova, S.V. Eremeev, T. Kakeshita, S.S. Kulkov, E. Gennadiy, *Materials Transactions.*, **47**, No. 3 (2006) 599 - 606.
- [42] S. Ishida, Y. Kubo, J. Ishida, S. Asan, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **48** (1980) 814.
- [43] Y. Kurtulus, R. Dronskowski, G. Samolyk, V.P. Antropov, *Phys. Rev. B.*, **71** (2005) 014425.
- [44] P.J. Webster, K.R.A. Ziebek, in: H.R.J. Wjin (Ed.), *Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements. Part 2*, Landolt-Börnstein. New Series. Group III, vol. 19/c, *Springer*, Berlin, 1988.
- [45] H. C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser., *J Phys D Appl Phys.*, **40**, 6 (2006) 1507-1523.
- [46] Végard, L. *Z. Phys.* 1921, **5**, 17-26.

Conclusion

Générale

Conclusion Générale et Perspectives

Dans ce travail, on a étudié les propriétés physiques des matériaux ternaires Cu_2MnZ ($Z = \text{Si}, \text{Al}, \text{Ge}, \text{Ga}, \text{Sn}, \text{Sb}$ et In). Ainsi, l'objectif de cette thèse étant de prédire les propriétés structurales, élastiques et mécaniques, électroniques et magnétiques des alliages quaternaires $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.50, 0.625, 0.75, 0.875$ et 1), cela en se basant sur la méthode du premiers principe comme une voie d'exploitation.

Pour étudier les propriétés, nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les calculs sont réalisés en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA).

L'originalité de notre travail a été de proposer une première modélisation des matériaux quaternaires $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$. Grâce au formalisme de la DFT, nous avons pu calculer les différentes propriétés physiques et électroniques. L'importance de ce travail réside dans le fait qu'on ne dispose d'aucun résultat expérimental et donnée théorique pour cet alliage quaternaire.

Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés physiques des matériaux ternaires Cu_2MnZ ($Z = \text{Si}, \text{Al}, \text{Ge}, \text{Ga}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{In}$). Nos résultats concernant les propriétés structurales de l'état d'équilibre pour le cas de ces matériaux ternaires sont en bon accord avec ceux calculés par d'autres méthodes ab-initio et les données expérimentales.

Les calculs faits sur les constantes élastiques des alliages Cu_2MnZ sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles. Nous avons constaté que les alliages Cu_2MnZ sont tous stables sauf pour le cas des matériaux Cu_2MnSi , Cu_2MnGe et Cu_2MnSb qui ne satisfont pas les critères de stabilité, indiquant que ces composés sont mécaniquement instables dans la structure $L2_1$.

Les valeurs des rapports de B/G identifiant le comportement mécanique pour les composés Cu_2MnZ prouvent que tous les matériaux étudiés sont dans l'ensemble ductiles à l'exception du matériau Cu_2MnSb . Ainsi, nous avons trouvé que les composés Cu_2MnZ sont élastiquement des matériaux anisotropiques de nature.

En ce qui concerne les propriétés électroniques, ces dernières sont abordées à travers le calcul des structures de bandes et les densités d'états totales et partielles (DOS). Cette étude nous a permis de confirmer que les matériaux étudiés Cu_2MnZ sont tous des métaux.

Le moment magnétique total des matériaux Cu_2MnZ est dû principalement au moment magnétique du métal de transition manganèse (Mn) avec une très légère contribution du cuivre (Cu) et de la région interstitielle. Les moments magnétiques totaux calculés pour les alliages étudiés sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux et théoriques trouvés.

Dans la seconde partie de ce travail, les propriétés de l'alliage quaternaire $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ont été déterminées par l'étude de premiers principes appliquée à une supercellule avec une structure cubique simple ordonnée de 32 atomes, ou on a substitué modérément des atomes de silicium par des atomes d'aluminium.

La considération des courbes d'énergie totale en fonction de volume pour les deux phases, non-magnétique et ferromagnétique, indique que la phase ferromagnétique est énergétiquement la plus stable pour toutes les valeurs x de la concentration en aluminium. Les géométries structurales optimisées pour l'alliage quaternaire pour toute la gamme de concentration x sont en excellent accord avec celles calculées par la loi de Végard. Jusqu'à présent, nous n'arrivons pas à trouver des valeurs expérimentales ou des calculs théoriques des paramètres structuraux pour comparer nos résultats.

Par la suite, les constantes élastiques du $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ sont calculées et satisfont les critères de la stabilité mécanique, montrant ainsi la ductilité et l'anisotropie du matériau quaternaire étudié à l'exception des deux cas de concentrations $x = 0.75$ et $x = 0.875$. Ainsi, il est raisonnable aussi de croire que ces calculs fait en fonction de la composition (x) d'aluminium prévoient le comportement de l'alliage quaternaire $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ où les données expérimentales et théoriques ne sont pas toujours disponibles.

Dans notre investigation des propriétés électroniques, nous avons calculé les structures de bandes et les densités d'états des matériaux quaternaires $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$. Cette étude nous révèle que le système présente un caractère métallique.

Nos résultats concernant les propriétés magnétiques obtenues pour l'alliage $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ montrent que le moment magnétique est majoritairement contribué par celui de l'atome Mn pour toutes les valeurs de x . Ainsi que les atomes Mn et Cu sont couplés ferromagnétiquement, tandis qu'ils sont anti-ferromagnétiquement couplés avec les atomes Si et Al.

La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) avec potentiel complet et utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) s'avère une méthode appropriée et performante pour l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des matériaux ternaires Cu_2MnZ et quaternaires $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$. Elle nous a permis notamment de prédire certaines propriétés de ces matériaux dont l'étude expérimentale n'a pas encore été effectuée.

Il serait néanmoins intéressant d'étudier les propriétés thermodynamiques, thermiques et optiques et prédire l'évolution des différentes propriétés en fonction de la pression et de la température afin d'en maîtriser au mieux les potentialités qui peuvent être offertes par cette famille de matériaux. Cette démarche peut s'inscrire comme perspective pour la suite des travaux.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des composés ternaires d'Heusler Cu_2MnZ ($Z = \text{Si, Al, Ge, Ga, Sn, Sb}$ et In), et des alliages quaternaires $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ($0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$ et 1), en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2k dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE). Les calculs des propriétés de l'état fondamental des alliages $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ pour les états de configurations non magnétique et ferromagnétique montrent qu'ils sont des composés ferromagnétiques et métalliques. Les différentes propriétés calculées des composés ternaires sont en bon accord avec d'autres données théoriques et expérimentales disponibles. Nos résultats fournissent des prédictions pour $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ dans lequel aucune donnée expérimentale ou théorique n'est actuellement disponible. De plus, les calculs des constantes élastiques et des paramètres des modules élastiques montrent que ces alliages quaternaires sont ductiles et anisotropes.

Mots-clés: Structure électronique, propriétés élastiques et magnétiques, calculs ab-initio, alliages quaternaires, spintronique.

Structural, elastic, electronic and magnetic properties of quaternary Heusler alloy $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0 - 1$): First-principles study

B. Benichou^{a,b,*}, Z. Nabi^c, B. Bouabdallah^d and H. Bouchenafa^{a,e}

^aDepartment of Physics, Faculty of Sciences Exact,
Djillali Liabès University, Sidi Bel Abbès 22000, Algeria.

^bDepartment of Electronics, Faculty of Technology,
Hassiba Benbouali University, Chlef 02000, Algeria.

^cLaboratory of Catalysis and Reactive Systems,
Physics Department, Djillali Liabès University, Sidi Bel Abbès 22000, Algeria.

^dCondensed Matter and Sustainable Development Laboratory, Djillali Liabès University,
Sidi Bel Abbès 22000, Algeria.

^eDepartment of Physics, Faculty of Sciences Exact and Informatics,
Hassiba Benbouali University, Chlef 02000, Algeria.
e-mail: boucif.benichou@yahoo.fr

Received 27 November 2017; accepted 19 December 2017

We investigate the structural, elastic, electronic and magnetic properties of the Heusler compounds Cu_2MnSi , Cu_2MnAl and $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ quaternary alloys, using the full-potential linear-augmented plane-wave method (FP-LAPW) in the framework of the density functional theory (DFT) using the generalized gradient approximation of Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE). Our results provide predictions for the quaternary alloy $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0.125, 0.25, 0.375, 0.5$) in which no experimental or theoretical data are currently available. We calculate the ground state's properties of $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ alloys for both nonmagnetic and ferromagnetic configurations, which lead to ferromagnetic and metallic compounds. Also, the calculations of the elastic constants and the elastic moduli parameters show that these quaternary Heusler alloys are ductile and anisotropic.

Keywords: Electronic structure; elastic properties; ab-initio calculations; quaternary Heusler alloys.

PACS: 75.10.Hk; 71.45.Nt

1. Introduction

So far, the Heusler alloys are still interesting due to their potential application in spintronics, such as giant magnetoresistance (GMR), tunneling magnetoresistance (TMR) [1], superconductors [2], ferromagnetic shape memory alloys [3] and magnetic actuator [4]. Besides of Heusler alloys, the intermetallic compounds are also promising materials for automobile, aviation, aerospace and advanced thermoelectric applications.

Many works on Cu_2MnZ , especially Cu_2MnAl alloys, have been investigated in both cases, experimentally [5-7] and theoretically [8-10]. Rai *et al.*, [11] showed that Cu_2MnAl is an interesting ferromagnetic and metallic compound in spite of its non-ferromagnetic elements. Hamri *et al.*, [12] illustrated that all the studied ferromagnetic systems X_2MnSn ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Pd}$) exhibit a metallic character and possess an interesting elastic constants. Also, Ghosh *et al.*, [13] found that Cu_2MnGa has metallic and ferromagnetic properties and is thermodynamically as well as mechanically stable alloy. In addition to ternary Heusler studies, there exist several searches on quaternary alloys. Galaknakis [14] investigated quaternary alloys as $\text{X}_2\text{Y}_{1-x}\text{Y}'_x\text{Z}$, $(\text{X}_{1-x}\text{X}'_x)_2\text{YZ}$ and $\text{X}_2\text{YZ}_{1-x}\text{Z}'_x$, he found that there is a possibility of obtaining half-metallic systems. The spin polarization of $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ quaternary alloys have been re-

ported by Karthik *et al.*, [15]. Nanto *et al.*, [16] have studied the magnetic properties of nanocrystalline $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Al}$ using mechanical alloying technique.

This paper is arranged as follows: In the next section, we give a brief description of the calculation method. Section 3 deals with the crystal structural aspects. In Sec. 4, the results and their comments are presented and the paper is ended after by a conclusion summarizing the study.

2. Computational Details

The first principles calculations performed within the FP-LAPW method [17] which is implemented in the WIEN2k code [18], based on the DFT theory [19,20], where the GGA approximation [21] has employed to describe the exchange and correlation potential. For the numerics, we estimate the plane wave parameter $R_{MT} \times K_{\max}$ as 7.0, and to ensure the correctness of the calculations, we have taken $l_{\max} = 12$. The G_{\max} parameter was 12.0. The separation energy between the core and the valence states has chosen as - 6.0 Ry. The self consistent potentials calculated on a $21 \times 21 \times 21$ k-mesh in the Brillouin Zone for ternary alloys and $2 \times 2 \times 2$ k-mesh for quaternary alloys, which correspond respectively, to 286 and 4 k-points in the irreducible BZ. The muffin-tin sphere radii were 2.2, 2.0, 2.0 and 1.9 for Cu, Mn, Si and Al,

respectively. The energy convergence criterion was taken as 10^{-5} Ry.

3. Crystal structure

Full-Heusler alloys have the chemical formula X_2YZ , where X and Y denote transition metals and Z is an s-p element. The atomic positions for X (Cu) atoms are (1/4, 1/4, 1/4), (3/4, 3/4, 3/4), while (1/2, 1/2, 1/2) for Y (Mn) and for Z (Si, Al) it is (0, 0, 0). In Fig. 1, we show the crystal structure of $Cu_2MnSi_{1-x}Al_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 1$) alloys, where the present structures consist of four interpenetrating face-centered-cubic sublattices, with $L2_1$ phase and Fm-3m, space group no. 225. To simulate $Cu_2MnSi_{1-x}Al_x$ quaternary alloys, we consider a $(2 \times 2 \times 2)$ supercell eight times bigger than $L2_1$ unit cell. The supercell is then constituted of 32 atoms; 16 Cu, 8 Mn and 8 Si/Al, as shown in Fig. 1.

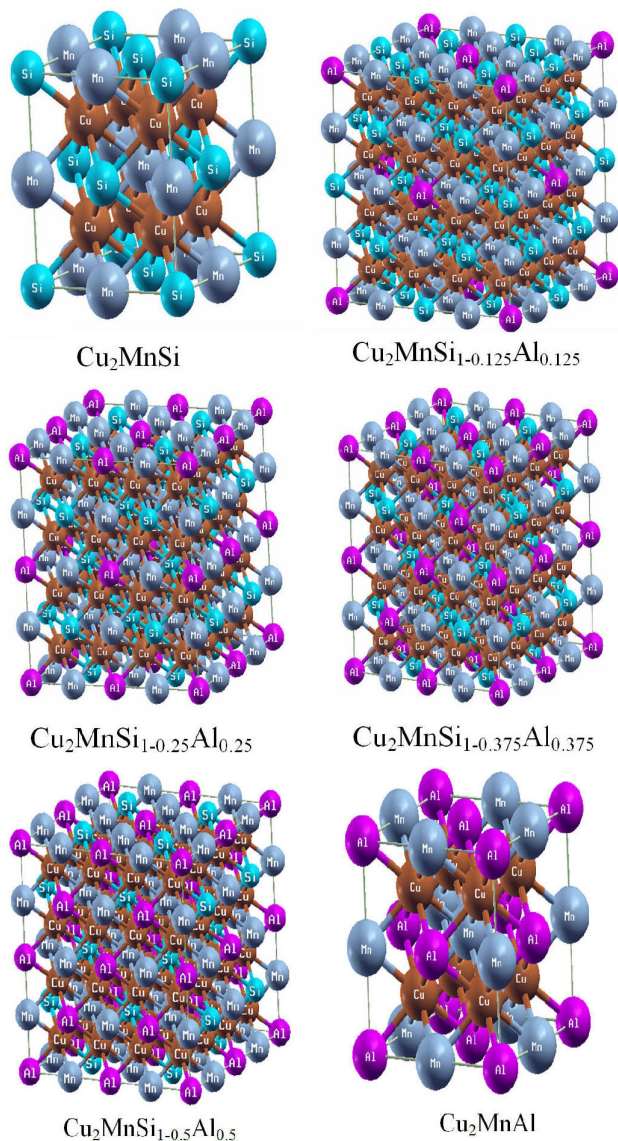


FIGURE 1. Crystal structure of $Cu_2MnSi_{1-x}Al_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 1$).

4. Results and Discussion

4.1. Structural Properties

To obtain the lattice constant, the bulk modulus and its first pressure derivative which are listed in Table I, we have fitted the computed energies to the empirical Murnaghan's equation of state [22]. In this respect, the optimization of the geometrical structure parameters of $Cu_2MnSi_{1-x}Al_x$ alloys has performed by using nonmagnetic (NM) and ferromagnetic (FM) configurations. The total energy variation, which is taken as function of volume for both non-magnetic and ferromagnetic states with different concentrations, is illustrated in Fig. 2. It can be seen that these alloys are ferromagnetic. The results for Cu_2MnAl compound, which are given in Table I, agree with the experimental results [23,24] and other theoretical works [8, 10, 11, 25]. To the best of our knowledge, no comparable studies in literature on $Cu_2MnSi_{1-x}Al_x$ ($x = 0.125, 0.25, 0.375, 0.5$) alloys. The estimated lattice parameters (\AA), from the Vegard's law [26] in Eq. (1), for the

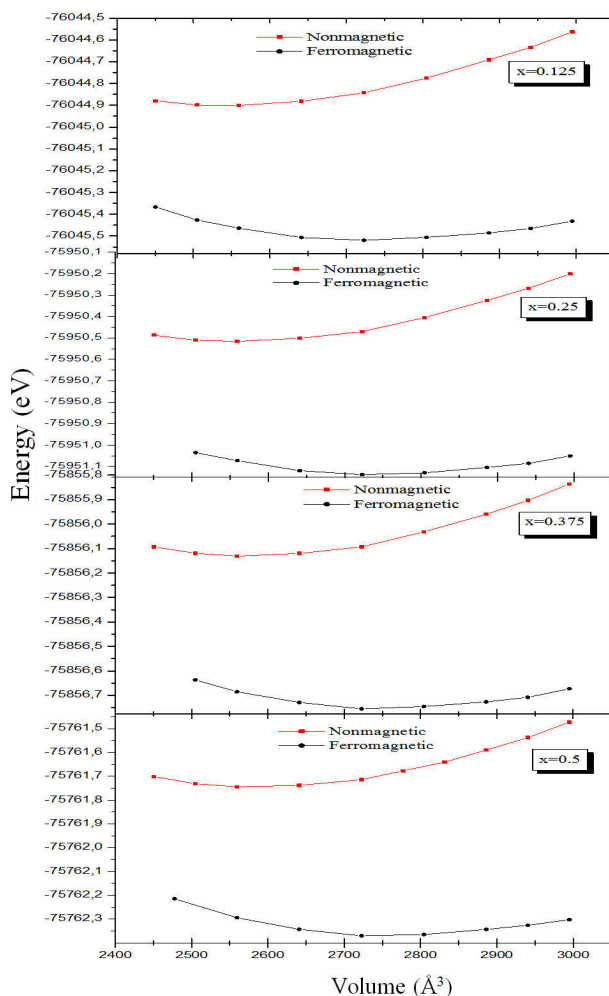


FIGURE 2. Calculated total energy as a function of volume curves for $Cu_2MnSi_{1-x}Al_x$ ($x = 0.125, 0.25, 0.375, 0.5$) alloy.

TABLE I. Calculated lattice parameter (a), bulk modulus (B) and its pressure derivative (B') for $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 1$).

Compound	a (Å)	B (GPa)	B'
Cu_2MnSi	5.8645	136.137	5.147
$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.125}\text{Al}_{0.125}$	5.87	118.758	6.136
$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.25}\text{Al}_{0.25}$	5.88095	124.910	3.450
$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.375}\text{Al}_{0.375}$	5.8879	126.467	4.229
$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.5}\text{Al}_{0.5}$	5.8918	118.944	6.261
Cu_2MnAl	5.9274	126.689	4.066
Theo. [8,11,27]	5.962 [8]		
	5.957 [11]	115.64 [11]	
	5.915 [27]		
Exp. [24]	5.948 [24]		

TABLE II. Calculated elastic constants (in GPa), and G, B/G, E, ν , A, ξ of $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 1$).

Compound	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	B/G	E	ν	A	ξ
Cu_2MnSi	133.423	138.671	108.124	137.029	63.824	2.146	165.740	0.319	-41.201	1.025
$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.125}\text{Al}_{0.125}$	155.607	129.243	103.390	137.994	47.485	2.90	173.682	0.312	7.843	0.882
$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.25}\text{Al}_{0.25}$	154.061	129.182	99.346	137.417	45.382	3.027	167.508	0.318	7.986	0.888
$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.375}\text{Al}_{0.375}$	200.123	115.834	111.110	143.903	70.485	2.017	209.953	0.279	2.636	0.690
$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.5}\text{Al}_{0.5}$	202.463	124.960	111.640	150.976	73.096	2.065	209.332	0.291	2.880	0.721
Cu_2MnAl	137.867	122.284	108.790	127.645	68.391	1.866	174.081	0.295	13.962	0.922
Theo. [11,25]	137.68[11]	104.61[11]	460.41[11]	115[11]						0.83[11]
	137 [25]	115 [25]	112 [25]	122[25]						0.89[25]
Exp. [23]	135.5[23]	97.3[23]	94 [23]							

selected concentrations 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, are 5.86875, 5.8775, 5.88625 and 5.895 respectively.

$$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x : a(\text{Å}) = 5.86 \times (1 - x) + 5.93 \times x \quad (1)$$

4.2. Elastic Properties

In order to discuss the mechanical stability of the parent compounds Cu_2MnSi , Cu_2MnAl and $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ quaternary alloy, we have calculated the three independent elastic constants for cubic crystals C_{11} , C_{12} and C_{44} , by using a numerical first-principles method. The traditional mechanical stability conditions in cubic crystal are expressed as follows: $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$ and $C_{12} < B < C_{11}$ [28]. The calculated elastic constants C_{ij} , given in Table II, show that with the exception of Cu_2MnSi which does not fulfill the stability criteria, Cu_2MnAl and $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ alloys are elastically stable. The obtained results for Cu_2MnAl alloy agree with experimental results in Ref. 23 and those of Rai *et al.*, [11] and Jalilian [25].

In addition, other parameters have been calculated as the Shear modulus (G), Young's modulus (E), Poisson's ratio (ν), anisotropy factor (A), and Kleinman parameter (ξ), listed in

Table II too. For these calculations, we have used the following equations:

$$G = \frac{G_R + G_V}{2} \quad (2)$$

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

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (4)$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (5)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + 2G)} \quad (6)$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (7)$$

$$\xi = \frac{C_{11} + 8C_{12}}{7C_{11} + 2C_{12}} \quad (8)$$

where G_V and G_R are Voigt's shear modulus and Reuss's shear modulus corresponding to the upper and the lower bound of G values respectively.

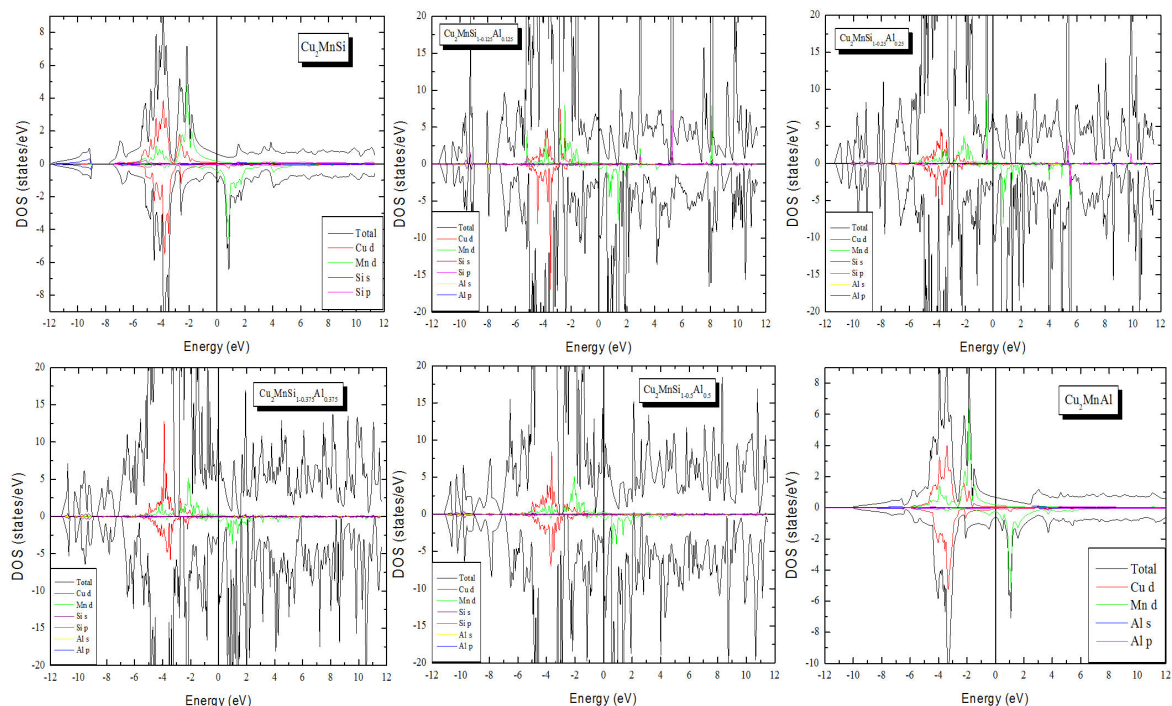


FIGURE 3. Total and partial density of states for $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 1$) Heusler alloy.

Pugh [29] proposed an approximate criterion by the ratio B/G to predict the ductility of materials. If B/G ratio is higher than the critical value that separates brittle and ductile materials which is about 1.75, this corresponds to ductile behavior; else, the material is brittle. The calculated values in Table II indicate that the B/G ratios are between 1.866 and 3.027, suggesting the ductile nature of the studied alloys. The Cauchy pressure $C_{12} - C_{44}$ identifies the type of bonding [30]. Negative Cauchy pressure corresponds to more directional and non-metallic character, while positive value indicates predominant metallic bonding. According to Cauchy pressure, the predominant bonding for $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ Heusler alloys is metallic. The Young's modulus (E) characterizes the stiff-

ness of a material. A higher value of E , stiffer is the material. It can be seen, from Table II, that Cu_2MnAl is stiffer than Cu_2MnSi . Poisson's ratio (ν) indicates the degree of directionality of the covalent bonds. Its value for covalent materials is small ($\nu < 0.1$), whereas the typical value for ionic materials is 0.25 [31]. Our calculated Poisson's ratios are from 0.279 to 0.319, so the contribution in the intra-atomic bonding for $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ alloys is ionic. For an isotropic material, the anisotropy factor (A) is equal to one, while any different value shows anisotropy. The calculated anisotropy factor indicates that $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ compounds are anisotropic.

TABLE III. Calculated total and partial spin magnetic moments (in μ_B) of $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 1$).

Compound	M^{Cu}	M^{Mn}	M^{Si}	M^{Al}	$M^{\text{interstitial}}$	M^{tot}
Cu_2MnSi	0.067	3.305	-0.0062	—	0.302	3.735
$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.125}\text{Al}_{0.125}$	0.073	3.332	-0.00002	-0.028	0.314	3.790
$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.25}\text{Al}_{0.25}$	0.070	3.330	-0.00429	-0.030	0.302	3.762
$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.375}\text{Al}_{0.375}$	0.063	3.297	-0.0071	-0.032	0.279	3.686
$\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-0.5}\text{Al}^{0.5}$	0.060	3.273	-0.0085	-0.033	0.262	3.636
Cu_2MnAl	0.047	3.242	—	-0.034	0.200	3.502
Theo. [8,11,23,33]	0.05 [8]	3.40 [8]		-0.07 [8]		3.47 [8]
		3.53 [11]				3.56 [11]
						3.51 [23]
	0.073 [33]	3.49 [33]		-0.046 [33]		3.73 [33]
Exp. [34]						3.6 [34]



FIGURE 4. Magnetic moment for Cu, Mn, Si, Al and total magnetic moment within the concentration x for $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 1$).

4.3. Electronic Properties

To determine the electronic structure's nature of $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ compounds, we have calculated the total and partial densities of states for spin-up and spin-down, as displayed in Fig. 3. From this figure, one can see that there is no energy gap at Fermi level in both minority and majority spin states, proving the metallic character of the system. The TDOS spectrum of the parent compounds is divided into two main regions. The lowest valence bands below -9 eV for Cu_2MnSi (below -6 eV for Cu_2MnAl) are entirely due to Si and Al s-states, while the bands from -7 to 3 eV for Cu_2MnSi (-5.5 to 3 eV for Cu_2MnAl) are

chiefly governed by the Cu and Mn 3d states. A comparison with other studies obtained by Kulkova *et al.*, [8] and Rai *et al.*, [11], our results for Cu_2MnAl show quite good agreement. For $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ quaternary alloy, the principally parts of the total densities of states situated between -5 to 3 eV, are contributed by the 3d states of Cu and Mn atoms.

4.4. Magnetic Properties

The calculated total and partial spin magnetic moments for Cu_2MnSi , Cu_2MnAl and $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ quaternary alloy are quoted in Table III. Obviously, for Cu_2MnSi and Cu_2MnAl alloys, the total magnetic moment, which includes the contribution from the interstitial region, originates mainly from the Mn atom, with a small contribution of Si, Al and Cu sites. Our results agree well with Kulkova *et al.*, [8], Ghosh *et al.*, [13] and Kandpal *et al.*, [32]. For all the considered concentrations x , the positive spin magnetic moment of Cu and Mn means a ferromagnetic coupling between Cu and Mn atoms. The negative magnetic moment for Si and Al leads to an antiferromagnetic alignment of Si and Al ones. The obtained total and partial spin magnetic moment for the Cu_2MnAl alloy are in good agreement with previous theoretical results [8,11,32,33] and experimental ones [34], which are also reported in Table III. To our knowledge, there are no values of the magnetic moments in the literature for the quaternary alloy. In Fig. 4, the variation of the total and partial magnetic moments for $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 1$) alloys versus the composition x , are non-linear.

5. Conclusion

In conclusion, using the FP-LAPW based on GGA approximations calculations to predict the structural parameters, elastic, electronic and magnetic properties of the $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ quaternary alloy, we have found that the lattice constants are in excellent agreement with the estimated values by Vegard's law. The analysis of the electronic band structures and density of states of $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ alloys reveal that they are ferromagnetic and metallic compounds by nature. The large magnetic moment is located on Mn sites. We have also found that the Cu_2MnSi does not fulfill the mechanical stability conditions, where Cu_2MnAl and $\text{Cu}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ Heusler alloys are stable and have a ductile behavior. The Young's modulus, Shear modulus, Poisson's ratio anisotropy factor and Kleinman parameters, often measured for polycrystalline samples, were also derived. We hope that this simulation may be a guideline for the experimentalists.

1. C. Felser, G.H. Fecher, and B. Balke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 668.
2. J. Winterlik, G.H. Fecher, and C. Felser, *Solid State Commun.* **145** (2008) 475.
3. K. Ullakko, J.K. Huang, C. Kantner, R.C. O' Handley, and V.V. Kokorin, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 1966.
4. A. Ayuela, J. Enkovaara, K. Ullakko, and R.H. Nieminen, *J. Phys.: Condens. Matter.* **11** (1999) 2017.
5. R.A. Dunlap, G. Stroink, and K. Dini, *J. Phys. F: Met. Phys.* **16** (1986) 1083.
6. P.J. Webster, and K.R.A. Ziebeck, *J. Phys. Chem. Solids.* **34** (1973) 1647.
7. S. Ishida, J. Ishida, S. Asano, and J. Yamashita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **45** (1978) 1239.
8. S.E. Kulkova, S.V. Ereemeev, T. Kakeshita, S.S. Kulkov, and G.E. Rudenski, *Mater. Trans.* **47** (2006) 599.
9. K.H.J. Buschow, and P.G. van Engen, *J. Magn. Magn. Mater.* **25** (1981) 90.
10. Y.V. Kudryavtsev *et al.*, *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 113903-1.
11. D.P. Rai, and R.K. Thapa, *J. Alloys. Compd.* **612** (2014) 355.
12. B. Hamri *et al.*, *Comput. Condens. Matter.* **3** (2015) 14.
13. S. Ghosh, and D.C. Gupta, *J. Magn. Magn. Mater.* **411** (2016) 120.
14. I. Galaknakis, *J. Phys.: Condens. Matter.* **16** (2004) 3089.
15. S.V. Karthik, and A. Rajanikanth, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 052505-1.
16. D. Nanto, D.S. Yang, and S.C. Yu, *Physica B.* **435** (2014) 54.
17. J.C. Slater, *Adv. Quant. Chem.* **1** (1964) 5564.
18. P. Blaha, K. Schwartz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Liutz, *WIEN2k An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Cristal Properties* (Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001).
19. P. Hohenberg, and W. Kohn, *Phys. Rev. B.* **136** (1964) 864.
20. W. Kohn, and L.J. Sham, *Phys. Rev. A.* **140** (1965) 1133.
21. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
22. F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A.* **30** (1944) 244.
23. E.D.T. de Lacheisserie, D. Gignoux, and M. Schlenker, *Magnetism: Fundamentals* (Springer Science, Boston, USA, 2005).
24. R. Topkaya *et al.*, *J. Supercond. Novel. Magn.* **25** (2012) 2605.
25. J. Jalilian, *J. Alloys. Compd.* **626** (2015) 277.
26. L. Vegard, *Z. Phys.* **5** (1921) 17.
27. P. Entel, W.A. Adeagbo, A.T. Zayak, and M.E. Gruner, *NIC Symposium*; G. Münster, D. Wolf and M. Kremer, Eds. (NIC Series, Jon von Neumann Institute for Computing, Jülich, Germany, 2006), pp. 159-166.
28. G.V. Sin'ko, and N.A. Smirnov, *J. Phys. Condens. Matter.* **16** (2004) 8101-8104.
29. S.F. Pugh, *Philos. Mag.* **45** (1954) 823.
30. D.G. Pettifor, *Mater. Sci. Technol.* **8** (1992) 345.
31. J. Haines, J.M. Léger, and G. Bocquillon, *Annu. Rev. Mater. Res.* **31** (2001) 1.
32. H.C. Kandpal, G.H. Fecher, and C. Felser, *J. Phys. D, Appl. Phys.* **40** (2006) 1507.
33. S. Ishida, Y. Kubo, J. Ishida, and S. Asano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **48** (1980) 814.
34. R. Caroli, and A. Blandin, *J. Phys. Chem. Solids.* **27** (1966) 503.