

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE BATNA 1



THÈSE

En vue de l'obtention du Diplôme de

Doctorat Science

Option : Science des matériaux

Présentée par :

Samah NOUI

Thème

***Les alliages d'Heusler demi-métallique:étude
théoriques des propriétés magnétiques et
électroniques***

Soutenue le : 26/11/2019

El-Djemai Belbacha	Pr	Président	U. Batna 1
Zoulikha Charifi	Pr	Rapporteur	U. M'sila
Aissa Belgacem-Bouzida	Pr	Examineur	U. Batna 1
Yassine Djaballah	Pr	Examineur	U. Batna 1
Bouamama Khellil	Pr	Examineur	U. Sétif 1
Baaziz Hakim	Pr	Examineur	U. M'sila

REMERCIEMENTS

Je remercie Dieu le tout-puissant de m'avoir donnée courage, patience et force durant toutes ces années de recherches

*Ma plus profonde gratitude va bien évidemment à mon directeur de thèse Pr. **Charifi Zoulikha**, qui m'a proposé ce travail de thèse et qui m'a encouragé, soutenu et orienté tout au long de ces dernières années de recherches.*

*Je remercie vivement Monsieur **El-Djemai BELBACHA**, Professeur à l'université de Batna, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse et juger mon travail ainsi que pour sa contribution à ma formation.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur, **Aïssa BELGACEM BOUZIDA** Professeur à l'université de Batna, d'avoir consacré une partie de son temps à l'examen de ce travail, ainsi que pour sa contribution à ma formation.*

*Mes remerciements vont, également, à Monsieur **Yacine DJABALLAH**, Professeur à l'Université de Batna, d'avoir accepté de juger ce travail et de faire partie du jury.*

*Merci à Monsieur **Baaziz Hakim** Professeur à l'université de M'sila et Monsieur **Bouamama Khellil** Professeur à l'université de Sétif d'avoir accepté de juger et d'examiner ce travail.*

*Je remercie aussi Monsieur **DibyaR Prakash** Professeur à l'université de Aizawl, India pour son aide.*

*Enfin, je tiens à remercier mes amis et surtout Mme **Berarma Khedidja** et **Ghellab Torkia**. Que tous ceux et celles qui m'ont aidé de près ou de loin durant toute ma formation, trouvent ici mes remerciements les plus vifs et ma reconnaissance la plus profonde.*

Dédicace

Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chers.

À LA MEMOIRE DE MON PERE

Ce travail est dédié à mon père, décédé trop tôt, qui m'a toujours poussé et motivé et qui restera une source d'inspiration pour moi.

J'espère que, du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours prié pour le salut de son âme. Puisse Dieu, le tout-puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde !

À MA CHERE MERE

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices. Puisse Dieu, le Très-Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie.

*À mes sœurs « **Samira et Amel** », à mon mari « **Smail** » et mes enfants « **Habib Allah, Abd Rahim, et Dalia** » qui, grâce à eux, j'ai eu la volonté et le courage de poursuivre mes études.*

Table de matières

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
	Introduction générale	01
	Références	06
<i>Chapitre I</i>		
<i>Les alliages d' Heusler</i>		
I.1	Introduction	09
I.2	Généralités sur les alliages d'Heusler	10
I.3	Classification des alliages d'Heusler	11
I.3.1	Les alliages demi-Heusler	11
I.3.2	Les alliages d'Heusler	11
I.4	Structure cristallographique des alliages d'Heusler	13
I.5	Propriétés structurales et phénomènes ordre-désordre	17
I.6	Demi-métallicité des alliages d'Heusler	19
I.7	La dépendance de la polarisation en désordre	21
I.8	Origine de gap des alliages d'Heusler	21
I.8.1	Alliage demi-Heusler	21
I.8.2	Alliages d' Heusler complet (full-Heusler)	22
I.9	Les propriétés magnétiques des alliages d'Heusler	25
I.9.1	Magnétisme	25
I.9.2	Le comportement de Slater-Pauling	26
I.10	Application des alliages d'Heusler pour les dispositifs magnétorésistances	29
	Références	31
<i>Chapitre II</i>		
<i>La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées</i>		
II.1	Introduction	36
II.2	L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin	36
II.3	L'approximation de Born-Oppenheimer	38
II.4.1	L'approximation de Hartree	39
II.4.1	formulation du potentiel effectif	40
II.4.2	L'équation d'onde dans l'approche de Hartree	40
II.5.1	L'approximation de Hartree-Fock	41
II.5.2	Le principe d'exclusion de Pauli et l'échange	41

II.6	La théorie de la fonctionnelle de la densité	43
II.6.1	L'approximation de Thomas-Fermi	43
II.6.2	L'approximation de Hohenberg et Kohn	44
II.6.3	Les équations de kohn-sham	48
II.6.3. (a)	Solution des équations de kohn-sham	51
II.6.4	L'auto-cohérence dans les calculs	52
II.6.5	l'énergie d'échange- corrélation	54
II.7	L'approximation de la densité locale (LDA)	54
II.7.1	La méthode $X\alpha$	55
II.7.2	L'approximation de Ceperley et Alder	55
II.7.3	L'approximation de Hedin et Lunqvist	56
II.7.4	La généralité de L'approximation LDA (LSDA)	57
II.7.5	L'approximation LDA+U	58
II.8	L'approximation de gradient généralisé (GGA)	62
II.8.1	L'approximation de Engel et Vosko (EV-GGA)	62
II.8.2	Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ	63
II.9	Méthode de calcul	65
II.9.1	Introduction	65
II.9.2	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	65
II.9.3	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	67
II.9.3.1	Les bases de la FP-LAPW	68
II.9.4	Les rôles des énergies de linéarisation E_1	68
II.9.5	Construction des fonctions radiales	69
II.9.5.1	Les fonctions radiales non relativistes	69
II.9.6	Résolution de l'équation de Poisson	70
II.9.7	Amélioration de la méthode (FP-LAPW)	72
II.9.7.1	Les fenêtres d'énergies multiples	72
II.9.7.2	Développement en orbital local	73
II.9.8	Traitement des effets de spin-orbite	73
	Références	75

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1	Introduction	78
III.2	Détails de calcul par le code Wien2K	79
III.3	La structure cristalline des alliages d'Heusler et les sites préféré	81
III.4	Les Propriétés Structurales des alliages d'Heusler	84
III.4.1	Détermination des paramètres structuraux des alliages $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0,0.25, 0.5, 0.75, 1$)	87
III.4.2	Calculs de l'énergie totale et la stabilité magnétique des phases	87
III.4.3	L'étude de la stabilité des alliages $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($\text{Y}=\text{Mn}, \text{Cr}, \text{Co}$) avec ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).	92
III.4.4	L'étude de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)	92
III.4.5	L'étude de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)	101
III.4.6	L'étude de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)	109
III.5	Propriétés magnétiques :	114
III.5.1	Les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x = 0-1$)	120
III.5.2	Application de la règle Slater Pauling aux alliages $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ telle que ($\text{Y}=\text{Mn}, \text{Cr}, \text{Co}$) avec $0 \leq x \leq 1$	121
III.5.2.a	L'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)	122
III.5.2.b	L'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)	123
III.5.2.c	L'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)	125
III.6	Propriétés électroniques	126
III.6.1	Structure de bandes électroniques	126
III.6.1.a	L'étude des alliages $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ avec ($x=0, 0.25, 0.5,$ $0.75, 1$)	126
III.6.1.b	L'étude de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)	136
III.7	Densité d'état ;	142
III.7.1	Les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)	142
III.7.2	L'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)	152
III.8	Demi-métallicité et polarisation en Spin	154
III.8.1	Les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ avec ($x=0,0.25, 0.5, 0.75, 1$)	154
III.8.2	L'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)	155
III.9	Propriétés optiques	160
III.9.1	Introduction	160
III.9.2	Transitions optiques	160

III.9.2.a	Propriétés Optiques	161
III.9.3	Détermination de la fonction diélectrique par le code Wien2k	164
III.9.4	La partie imaginaire de la fonction diélectrique	169
III.9.4.a	L'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)	169
III.9.4.b	L'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)	172
III.9.4.c	L'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)	175
III.9.5	Partie réelle de la fonction diélectrique et indice de réfraction	177
III.9.5.1	Partie réelle de la fonction diélectrique	177
III.9.5.1.a	Les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)	177
III.9.5.2	L'indice de réfraction	183
III.9.5.2.a	L'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)	183
III.9.5.2.b	L'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)	187
III.9.5.3.c	L'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)	190
III.9.6	Coefficient d'extinction	192
III.9.7	Le spectre de réflectivité	196
III.9.7.1	Les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)	196
III.9.8	Le coefficient d'absorption	200
III.10	Les propriétés thermiques	204
III.10.1	Modèle de Debye	204
III.10.2	Loi de Dulong et Petit	204
III.10.3	Formalisme du Modèle Quasi Harmonique de Debye	204
III.10.4	Effet de la température et de la pression	206
III.10.5	Le Volume	207
III.10.6	Module de compressibilité	209
III.10.7	La température de Debye θ_D	211
III.10.8	Le coefficient de dilatation thermique α	214
III.10.9	La capacité calorifique	217
III.10.10	L'entropie	222
	Références	226
	Conclusion générale	232

LISTE DES TABLEAUX

N°	TITRE	PAGE
Tableau I.1	Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages d'Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs [9]	10
Tableau I. 2	Les différents possibilités d'occupations des sites non équivalents dans la structure demi-Heusler $C1_b$.	13
Tableau III.1	Les valeurs du paramètre Hubbard U_{eff} utilisés dans les calculs pour les composés ternaires et leurs alliages quaternaires $Fe_2Cr_xNi_{1-x}Si$, $Fe_2Mn_xNi_{1-x}Si$ et $Fe_2Co_xNi_{1-x}Si$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans les deux types de phases (Cu_2MnAl et Hg_2CuTi). A, B et C représentent les positions atomiques.	81
Tableau III.2	Positions atomiques calculées (coordonnées fractionnaires) de $Fe_2Y_xNi_{1-x}Si$ ($Y= Mn, Cr, Co$) dans la phase $L2_1$ avec l'approximation LSDA+U.	85
Tableau III.3	Positions atomiques calculées (coordonnées fractionnaires) de $Fe_2Y_xNi_{1-x}Si$ ($Y=Mn, Cr, Co$) dans la phase X_A avec l'approximation LSDA+U	86
Tableau III.4	Distances interatomiques sélectionnées (Å) dans Fe_2YSi ($Y=Ni$ et Mn) Dans la phase X_A et $L2_1$ respectivement calculées par LSDA+U.	93
Tableau III.5	Valeurs calculées de constante de réseau a en Å , module de compressibilité (B_0) en GPa et la dérivée de la pression (B') à l'équilibre en utilisant la GGA, LSDA et LSDA+U de $Fe_2Mn_xNi_{1-x}Si$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans les phases $L2_1$ et X_A .	98
Tableau III.6	Valeurs calculées de constante de réseau a en Å , module de compressibilité (B_0) en GPa et la dérivée de la pression (B') à l'équilibre en utilisant la GGA, LSDA, et LSDA+U de $Fe_2Cr_xNi_{1-x}Si$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans les phases $L2_1$ et X_A .	107

Tableau III.7	Valeurs calculées de constante de réseau a en Å, module de compressibilité (B_0) en GPa et la dérivée de la pression (B') à l'équilibre en utilisant la GGA, LSDA, et LSDA+U de $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans les phases $L2_1$ et X_A .	111
Tableau III.8	Les moments magnétiques totaux et partiels m_s (μ_B) calculés pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ dans les deux types de structures $L2_1$ et X_A pour les différentes valeurs ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)	117
Tableau.III.9	Les moments magnétiques totaux et partiels m_s (μ_B) calculés pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ dans les deux types de structures $L2_1$ et X_A pour les différentes valeurs ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)	118
Tableau III.10	Les moments magnétiques totaux et partiels m_s (μ_B) calculés pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ dans les deux types de structures $L2_1$ et X_A pour les différentes valeurs ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)	119
Tableau III.11	Les valeurs du gap énergétique pour les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ dans la phase de type-Cu ₂ MnAl	130
Tableau III.12	Les valeurs de polarisations P calculées par la LSDA, GGA et LSDA+U de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ dans les deux types de structures, type-Cu ₂ MnAl et type-Hg ₂ CuTi.	157
Tableau III.13	Les valeurs de polarisations P calculées par la LSDA, GGA et LSDA+U de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ dans les deux types de structures, type-Cu ₂ MnAl et type-Hg ₂ CuTi.	158
Tableau III.14	Les valeurs de polarisations P calculées par la LSDA, GGA et LSDA+U de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ dans les deux types de structures, type-Cu ₂ MnAl et type-Hg ₂ CuTi.	159
Tableau III.15	$\varepsilon_1(0)$ calculé et $n(0)$ (\uparrow up et \downarrow dn) de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans son état stable avec GGA, LSDA et LSDA+U.	186
Tableau III.16	$\varepsilon_1(0)$ calculé et $n(0)$ (\uparrow up et \downarrow dn) de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans son état stable avec GGA, LSDA et LSDA+U.	189

Tableau III.17	$\varepsilon_1(0)$ calculé et $n(0)$ totale de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans la phase la plus stable de type-Hg ₂ CuTi avec GGA, LSDA et LSDA+U.	190
Tableau. III. 18	Sélection des propriétés thermiques à 0K et 300K : coefficient de dilatation thermique volumique ($\alpha, 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) ; constante de la capacité calorifique (C_v et C_p en J/mol K) ; module de compressibilité isotherme (B en GPa) ; la température de Debye (Θ_D en K) ; et l'entropie (S J/molK) de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ dans la phase la plus stable calculée par LSDA	224
Tableau. III. 19	Sélection des propriétés thermiques à 0K et 300K : coefficient de dilatation thermique volumique ($\alpha, 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) ; constante de la capacité calorifique (C_v et C_p en J/mol K) ; module de compressibilité isotherme (B en GPa) ; la température de Debye (Θ_D en K) ; et l'entropie (S J/molK) de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ dans la phase la plus stable calculée par LSDA+U.	224
Tableau. III. 20	Sélection des propriétés thermiques à 0K et 300K : coefficient de dilatation thermique volumique ($\alpha, 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) ; constante de la capacité calorifique (C_v et C_p en J/mol K) ; module de compressibilité isotherme (B en GPa) ; la température de Debye (Θ_D en K) ; et l'entropie (S J/molK) de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ dans la phase la plus stable calculée par LSDA.	225

LISTE DES FIGURES

N°	TITRE	PAGE
Figure I.1	Schémas représentatifs des mailles cubiques d'un alliage d'Heusler (Full-Heusler) (gauche) et d'un demi Heusler (Half-Heusler) (droite) [16].	12
Figure I.2	Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages d'Heusler à base de Mn_2 dépendant de la position de l'élément Y [27].	16
Figure I.3	Structure Heusler inverse $CuHg_2Ti$ (a), structure quaternaire $LiMgPdSn$ (b). [27]	16
Figure I.4	Schéma représentant les trois différentes phases cristallographiques dans un alliage de type Full-Heusler. La phase $L2_1$ est à gauche, la phase B_2 est au centre et la phase A_2 est à droite [16].	18
Figure I.5	Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) demi- métallique [32].	20
Figure I.6	L'origine du gap dans les états minoritaires pour un alliage demi-Heusler [42].	24
Figure I.7	Diagrammes d'énergie moléculaire : L'hybridation possible entre les orbitales «d» pour les états minoritaires de Co_2MnGe [42,43]	24
Figure I.8	La courbe Slater-Pauling pour les métaux de transitions $3d$ et leurs alliages. Des valeurs expérimentales sont données pour quelque alliage d'Heusler à base de Co_2 pour la comparaison. (Les alliages $A_{1-x}B_x$ sont abrégés par AB) [47].	27
Figure I.9	La courbe de Slater-Pauling, (a) le moment magnétique total des alliages demi-Heusler (b) des alliages d'Heusler en fonction du nombre total d'électron de valence [42].	28
Figure I.10	Illustration des dispositifs de base pour la spintronique. Dans la partie supérieure, des multicouches GMR. Dans la partie inférieure, un dispositif TMR [27].	30
Figure II.1	Diagramme de la résolution des équations de Kohn-Sham [5]	53
Figure II.2	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle [38].	66
Figure II.4	Les fenêtres d'énergies multiples	73
Figure III.1	La structure cristalline de Fe_2YSi (Y= Cr, Mn, Co, Ni)	83

(a) Dans le type $-\text{Cu}_2\text{MnAl}$ ($Y=\text{Cr, Mn}$).

(b) Dans le type $-\text{Hg}_2\text{CuTi}$ ($Y=\text{Co, Ni}$)

Figure III.2	Variation des énergies totales de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans les deux phases $L2_1$ et X_A pour les deux états (FM) et (NM) en fonction du volume de la maille, en utilisant LSDA+U.	89
Figure III.3	Variation des énergies totales de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans les deux phases $L2_1$ et X_A pour les deux états (FM) et (NM) en fonction du volume de la maille, en utilisant LSDA+U.	90
Figure III.4	Variation des énergies totales de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans les deux phases $L2_1$ et X_A pour les deux états (FM) et (NM) en fonction du volume de la maille, en utilisant LSDA+U.	91
Figure III. 5	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) calculée par GGA , LSDA et LSDA+U, dans l'état ferromagnétique (FM) pour les deux phases $L2_1$ et X_A .	94-95
Figure III. 6	La variation du paramètre du réseau et du module de compressibilité en fonction de la composition x de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) calculée par GGA,LSDA, et LSDA+U dans les deux phases $L2_1$ et X_A	99
Figure III. 7	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) calculée par GGA , LSDA et LSDA+U dans l'état ferromagnétique (FM), pour les deux phases $L2_1$ et X_A .	102-103
Figure III. 8	La variation du paramètre du réseau et du module de compressibilité en fonction de la composition x de $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) calculée par GGA, LSDA et LSDA+U.	108
Figure III. 9	La variation du paramètre de réseau (a) et du module de compressibilité (b) en fonction de la composition x de $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans son état stable calculée par GGA, LSDA et LSDA+U.	112
Figure III.10	Moment magnétique totale et partiel des alliages $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($Y=\text{Mn, Cr, Co}$) calculé par t GGA dans les phases $L2_1$ et X_A	116
Figure III.11	Moment magnétique total en fonction de la composition x de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, calculé par GGA et LSDA+U et comparé	124

par la courbe de Slater Pauling dans la phase de type-Hg₂CuTi.

- Figure III.12** Les structures de bandes d'énergie (\uparrow up et \downarrow dn) calculées pour l'alliage Fe₂Mn_xNi_{1-x}Si (x= 0.5, 0.75, 1) dans la phase stable du type-Cu₂MnAl avec l'approximation LSDA+U. 131
- Figure III.13** Les structures de bandes d'énergie (\uparrow up et \downarrow dn) calculées pour l'alliage Fe₂Cr_xNi_{1-x}Si (x= 0.75, 1) dans la phase stable du type-Cu₂MnAl avec l'approximation LSDA+U. 132
- Figure III.14** Les structures de bandes d'énergie (\uparrow up et \downarrow dn) calculées pour (a) l'alliage Fe₂Mn_xNi_{1-x}Si (x = 0, 0.25) et (b) l'alliage Fe₂Cr_xNi_{1-x}Si (x = 0, 0.25, 0.5) dans la phase stable de type-Hg₂CuTi avec l'approximation LSDA+U. 134-135
- Figure III.15** Les structures de bandes d'énergie (\uparrow up et \downarrow dn) calculées pour l'alliage Fe₂Co_xNi_{1-x}Si (x=0,0.25, 0.5 ,0.75, 1) dans la phase stable de type Hg₂CuTi avec l'approximation LSDA+U. 137-138
- Figure III.16** La structure de bandes et la densité d'état total (up \uparrow et dn \downarrow) de Fe₂CoSi dans la phase de type-Hg₂CuTi (a) [44], (b) l'alliage Fe₂Co_{0.75}Ni_{0.25}Si et Fe₂CoSi, nos calcule par mBJ (GGA). 141
- Figure III.17** La densité d'état total de l'alliage Fe₂Mn_xNi_{1-x}Si (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) (\uparrow up et \downarrow dn) calculée par LSDA, GGA et LSDA+U dans la phase de type-Cu₂MnAl 144
- Figure III.18** La densité d'état total de l'alliage Fe₂Cr_xNi_{1-x}Si (x=0,0.25, 0.5, 0.75, 1) (\uparrow up et \downarrow dn) calculé par LSDA, GGA et LSDA+U dans la phase de type-Cu₂MnAl 145
- Figure III.19** Le DOS total et partiel pour (a) Fe₂Mn_xNi_{1-x}Si et (b) Fe₂Cr_xNi_{1-x}Si dans la phase stable de type-Cu₂MnAl calculé par LSDA+U. Le graphe est mis à l'échelle pour 0 eV au niveau de Fermi (E_F). 148
- Figure III.20** La densité d'états total et partielle de Fe₂Mn_xNi_{1-x}Si (a) et Fe₂Cr_xNi_{1-x}Si (b) dans la phase la plus stable de type-Hg₂CuTi calculée par LSDA+U. 151
- Figure III.21** Le DOS total et partiel pour Fe₂Co_xNi_{1-x}Si dans la phase stable de type- Hg₂CuTi calculé par LSDA+U. Le graphe est mis à l'échelle pour 0 eV au niveau de Fermi (E_F). 153

Figure III.22	Transitions inter bandes a) Gap direct b) Gap indirect [66].	161
Figure III.23	Illustrations des transitions(a) interbandes et (b) intrabandes [68].	163
Figure III.24	Schéma des différentes étapes de calcul de la constante diélectrique complexe	165
Figure III.25	Variation de la conductivité optique en fonction de l'énergie (a) pour le composé Fe_2NiSi dans la phase X_A et (b) pour le composé Fe_2MnSi dans la phase $L2_1$, pour les deux régions intra et inter bandes avec LSDA+U.	168
Figure III.26	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans son état stable avec LSDA+U.	171
Figure III.27	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans son état stable avec LSDA+U.	173
Figure III.28	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0,0.25,0.5, 0.75,1$) dans la phase de Type Cu_2MnAl avec LSDA+U.	176
Figure III.29	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les alliages ; (a) $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, (b) $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et (c) $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, chaque alliage dans son état stable avec LSDA+U.	180-181-182
Figure III.30	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans son état stable avec LSDA+U.	185
Figure III.31	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans son état stable avec LSDA+U.	188
Figure III.32	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans son état stable avec LSDA+U.	191
Figure III.33	Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans son état stable avec LSDA+U.	193
Figure III.34	Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans son état stable	194

	avec LSDA+U.	
Figure III.35	Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans son état stable avec LSDA+U.	195
Figure III.36	Spectres de réflectivité de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans son état stable avec LSDA+U.	197
Figure III.37	Spectres de réflectivité de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans son état stable avec LSDA+U	198
Figure III.38	Spectres de réflectivité de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans son état stable avec LSDA+U	199
Figure III.39	Le coefficient d'absorption (totale + Spin \uparrow + Spin \downarrow) de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans son état stable avec LSDA+U	201
Figure III.40	Le coefficient d'absorption (totale + Spin \uparrow + Spin \downarrow) de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans son état stable avec LSDA+U	202
Figure III.41	Le coefficient d'absorption (totale + Spin \uparrow + Spin \downarrow) de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans son état stable avec LSDA+U	203
Figure III.42	Variation de volume de la cellule en fonction de la température et en fonction de la pression des alliages $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($\text{Y}=\text{Mn, Cr, Co}$) et ($0 \leq x \leq 1$) dans la phase la plus stable	208
Figure III.43	Variation du module de compressibilité de la cellule en fonction de la température et en fonction de la pression des alliages $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($\text{Y}=\text{Mn, Cr, Co}$) et ($0 \leq x \leq 1$) dans la phase la plus stable.	210
Figure III.44	Variation de la température de Debye en fonction de la température et de la pression des alliages $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($\text{Y}=\text{Mn, Cr, Co}$) et ($0 \leq x \leq 1$) dans la phase la plus stable.	213
Figure III.45	Variation de la dilatation thermique volumique α en fonction de la température des alliages $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($\text{Y}=\text{Mn, Cr, Co}$) et ($0 \leq x \leq 1$) dans la phase la plus stable	216
Figure III.46	Variation de la capacité calorifique à volume constant C_v et capacité	

calorifique à pression constante C_p en fonction de la température des 219-220-
alliages (a) $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, (b) $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et (c) $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ 221
dans la phase la plus stable

Figure III.47 Variation de l'entropie S en fonction de la température des alliages 223
 $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($Y=\text{Mn}, \text{Cr}, \text{Co}$) dans la phase la plus stable

Introduction générale

Introduction

Electronique de spin ou la spintronique est devenue incontournable dans le domaine du stockage de l'information, elle est née en 1988, année de la découverte de la magnétoresistance géante (GMR) par les équipes d'Albert Fert en France et de Peter Grunberg en Allemagne [1,2]. Et pour laquelle le prix Nobel de physique 2007 a été attribué. Il est important de revenir sur cette découverte qui a été la première utilisation de la polarisation en spin des électrons dans le cadre de l'électronique, c'est-à-dire du transport de charge, Elle exploite la propriété quantique de spin des électrons, est la manipulation de l'orientation de l'aimantation dans des dispositifs par une excitation externe tel qu'un champ magnétique cette influence, d'abord suggérée par Motte en 1936 [3], a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60. Par la suite, le domaine de la spintronique a montré une expansion continue où plusieurs autres effets, tels que la magnétoresistance tunnel (TMR) [4], et le couple de transfert de spin ont été découverts et utilisés dans des appareils et dispositifs commerciaux. Les deux effets principaux de la spintronique sont la magnétoresistance géante (GMR) et la magnétoresistance tunnel (TMR). L'impact de cette nouvelle branche est déjà considérable, dans la mesure où toutes les têtes de lecteurs des disques durs actuels sont à base de (TMR). L'application de la spintronique la plus utilisée industriellement est ce que l'on appelle une vanne de spin. En prenant les applications principales : Les disques durs actuels : c'est le premier fruit de la spintronique, des capteurs très sensibles : c'est un domaine d'application évident. MRAM : (Magnetic Random Access Memory) : C'est le paradis de la spintronique en raison du progrès intrinsèque qu'elle apporte, comme du volume colossal du marché que représentent les mémoires. Les composants radiofréquence : c'est un domaine que l'électronique du spin va bouleverser. En effet, la spintronique se prête à réaliser des circuits résonnants se comportant comme une antenne.

Les alliages d'Heusler demi métalliques sont très utiles et trouvent beaucoup d'applications dans le domaine de jonctions tunnel magnétiques, magnétoresistance, et la magnétoresistance géante. Ce sont une catégorie particulière de composés intermétalliques nommés d'après Friedrich Heusler, qui en 1903 a rapporté que le Cu_2MnAl est un matériau ferromagnétique alors que ses constituants élémentaires ne sont pas ferromagnétiques [5,6]. Ce matériau remarquable et ses parents, qui comprennent une vaste collection de plus de 1000 composés, sont maintenant connus comme composés d'Heusler. Ce sont des matériaux semi-conducteurs ou métalliques ternaires avec un 1 : 1 : 1 (également connu sous le nom de « Half-Heusler ») ou une stoechiométrie 2 : 1 : 1 (connu sous le nom full Heusler). Depuis la prédiction de la demi-métalllicité, par de Groot et ses collaborateurs en 1983 [7], de l'alliage

NiMnSb, l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à susciter des intérêts à la fois théorique et expérimental considérables. En plus de NiMnSb, plusieurs autres alliages Heusler ont été prédits, par des calculs *ab-initio*, comme des demi-métaux (100% de taux de polarisation en spin), tels que les alliages Heusler à base de Co, qui sont considérés comme des candidats prometteurs pour les applications de spintronique commerciaux, en raison notamment de leurs hautes températures de Curie.

Étonnamment, les propriétés de nombreux composés d'Heusler peuvent être prédites en comptant simplement le nombre d'électrons de valence [8]. Par exemple, les composés d'Heusler non magnétiques avec environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs. Les semi-conducteurs représentent une autre grande sous-classe avec plus de 250 représentants et sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les technologies énergétiques. Leurs bandes interdites peuvent facilement être ajustées de 0 à 4 eV en modifiant leur composition chimique. Ainsi, ils ont attiré une attention remarquable en tant que candidats potentiels pour les applications à la fois de cellules solaires et thermoélectriques. En fait, d'excellentes propriétés thermoélectriques ont été récemment démontrées pour les matériaux à base de TiNiSn [9]. Sur la base de leurs structures de bande électroniques calculées, une nouvelle classe de composés de Heusler n'a été prédite que récemment : les isolants topologiques multifonctionnels, un nouvel état de la matière dans lequel les états de surface et les bords polarisés en spin sont topologiquement protégés contre la diffusion d'impuretés [10,11].

L'introduction de la multifonctionnalité, c'est-à-dire la combinaison de deux fonctionnalités ou plus, telles que la supraconductivité et les états de bord topologiques dans un matériau, est facilement possible dans des composés ternaires [10]. La grande classe de composés magnétiques X_2YZ présente toutes sortes de comportements magnétiques et propriétés magnétiques multifonctionnels, telles que les caractéristiques magnéto-optiques [12], magnétocaloriques [13] et magnéto-structurales [14]. La grande famille des composés d'Heusler ferromagnétiques demi-métalliques sont des semi-conducteurs pour les électrons à une orientation de spin, alors qu'ils sont métalliques pour les électrons avec le spin d'orientation opposé. Ces composés présentent une polarisation de spin presque totalement complète électrons de conduction, ce qui les rend des matériaux appropriés pour l'application de la spintronique. Les composés d'Heusler avec la phase $L2_1$ ont attiré une attention significative. La majorité d'entre eux présentent un moment magnétique élevé et une température de Curie T_c élevée [15-17]. Les composés inverses d'Heusler constituent un domaine de recherche actif, conséquence de leurs nouvelles propriétés et de leurs domaines d'applications, ces alliages sont utilisés comme sources d'injection de spin [18].

Une source de spins est nécessaire pour la fonctionnalité des dispositifs spintronique. Généralement, des composés ferromagnétiques sont utilisés. Cependant, ces matériaux ferromagnétiques à base de métal 3d possèdent une efficacité d'injection de spin faible, généralement inférieure à 60 %. Les demi-métaux ferromagnétiques (HMF) sont des matériaux prometteurs pour remplacer les composés réels avec un rapport de polarisation de spin de 100%. En HMF, la bande de valence pour une orientation de spin est partiellement remplie alors qu'il y a un espace vide pour l'autre orientation de spin. Cela conduit à un comportement conducteur uniquement pour les électrons dans la première orientation de spin. Certains demi-métaux montrent leurs comportements semi-conducteurs en termes de spin down et présentent leur nature métallique pour spin-up [7]. Des études de nouveaux demi-métaux stables pour le courant polarisé en spin ont été rapportées [19,20]. Les alliages $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ sont conçus de telle sorte que l'énergie de Fermi se situe au centre de la bande interdite, ce qui permet d'améliorer le rapport de polarisation de spin (90%) [21,22]. En raison de leur température élevée de Curie T_c , les alliages d'Heusler contenant du Co_2 constituent une classe de ferromagnétiques demi-métalliques qui fonctionnent à température ambiante [23,24]. Tandis que ces matériaux doivent être cristallisés dans une phase hautement ordonnée $L2_1$ pour présenter une polarisation de spin élevée. Le Co_2MnSi est l'un des candidats les plus appropriés car il devrait présenter une valeur de température T_c élevée et une faible bande interdite [21, 22]. La structure et le magnétisme de Co_2MnSi ont été étudiés pour des monocristaux et des films [25-30]. Les alliages quaternaires de Co_2 ($\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x$) Si [31], Co_2Fe ($\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x$) [32] et Co_2MnGe [33], Co_2 (Cr, Fe) Al [34] ont trouvé une application dans de nombreux dispositifs différents. Fujii et ses collaborateurs ont proposé que les alliages d'Heusler Fe_2MnX présentent une demi-métallicité [35]. Dans la classe des alliages d'Heusler contenant Fe_2 , seuls Fe_2CrX ($X = \text{Si, Ge, Sn}$) [36] et Fe_2MnSi [35] étaient théoriquement des demi-métaux. Fe_2MnSi est un composé ferromagnétique avec une température de Curie de 214 K et passe dans la phase à basse température à 69 K avec une magnétisation non significative [37]. Le moment magnétique observé de Fe_2MnSi est de $2,1 \mu_B / \text{f.u.}$ à basse température [38], ce qui est plus petit comparativement à celui calculé de $3,0 \mu_B / \text{f.u.}$ [39, 40]. Le composé Fe_2CrSi est un composé ferromagnétique avec une température de Curie 520 K [41], le moment magnétique observé de Fe_2CrSi est de $2,0 \mu_B / \text{f.u.}$ ce qui est en excellent accord à celui calculé expérimentalement qui est de $2.05 \mu_B / \text{f.u.}$ [41]. Un moment magnétique total de $1,98 \mu_B$ et une température de Curie de 630 K pour Fe_2CrSi ont été mesurés par Yoshimura et ses collaborateurs [42]. Luo et ses collaborateurs, ont constaté que Fe_2CrSi est demi-métallique de -3% à +1% de distorsion de réseau uniforme, et que ce caractère est

préférés dans les systèmes contenant de grandes déformations, tels que les rubans filés à l'état fondu ou les films minces.

Différentes études expérimentales et théoriques ont été faites pour le composé Fe_2CoSi , parmi les études, les travaux expérimentaux de Luo et ses collaborateurs [41], ils ont trouvé que ce composé est un composé ferromagnétique avec une température de Curie 1023 K. Le moment magnétique observé de Fe_2CoSi est de $5,00 \mu_B / \text{f.u.}$, ce qui est en excellent accord à celui calculé expérimentalement qui est de $4.99 \mu_B / \text{f.u.}$ ils ont déclaré que Fe_2CoSi est un métal ferromagnétique.

De nos jours, il est possible de définir les propriétés des alliages d'Heusler, car le moment magnétique dépend des électrons de valence. La structure de la bande et le moment magnétique peuvent être modifiés en remplaçant une quantité d'atomes constitutifs. La technique ci-dessus a été utilisée pour concevoir des matériaux quaternaires tels que $\text{Co}_2\text{FeAl}_x\text{Si}_{1-x}$ [21,43] et $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ [44], qui montrent une amélioration notable de leur demi-métallicité. La polarisation de spin et la température de Curie ont été étudiées dans les alliages $\text{Fe}_2(\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{Si}$ et $(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{MnSi}$ en considérant leur structure électronique [45]. La demi-métallicité des alliages d'Heusler $\text{Fe}_2\text{Co}_{1-y}\text{Cr}_y\text{Si}$ a été étudiée par des mesures d'anisotropie de magnétorésistance et calculs des premiers principes [18]. Des expériences de diffraction des rayons X (XRD) sont effectuées pour l'analyse de la structure cristalline des alliages $\text{Fe}_2\text{Co}_{1-y}\text{Cr}_y\text{Si}$. On constate que les échantillons des alliages $\text{Fe}_2\text{Co}_{1-y}\text{Cr}_y\text{Si}$ sont en phase pure et hautement ordonnée.

Les alliages d'Heusler à base de Fe_2 ouvrent de nouvelles voies pour la découverte accélérée de matériaux et son utilisation dans le domaine spintronique. Ils ont un moment magnétique élevé et une polarisation de spin théorique élevée (100 %). Il est démontré que la demi-métallicité et le magnétisme de ces alliages dépendent fortement de la position des atomes et de leur ordre dans la structure. Par conséquent, la caractérisation et l'analyse de la structure du cristal sont cruciales.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes concentrés sur la recherche de nouveaux matériaux aux propriétés spécifiques à base des alliages d'Heusler pour la spintronique. La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques et/ou chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quelque soit les domaines d'applications considérés (micro-électronique, spintronique, énergie, matériaux). Aujourd'hui, l'électronique de spin est à la recherche de nouveaux matériaux permettant de répondre à certain nombre de défis technologiques qui conditionnent la réalisation de nouveaux dispositifs. Les alliages d'Heusler objet de nombreuses études attirent l'intérêt de chimistes et

physiciens pour leurs remarquables propriétés physiques et magnétiques fréquemment rencontrées.

Ce travail a pour but d'étudier les propriétés physiques des nouveaux matériaux innovant appelés les alliages d'Heusler a base de Fer ; $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($\text{Y} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}$) pour ($0 \leq x \leq 1$). Cependant, il n'y a pas de résultat précédent concernant les propriétés physiques pour ces alliages. Afin de prédire l'existence de nouveaux ferromagnétiques demi métalliques et comprendre leurs propriétés électroniques et magnétiques, nous présentons dans cette thèse une investigation théorique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et le modèle quasi-harmonique de Debye [46, 47] des alliages $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($\text{Y} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}$) dans les deux types de structures ; type- Cu_2MnAl ($L2_1$) et type- Hg_2CuTi (X_A).

Dans cette étude, nous étudions également l'effet du type de structure et la substitution des atomes Cr, Mn et Co, à Ni sur les propriétés physiques. Notre étude se focalisera sur les propriétés structurales, magnétiques, électroniques optiques et thermodynamiques, tels que : l'optimisation structurale, moment magnétique, la polarisation de spin pour chaque composé, la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle...ect. D'une façon générale, notre travail se présente comme suit :

Après une introduction générale, le chapitre I présente des généralités sur les alliages d'Heusler. Le chapitre II rappelle les fondements théoriques et l'ensemble des outils numériques, notamment les méthodes basées sur la DFT. Le chapitre III traite l'essentiel du travail, soit l'application aux alliages d'Heusler. Enfin, une conclusion met en exergue l'essentiel des points abordés et énumère les résultats les plus marquants tout en proposant des voies d'explorations futures.

Références

- [1] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, Phys. Rev. Lett 61, 2472 (1988).
- [2] G. Binash, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, Phys. Rev. B 39, 4828 (1989).
- [3] K. Larbi, Thèse de doctorat de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (2011).
- [4] M. Jullière, Phys. Lett. A 54, 225 (1975).
- [5] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt. Verh DPG; 5: 220-3(1903)
- [6] F. Heusler. Verh DPG; 5: 219 (1903)
- [7] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. V. Engen, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50, 2024 (1983).
- [8] C. Felser, GH. Fecher, B. Balke. Angew Chem Int Ed; 46:668-99 (2007).
- [9] S. Sakurada, N. Shutoh. Appl Phys. Lett; 86:082105-8 (2005).
- [10] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, GH. Fecher, C. Felser, SC. Zhang. Nat. Mat ; 9 : 541-5 (2010).
- [11] H. Lin, A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, RJ. Cava, Nat. Mat ; 9 : 546-9 (2010).
- [12] PG. van Engen, KHJ. Bushow, R. Jongebreuer, M. Erman. Appl Phys Lett; 42: 202-4 (1983).
- [13] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, EF. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa. Nat Mat; 4: 450-4 (2005).
- [14] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami. Nature; 439: 957-60 (2006).
- [15] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66,174429 (2002).
- [16] S. Picozzi, A. Continenza, A. J. Freeman, Phys. Rev. B66, 094421 (2002).
- [17] G. H. Fecher, H. C. Kandpal, S. Wurmehl, C. Felser, J. Appl. Phys. 99, 08J106 (2006).
- [18] I. Galanakis, E. Şaşıoğlu, Appl. Phys. Lett. 99, 052509 (2011).

- [19] Y. Sakuraba, M. Hattori, M. Oogane, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma, T. Miyazaki, H. Kubota, *Appl. Phys. Lett.* 88, 192508 (2006).
- [20] Y. Du, G.Z. Xu, E.K. Liu, G.J. Li, H.G. Zhang, S.Y. Yu, W.H. Wang, G.H. Wu, J. *Magn. Magn. Mater.* 335, 101(2013).
- [21] T. M. Nakatani, A. Rajanikanth, Z. GerCSI, Y. K. Takahashi, K. Inomata, K. Hono, J. *Appl. Phys.*, 102, 033916 (2007).
- [22] R. Shan, H. Sukegawa, W. H. Wang, M. Kodzuka, T. Furubayashi, T. Ohkubo, S. Mitani, K. Inomata, K. Hono, *Phys. Rev. Lett.* 102, 246601 (2009).
- [23] W. H. Wang, M. Przybylski, W. Kuch, L. I. Chelaru, J. Wang, Y. F. Lu, J. Barthel, H. L. Meyerheim, J. Kirschner, *Phys. Rev B* 71, 144416 (2005).
- [24] S. Fujii, S. Sugimura, S. Ishida, S. Asano, *J. Phys. Condens. Matter* 2, 8583 (1990).
- [25] P. J. Brown, K-U. Neumann, P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, *J. Phys.: Condens. Matter* 12, 1827 (2000).
- [26] M. P. Raphael, B. Ravel, Q. Huang, M. A. Willard, S. F. Cheng, B. N. Das, R. M. Stroud, K. M. Bussmann, J. H. Claassen, and V. G. Harris, *Phys. Rev B* 66, 104429 (2002).
- [27] U. Geiersbach, A. Bergmann, and K. Westerholt, *J. Magn. Magn. Mater* 240, 546 (2002).
- [28] S. Kämmerer, S. Heitmann, D. Meyners, D. Sudfeld, A. Thomas, A. Hütten, and G. Reiss, *J. Appl. Phys* 93, 7945 (2003).
- [29] L. J. Singh, Z. H. Barber, Y. Miyoshi, Y. Bugoslavsky, W. R. Branford, L. F. Cohen, *Appl. Phys. Lett* 84, 2367 (2004).
- [30] W. H. Wang, M. Przybylskia, W. Kuch, L. I. Chelaru, J. Wang, Y. F. Lu, J. Barthel, and J. Kirschner, *J. Magn. Magn. Mat* 286, 336 (2005).
- [31] V. K. Lazarov, K. Yoshida, J. Sato, P. J. Hasnip, M. Oogane, A. Hirohata, and Y. Ando, *Appl. Phys. Lett* 98, 242508 (2011).
- [32] N. Tezuka, N. Ikeda, F. Mitsuhashi, and S. Sugimoto, *Appl. Phys. Lett.* 94, 162504 (2009).
- [33] T. Ambrose, J. J. Krebs, G. A. Prinz, *Appl. Phys. Lett* 76, 3280 (2000).

- [34] T. Block, C. Felser, G. Jakob, J. Ensling, B. Mühlhng, P. Gütlich, and R. J. Cava, *Journal of Solid State Chemistry* 176, 646 (2003).
- [35] S. Fujii, S. Ishida, S. Asano, *J. Phys. Soc. Jpn* 64, 185 (1995).
- [36] S. Ishida, S. Mizutani, S. Fujii, S. Asano, *Mater. Trans* 47,464 (2006).
- [37] K. A. R. Ziebeck, P. J. Webster, *Philos. Mag* 34, 973 (1976).
- [38] M. Kawakami, *Physica B* 186, 1037 (1993).
- [39] S. Fujii, S. Ishida and S. Asano, *J. Phys. Soc. Jpn* 63, 1881 (1994).
- [40] B. Hamad, Q. M. Hu, *Phys. Status Solidi B* 248, 2893 (2011).
- [41] H. Luo, Z. Zhu, M. Li, S. Xu, H. Liu, J. Qu, Y. Li, G. Wu, *J. Phys. D: Appl. Phys* 40, 7121 (2007)
- [42] S. Yoshimura, H. Asano, Y. Nakamura, K. Yamaji, Y. Takeda, M. Matsui, S. Ishida, Y. Nozaki, K. Matsuyama, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 07 D 716 103 (2008).
- [43] B. Balke, G. H. Fecher, C. Felser, *Appl. Phys. Lett* 90, 242503 (2007).
- [44] T. Kubota, S. Tsunegi, M. Oogane, S. Mizukami, T. Miyazaki, H. Naganuma, Y. Ando, *Appl. Phys. Lett* 94, 122504 (2009).
- [45] S. Ishida, D. Nagatomo, S. Fujii and S. Asano, *Materials Transactions*, 49,114 (2008).
- [46] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun* 182, 2232 (2011).
- [47] A. Otero-de-la-Roza, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun* 182, 1708 (2011).

Chapitre I

Les alliages d'Heusler

I.1 Introduction

L'électronique de spin profite du spin de l'électron pour transporter l'information. Les jonctions magnétiques tunnels sont considérées comme des candidats prometteurs pour la prochaine génération de composants spintroniques car elles présentent de larges taux de magnétorésistance tunnel (TMR) à température ambiante. Récemment, des taux de TMR excédant les 50% ont été obtenus en utilisant des barrières tunnels. D'autre part, ces dernières années le retournement de l'aimantation par courant polarisé en spin, en utilisant le couple de transfert de spin, a été mis en évidence. Dans ce mode de retournement à base de transfert de spin, la densité de courant est proportionnelle au constant amortissement de Gilbert et inversement proportionnelle à la polarisation en spin. Le développement de la spintronique nécessite par conséquent l'utilisation de matériaux à forte polarisation en spin et ayant de faibles coefficients d'amortissement. Les demi-métaux, caractérisés par un taux de 100% de polarisation en spin au niveau de Fermi présentant ainsi une faible résistance pour un type de spin et une grande résistance pour l'autre type de spin, possèdent donc un énorme potentiel pour être utilisés dans les composants spintroniques comme la logique magnétique et les mémoires magnétiques à accès aléatoires (MRAM). Ces matériaux sont donc des sources idéales pour les courants fortement polarisés en spin permettant de réaliser des taux de magnétorésistance très élevés, une faible densité de courant de retournement d'aimantation dans les dispositifs à base de transfert de spin, et pour une injection efficace de spin dans les semi-conducteurs. Théoriquement, certains types de matériaux, tels que Fe_3O_4 [1], [2] CrO_2 [3] les perovskites à valence mixte [4] et les alliages de Heusler [5], [6], ont été prédits comme étant des demi-métaux. En outre, cette propriété demi métallique a été démontrée expérimentalement à basse température. Toutefois, les oxydes demi-métalliques ont une faible température de Curie et donc la polarisation en spin doit être dérisoire à température ambiante. Les alliages Heusler, par contre, sont des matériaux prometteurs pour les applications spintroniques, parce qu'un certain nombre d'entre eux ont généralement des températures de Curie très élevées [7] et offrent donc une possibilité de posséder le caractère demi- métallique même à température ambiante. De plus, ils jouissent d'une structure cristallographique compatible avec celle des matériaux semi-conducteurs utilisés dans l'industrie et leurs champs coercitifs sont très faibles.

I.2. Généralités sur les alliages d'Heusler :

Depuis la découverte de la demi-métallicité ferromagnétique des alliages d'Heusler, ces derniers sont devenus un domaine d'intérêt de la recherche pour les applications de l'électronique de spin [6]. Le terme alliage d'Heusler est attribué à un groupe de composés qui contient à peu près 3000 composés identifiés. Ces composés remarquables ont été découverts la première fois par Fritz Heusler en 1903 tandis qu'il travaillait sur le ferromagnétisme de l'alliage Cu_2MnAl [8]. Grâce à un large éventail de propriétés, ces composés peuvent avoir le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres. Ils se divisent en deux groupes: les demi-Heusler avec une formule chimique XYZ et les alliages Heusler complets avec une composition X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III à V. Les principales combinaisons des alliages Heusler sont présentées dans le Tableau I.1.

X_2YZ 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		

Tableau (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 [9]

I.3. Classification des alliages d'Heusler

I.3.1. Les alliages demi-Heusler

En général, les alliages demi-Heusler XYZ peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique (voir Figure I.1).

Généralement, l'élément le plus électropositif est placé au début de la formule. Il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares. Tandis que l'élément le plus électronégatif qui se trouve à la fin, est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple, LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn [10-12].

I.3.2. Les alliages d'Heusler

Dans le passé, les alliages d'Heusler ont souvent été compris comme alliages intermétalliques, bien que la description comme un composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur caractéristique d'ordre atomique. Les Heusler ont la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le Tableau périodique (voir Figure I.1). Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux. D'habitude l'élément qui existe en double est mis au début de la formule, tandis que l'élément du groupe III, IV ou V dans le Tableau périodique est placé à la fin, par exemple Co_2MnSi , Fe_2VAl [13,14]. Nous avons quelques exceptions où l'ordre peut être changé et dans lesquelles l'ordre est choisi par l'emplacement de l'élément le plus électropositif, par exemple $LiCu_2Sb$ et YPd_2Sb [15]. Ici, l'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC).

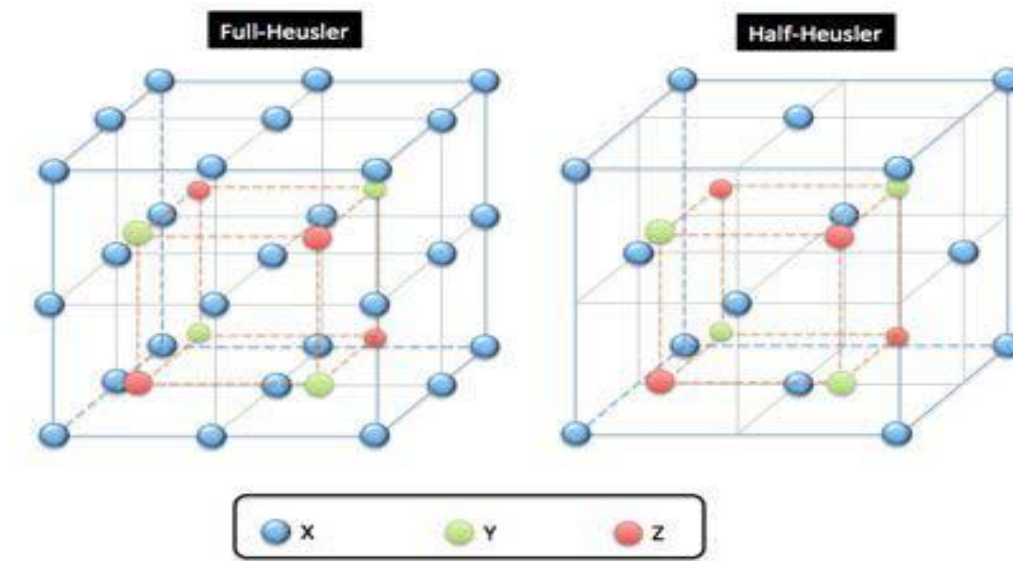


Figure (I.1) : Schémas représentatifs des mailles cubiques d'un alliage d'Heusler (Full-Heusler) (gauche) et d'un demi Heusler (Half- Heusler) (droite) [16].

I.4. Structure cristallographique des alliages d'Heusler

Les alliages d'Heusler se classent en deux grandes familles, l'une avec la formule générale XYZ selon une stoechiométrie de 1:1:1 et l'autre avec la formule générale X₂YZ selon une stoechiométrie de 2:1:1. Les alliages XYZ nommés demi-Heusler cristallisent dans une structure cubique non-Centro symétrique (groupe d'espace N° 216, F-43m) connue sous la structure C1b et qui est dérivée d'une structure tétraédrique de type ZnS par le remplissage des sites octaédriques du réseau (Figure I.1). Ce type de structure peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [17], selon les positions de Wyckoff suivantes; 4a (0,0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). On peut associer trois arrangements atomiques non équivalents à ce type de structure (C1b), le Tableau I.2 présente ces différentes possibilités.

Tableau (I. 2) : Les différents possibilités d'occupations des sites non équivalents dans la structure demi-Heusler C1b.

	X	Y	Z
1 ^{er} arrangement	4a	4b	4c
2 ^{ème} arrangement	4b	4c	4a
3 ^{ème} arrangement	4c	4a	4b

La structure demi-Heusler C1_b est l'équivalent d'un sous-réseau ZnS avec les positions 4a et 4c, et même les sites octaédriques 4b sont occupés. Cette description explique bien l'interaction de liaison covalente entre deux éléments dans cet alliage. Selon cette description, les atomes sur les sites 4a et 4b forment un sous-réseau de type Rock-Salt (NaCl), dont l'ordre ionique dépend de la nature chimique des éléments.

Généralement, le 1er et le 2ème arrangement sont souvent utilisés. Un prototype MgAgAs décrit généralement la structure C1b, où les éléments Y et Z forment un sous réseau covalent de type ZnS, alors que X et Y forme une maille de type NaCl [18]. En fait, ce prototype ne coïncide pas avec la plupart des alliages demi-Heusler [19]. En réalité, la majorité des composés demi-Heusler suit l'arrangement atomique du composé MgCuSb [18, 20], où les éléments Y et Z forment un sous réseau covalent de type ZnS, alors que X (électropositif) et Y (électronégatif) forme une maille de type NaCl. Dans l'exemple de

MgCuSb, l'atome Cu est entouré par quatre atomes Mg et quatre atomes Sb sous la forme d'un cube idéal.

Les arrangements atomiques cités au-dessus dépendent en général de deux facteurs, le premier facteur est la différence de taille entre les atomes, et le deuxième est le type d'interactions interatomiques. La formation d'une liaison covalente dépend généralement de la nature chimique des éléments, certains parmi eux (Mg, Ag, Al, ...) ont une tendance de former ce type de liaison avec une maille covalente ZnS, comme LiMgSb. Dans l'exemple MgCuSb, l'anion Sb est entouré par quatre cations Cu, l'atome Cu lui-même est entouré par quatre anions et quatre cations et l'atome Mg est entouré par quatre cations. On trouve cette situation souvent dans les composés demi-Heusler à deux matériaux de transitions. Il est noté que la majorité des alliages demi-Heusler contiennent deux éléments de transition, et ils sont souvent désignés dans la littérature par le prototype MgAgAs [19].

Une deuxième famille des alliages Heusler est celle dont la formule générale est X_2YZ et d'une stoechiométrie de 2:1:1 connue souvent sous "full-Heusler". Celles-ci cristallisent dans le groupe d'espace cubique Fm-3m (groupe d'espace N° 225) avec un prototype Cu_2MnAl noté souvent (L21) [8, 21, 22, 23]. Dans ce prototype les atomes X occupent la position 8c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2), respectivement. Deux sous-mailles sont occupées par le X et les deux autres sont occupées par les éléments Y et Z. La structure L21 présente une phase complètement ordonnée. La structure $L2_1$ reste la structure la plus favorable fréquemment observée dans la plupart des alliages Heusler, mais dans le cas où le numéro atomique de l'élément Y est supérieur à celui de l'élément X ($Z(Y) > Z(X)$), une structure inverse et différente est observée [24]. Souvent, cette structure inverse est désignée dans la littérature par X_A , avec le prototype $CuHg_2Ti$. Cette structure cristallise dans le groupe d'espace cubique F-43m (groupe d'espace N° 216) [24]. 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 fcc 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 d'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.2. Un exemple qui a été bien étudié est le Mn_2CoSn ou $(Mn Co) Mn Sn$ [25,26].

Une autre famille existe pour les alliages d'Heusler, c'est le cas de composés Heusler quaternaires, où il y a quatre atomes de nature chimique différentes, avec deux éléments différents X et X' . Ils sont situés dans les positions 4a et 4d, respectivement, l'élément Y est placé sur les positions 4b tandis que l'élément Z sur les positions 4c. Cette structure présente le prototype $LiMgPdSn$ et cristallisent dans le groupe d'espace cubique $F-43m$ (groupe d'espace $N^\circ 216$).

Une illustration de la structure d'Heusler inverse et l'alliage d'Heusler quaternaire est donnée dans la Figure (I.3)

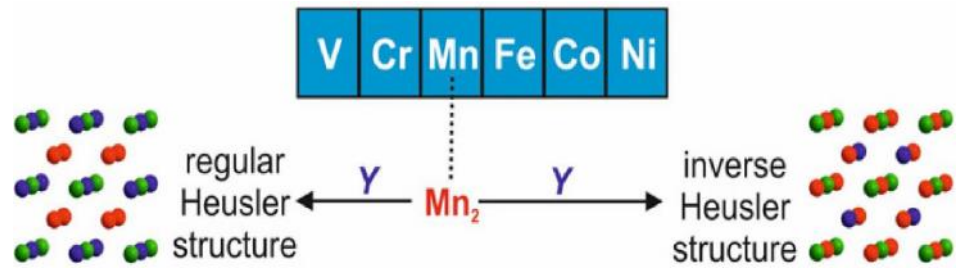


Figure (I.2) : Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn_2 dépendant de la position de l'élément Y [27].

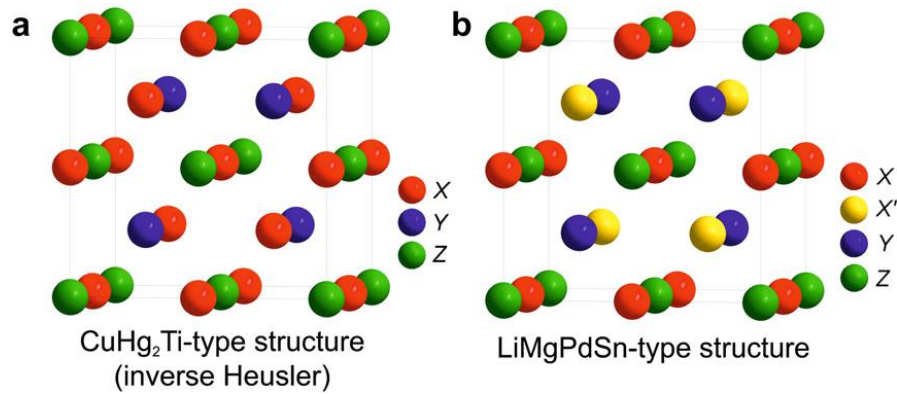


Figure (I.3): Structure Heusler inverse $CuHg_2Ti$ (a), structure quaternaire $LiMgPdSn$ (b) [27].

I.5. Propriétés structurales et phénomènes ordre-désordre

Les propriétés des alliages d'Heusler sont décrites par leur arrangement atomique, dont une modification partielle dans l'empilement peut conduire à une autre structure électronique. Les alliages demi-Heusler sont des structures tétraédriques remplies, et de même ils sont liés aux semi-conducteurs binaires à une certaine limite. L'interaction de liaison covalente est importante dans ces composés, et leur ordre cristallin est conservé à la température de composition [28]. Il est très rare qu'un composé demi-Heusler ait un désordre structural qui conduit à une occupation des sites de réseau vacants. Les alliages X₂YZ présentent souvent des désordres atomiques. Mais, ils adoptent des phases partiellement désordonnées telles que les phases B₂, DO₃ ou bien complètement désordonnées dans le cas de la phase A₂ (voir figure I.4). Quand les atomes de X occupent leur sites respectives, définis ci-dessus, alors que le désordre complet se produit seulement entre les sites des atomes Y et Z, la structure B₂ est obtenue (Dans le cas de la phase DO₃, il existe un échange de sites entre les atomes de X et les atomes Y et enfin, si tous les sites sont occupés aléatoirement par les atomes de X, Y et Z, cette phase est nommée A₂. Ce désordre peut être mesuré directement par diffraction de rayons X où l'influence de désordre chimique est observée en mesurant les intensités des pics diffractés. En effet, pour la structure L₂₁, les pics de diffraction (*hkl*) sont tous observables sous la seule restriction que *h*, *k* et *l* soient de même parité : ainsi, doivent apparaître les raies (111), (113), (133), (333). ainsi que les raies (002), (022), (222), (004), (024), (224), (006). La structure B₂ impose une restriction supplémentaire : *h*, *k* et *l* doivent être tous trois pairs, d'où, pour cette structure, la disparition attendue des raies (111), (113), (133), (333)... Enfin, dans la phase A₂, *h*, *k* et *l* doivent, de plus, vérifier la relation : $h + k + l = 4n$ où *n* est un entier, d'où de nouvelles disparitions telles que les raies (002), (222), (024), (006). Le pic (004) est donc fondamental pour la phase A₂ alors que la présence d'un pic (002) supplémentaire indique une structure B₂. La détection du pic (111) n'est possible que pour la phase L₂₁. Cette structure L₂₁ est hautement désirable pour certains alliages d'Heusler complets. Généralement, les alliages n'ayant subi aucun traitement après le dépôt sont désordonnés. Un recuit post-dépôt est alors nécessaire afin d'obtenir des structures bien ordonnées. La température de transition ordre-désordre est un facteur important pour obtenir un haut degré d'ordre dans les alliages Heusler. Cette température de transformation ordre-désordre a été étudiée pour plusieurs composés Heusler à base de Co [29-30]. Pour le Co₂MnSi la structure ordonnée L₂₁ est stable jusqu'au point de fusion. Ce composé est considéré comme l'un des meilleurs alliages pour les TMJs (jonctions tunnel magnétiques) et les dispositifs utilisant la magnétorésistance géante

GMR). L'une des raisons est peut-être que la structure ordonnée $L2_1$ est obtenue par une température de recuit relativement faible ($\sim 350^\circ\text{C}$ [30]).

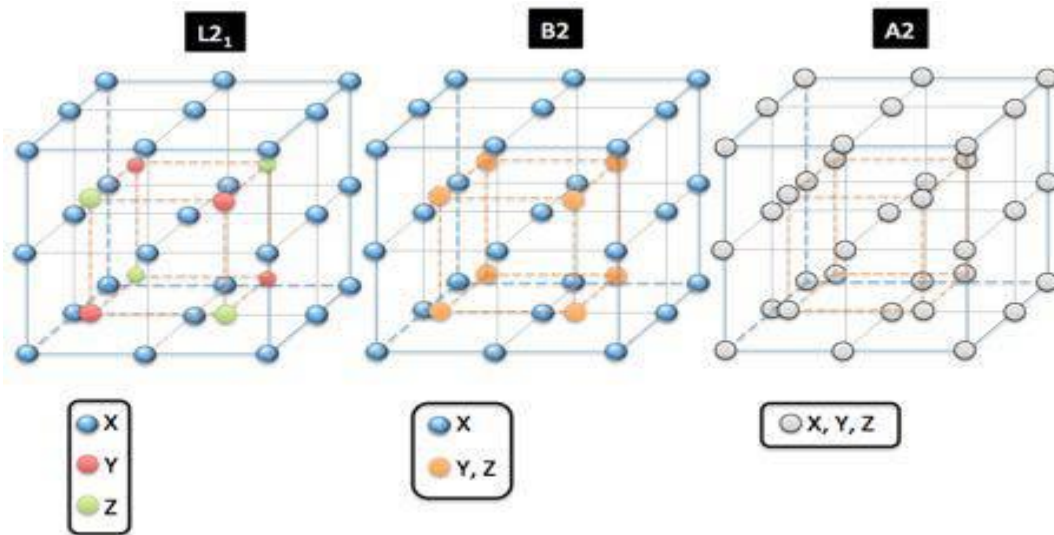


Figure (I.4) : Schéma représentant les trois différentes phases cristallographiques dans un alliage de type Full-Heusler. La phase $L2_1$ est à gauche, la phase $B2$ est au centre et la phase $A2$ est à droite [16].

Les propriétés magnétiques et la demi-métallicité dépendent fortement de l'ordre atomique c'est pourquoi la caractérisation de la structure cristalline est importante pour comprendre cette relation.

I.6. Demi-métallicité des alliages d'Heusler

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par de Groot et ses collaborateurs [6], en s'intéressant au calcul de la structure de bandes des alliages demi-Heusler: NiMnSb [6]. Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique ($N(E_F)$) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (up : $N_{\uparrow}(E_F)$) et de spin minoritaires (down : $N_{\downarrow}(E_F)$). Nous pouvons alors définir la polarisation P en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, par l'expression [31]:

$$P(E_F) = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \quad (\text{I.1})$$

Les matériaux demi-métalliques ($P=1$) montrent des propriétés de conduction complètement différentes entre spins minoritaires et spins majoritaires. Ils présentent ainsi une propriété métallique pour une direction de spin (densité d'état non-nulle au niveau de Fermi) et une propriété semi-conductrice ou même isolante pour l'autre direction de spin et par conséquent un taux de polarisation en spin de 100 % (Figure I.5)

Depuis l'étude de Groot [6], un grand nombre de composés, tels que les alliages Heusler, CrO_2 [33] ou le graphène [34] sont prédits comme étant des demi-métaux. Grâce aux propriétés de conduction, les matériaux demi- métalliques peuvent potentiellement posséder une polarisation en spin de 100 %, envisageant alors de forts effets magnétorésistifs (magnétorésistance tunnel et magnétorésistance géante).

La structure électronique joue un rôle important dans la détermination des propriétés magnétiques et de demi-métallicité des alliages Heusler, par conséquent, les calculs de structure de bande prennent une place importante. Après les premières synthèses des alliages Heusler à base de cobalt, dans les années 70, les premières indications de demi-métallicité sont rapportées sur les couches de Co_2MnAl et de Co_2MnSn par Kübler [35] et de Co_2MnSi , Co_2MnGe par Ishida [36]. Le composé Co_2FeSi [37-38] présente aussi, expérimentalement et théoriquement, un comportement demi-métallique.

Les alliages d'Heusler sont généralement connus sous la forme de composés ternaires mais ils peuvent aussi être sous forme quaternaire comme, par exemple, les alliages Co_2Fe (Al, Si) [38] et Co_2 (Fe, Cr) Al [39], [40]. Gercsi et ses collaborateurs [38] 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. Xu et ses collaborateurs [39] ont étudié la demi-métallicité de Co_2FeAl sous forme de massif et de couche mince, respectivement et ont montré que la demi-métallicité' atténuée avec la réduction de taille. Cette diminution est généralement associée au désordre chimique [39].

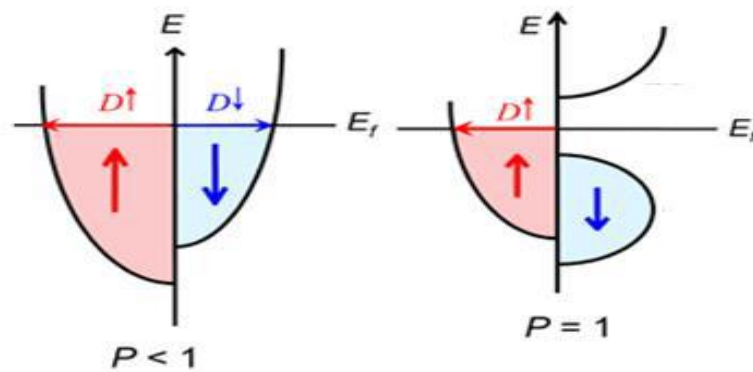


Figure (I.5) : Structure de bandes pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) demi-métallique [32].

I.7. La dépendance de la polarisation en désordre

Pour mieux comprendre la relation entre le désordre atomique et la polarisation de spin, des études théoriques ont été faites par Miura et ses collaborateurs [40, 41] concernant la structure électronique dans l'alliage d'Heusler $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$, basées sur le premier principe. Ces études révèlent que la polarisation de spin reste élevée (plus de 90%) pour le composé parent Co_2CrAl , même si on fait un échange complet entre les atomes Cr et Al. Ce désordre n'a pas d'effet remarquable quant à la structure électronique autour du niveau de Fermi, ce qui veut dire que le caractère semi-conducteur des états minoritaires est toujours conservé, soit dans la structure $L2_1$ soit dans la structure désordonnée B_2 . D'un autre côté, l'augmentation de la concentration de Fe dans la structure $L2_1$ et la structure désordonnée B_2 réduit la polarisation du spin dans l'alliage $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$. Cette polarisation a été évaluée à 90% et 70% pour les structures $L2_1$ et B_2 , respectivement [41]. Un échange entre les atomes Co et Cr à un caractère différent, une réduction considérable de la polarisation de spin a été remarquée, et de même le moment magnétique total est réduit linéairement de $3 \mu_B$ par unité de formule avec une quantité croissante de désordre Co-Cr.

I.8. Origine de gap des alliages d'Heusler

Un matériau demi-métal est un composé dont la densité d'état (DOS) possède un gap au niveau de Fermi. Pour une telle orientation du spin, l'origine du gap diffère d'une structure à l'autre.

I.8.1. Alliage demi-Heusler

Si nous prenons le cas d'un composé de structure $C1_b$ (NiMnSb), le nickel Ni a une configuration électronique ($\text{Ar } 3d^8 4s^2$) avec dix électrons de valence, le manganèse Mn ($\text{Ar } 3d^5 4s^2$) avec sept électrons de valence, et enfin l'antimoine Sb ($\text{Kr } 4d^{10} 5s^2 5p^3$) avec cinq électrons de valence, en général ce composé à 22 électrons dans la bande de valence. Selon la règle Slater-Pauling, le moment magnétique du spin doit être (22-18) qui vaut $4 \mu_B$. Dans ce cas, l'interaction de Mn avec les orbitales Sb- p divise les orbitales Mn- $3d$ en un triplet d'orbitales t_2g de faible énergie (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) et un doublet d'orbitales eg de haute énergie ($d_{x^2-y^2}, d_{3z^2-r^2}$). Cette division ou dégénérescence est partiellement due aux différentes répulsions électrostatiques, qui sont très fortes pour les états eg qui pointent directement aux atomes Sb. Dans le cas des électrons majoritaires, les orbitales Mn- $3d$ sont décalées vers des faibles énergies et forment un orbital $3d$ commun avec Ni- $3d$. Tandis que pour les électrons minoritaires, les orbitales Mn- $3d$ sont décalées vers des hautes énergies et sont inoccupées,

d'où la formation, autour du niveau de Fermi E_F , d'un gap d'énergie qui sépare les orbitales liantes occupées d aux orbitales anti-liantes inoccupées d (Figure I.6). Par suite, le composé NiMnSb est un demi-métal avec un gap à E_F pour électrons minoritaires et une densité d'état (DOS) métallique autour du niveau de Fermi pour les électrons majoritaires.

I.8.2 Alliage d'Heusler complet (Full-Heusler)

L'étude de l'origine de la bande interdite (gap) des alliages Heusler complets à base de cobalt a été introduite par Galanakis et ses collaborateurs sur le composé Co_2MnGe [42, 43]. Les auteurs ont commencé par calculer l'hybridation des orbitales d de l'état minoritaire, qui provient de l'interaction entre les atomes Co-Co (Figure I.7)

Les signes de d_1 à d_5 sur la Figure I.7 correspondent respectivement aux orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$. En chimie, les complexes chimique ont un atome central lié à des groupes d'atomes, dits ligands. Les orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} pointent entre les ligands. Si un électron occupe une de ces orbitales, il subit une répulsion moindre par les ligands et finalement l'énergie de ces orbitales est abaissée. Les orbitales d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ sont dirigées directement vers les ligands, cette fois-ci l'électron qui occupe l'une de ces orbitales va subir une répulsion plus forte des ligands et donc l'énergie des orbitales est augmentée. La théorie du champ des ligands considère un recouvrement entre les orbitales atomiques de valence des ligands et les orbitales atomiques de valence de l'atome centrale pour obtenir des orbitales moléculaire liante et antiliante. Les orbitales d_4 et d_5 s'hybrident pour former un orbital antiliante doublement dégénéré eu et une orbitale liante doublement dégénéré eg . Les orbitales d_1 , d_2 et d_3 s'hybrident pour constituer une orbitale liante triplement dégénéré t_2g et une orbitale antiliante triplement dégénéré t_{1u} . Les signes eg , eu , t_{1u} , t_2g sont utilisés comme nomenclature chimique qui décrit la forme (moment angulaire) de l'orbital hybride.

La différence entre ces orbitaux est représentée sur (la Figure I.7) pour deux atomes de cobalt voisins. Selon la symétrie, il faut noter que les orbitales eg du site de Co peuvent seulement se coupler avec les orbitales eg de l'autre site de Co ou du site de Mn. Cette situation est aussi valable pour les autres types d'orbitales. Les orbitales d de Mn s'hybrident d'une manière similaire aux atomes Co-Co (Figure I.7) montre que l'orbital doublement dégénéré eg de Co-Co forme un couple doublement dégénéré d'orbitales liantes de plus basse énergie eg et un couple doublement dégénéré d'orbitales antiliantes au niveau de l'énergie élevée eg . L'orbital triplement dégénéré, formée par l'hybridation des orbitales d_1 , d_2 , d_3 et t_2g , fait aussi six autres couples, dont trois qui sont liantes, sont au-dessous du niveau de Fermi et les trois autres sont antiliantes et se situent au niveau de l'énergie élevée.

L'interaction avec Mn cause la libération de cinq orbitales hybridées Co-Co qui sont les trois orbitales t_{1u} en bas du niveau de Fermi et les deux orbitales e_u en haut du niveau de Fermi. La raison en est qu'il n'existe aucuns états de l'atome Mn qui représentent la même symétrie avec les orbitales antiliantes Co-Co. En conséquence de ces interactions, un gap au niveau de Fermi apparait dans la bande minoritaire. La largeur de ce gap est largement déterminée par l'interaction Co-Co.

La discussion ci-dessus a complètement ignorée l'élément Z (dans leur cas le Ge) car les états des orbitales s et p les plus bas ne contribuent pas directement au gap minoritaire. D'un autre côté, ces états contribuent au nombre total des états occupés ou des états vides ; c'est pourquoi l'atome Z devient important pour le positionnement du niveau de Fermi

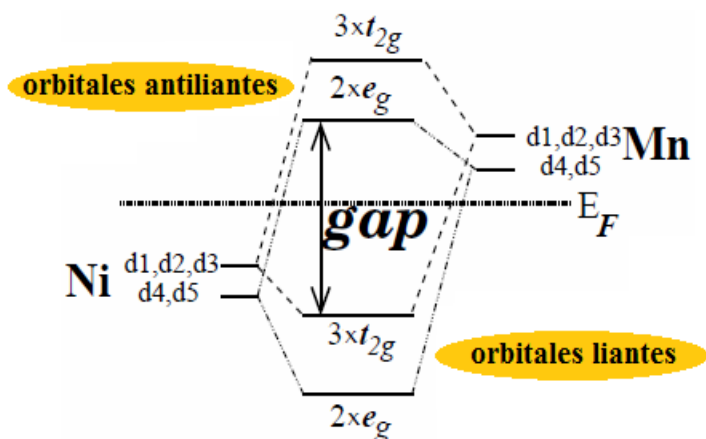


Figure (I.6): L'origine du gap dans les états minoritaires pour un alliage demi-Heusler [42].

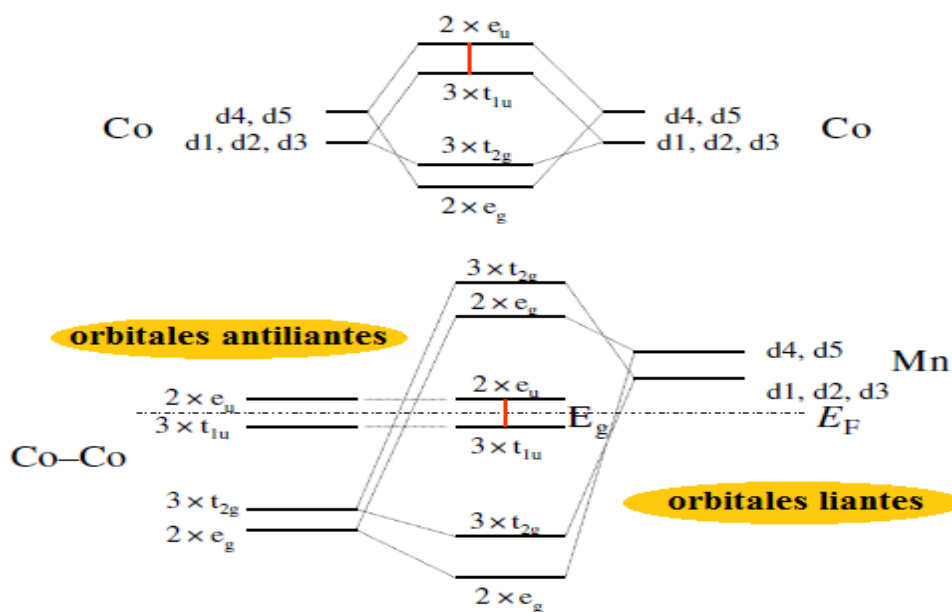


Figure (I.7) : Diagrammes d'énergie moléculaire : L'hybridation possible entre les orbitales «d» pour les états minoritaires de Co_2MnGe [42,43]

I.9. Les propriétés magnétiques des alliages d'Heusler

Dans cette partie, nous allons discuter les propriétés magnétiques des alliages d'Heusler en focalisant sur les moments magnétiques et l'interaction d'échange.

I.9.1 Magnétisme

Les alliages d'Heusler possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes. On peut étudier dans la même famille d'alliages divers phénomènes magnétiques comme le magnétisme itinérant et localisé, l'antiferromagnétisme et le paramagnétisme de Pauli. Ce comportement magnétique diversifié reflète la nature complexe des interactions d'échange dans ces systèmes. Cependant, la majorité des alliages d'Heusler sont ferromagnétiques etaturent pour de faibles champs magnétiques appliqués. L'apparition du ferromagnétisme et du caractère demi-métallique dans ces alliages d'Heusler pose des questions subtiles et son explication est très compliquée. Récemment, Galanakis et ses collaborateurs ont discuté ce problème dans le détail [43]. Selon le nombre d'atomes magnétiques présents dans la cellule élémentaire, plusieurs mécanismes d'échange sont susceptibles de coexister et de se mélanger les uns avec les autres. Par exemple, dans les systèmes à base de Mn (X_2MnZ) où le moment magnétique total est confiné au Mn, le mécanisme d'échange indirect semble le plus probable en raison de la grande distance séparant les moments magnétiques de Mn. L'hypothèse d'un couplage d'échange indirect entre les atomes de Mn *via* les électrons de conduction permet d'expliquer qualitativement la nature du magnétisme pour ces systèmes. Cependant, dans plusieurs composés d'Heusler appartenant à cette famille (X_2MnZ , $X = Fe, Co, Ni, Rh$) les atomes X portent un moment magnétique substantiel. Dans ce cas, les choses se compliquent car il y a beaucoup d'interactions d'échange entre les différents atomes magnétiques dont chacune contribue à la formation de l'état magnétique d'une manière coopérative. Par exemple, les propriétés magnétiques du composé quaternaire NiCoMnSb avec trois atomes magnétiques au sein de la cellule élémentaire sont régies par au moins six interactions d'échange différentes.

En conclusion, une description exacte du couplage ferromagnétique dans les alliages d'Heusler n'est pas véritablement établie. Cependant, dans les études récentes, trois différents mécanismes du couplage [28,44] ont été pris en compte pour obtenir un bon accord avec les données expérimentales.

I.9.2 Le comportement de Slater-Pauling

Après la découverte de Slater - Pauling, le moment magnétique m des éléments $3d$ et de leurs alliages binaires peut être prédit ou estimé à travers le nombre moyen d'électrons de valence (n_V) par atome [45, 46]. Slater et Pauling ont établi une courbe présentant deux zones qui sont en fonction de m (n_V). La première zone de cette courbe est le domaine des faibles concentrations d'électrons de valence ($n_V \leq 8$) et du magnétisme localisé, avec des structures bcc. La deuxième zone est le domaine des concentrations élevées d'électrons de valence ($n_V \geq 8$) et du magnétisme itinérant, avec des structures cfc et hcp. Au milieu de cette courbe, on trouve le fer avec $n_V = 8$, entre le magnétisme localisé et itinérant.

La Figure (I.8) montre la courbe Slater-Pauling pour les métaux de transition et certains alliages. Les alliages d'Heusler sont situés dans la zone du magnétisme localisé de cette courbe dont la partie qui nous intéresse. Le moment magnétique est donné par l'équation [47]:

$$m \approx n_V - 6 \quad (\text{I.2})$$

Où n_V est le nombre d'électron de valence par atome (la moyenne de valence entre les atomes constituant le composé), et 6 est le double de la moyenne des états minoritaires occupés.

La courbe Slater-Pauling [45, 46] est un simple moyen pour étudier l'interaction entre la concentration des électrons de valence et le moment magnétique dans les alliages ferromagnétiques. Les composés Heusler à base de Co_2 suit la règle de Slater-Pauling pour l'estimation de leur moment magnétique de spin [42,48-49] qui varie linéairement avec le nombre d'électron de valence. Ces composés se trouvent dans la zone du magnétisme localisé dans la courbe Slater-Pauling [48-49] où le moment magnétique augmente pour une augmentation du nombre d'électrons de valence.

En cas de plusieurs types d'atomes, il est préférable de placer tous ces atomes dans une cellule unitaire. Pour le cas de quatre atomes par cellule unitaire (le cas des alliages Heusler), nous faisons la soustraction de 24 (6 multiplié par le nombre d'atomes) par le nombre d'électrons de valence n_V (les électrons s, d dans les métaux de transitions et s, p pour le reste) pour déduire le moment magnétique (m) par cellule unitaire.

$$m = n_V - 24 \quad (\text{I.3})$$

Avec n_V le nombre d'électrons de valence dans chaque cellule unitaire qui contient les quatre atomes.

Quant aux alliages d'Heusler, le nombre 24 s'élève à partir du nombre des états minoritaires occupés complètement qui vaut 12 dans un état demi-métallique, donc un s (a_{1g}), trois p (t_{1u}), et huit d états [48, 50].

Le dernier contient un triplet dégénéré avec une symétrie t_{2g} et un doublet dégénéré avec une symétrie e_g .

Une règle analogue pour les composés C1b est mentionnée par Kübler [50] avec trois atomes par cellule unitaire :

$$m = n_v - 18 \quad (\text{I.4})$$

Dans les deux cas ($L2_1$ et $C1_b$), le moment magnétique total doit être entier pour un composé demi-métal (voir Figure I.9).

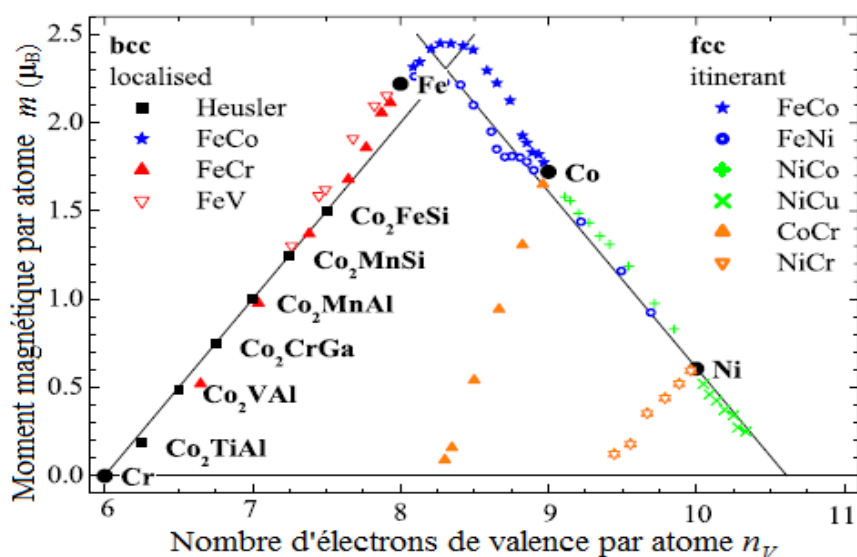


Figure (I.8) : La courbe Slater-Pauling pour les métaux de transitions $3d$ et leurs alliages. Des valeurs expérimentales sont données pour quelque alliage d'Heusler à base de Co_2 pour la comparaison. (Les alliages $A_{1-x}B_x$ sont abrégés par AB) [47].

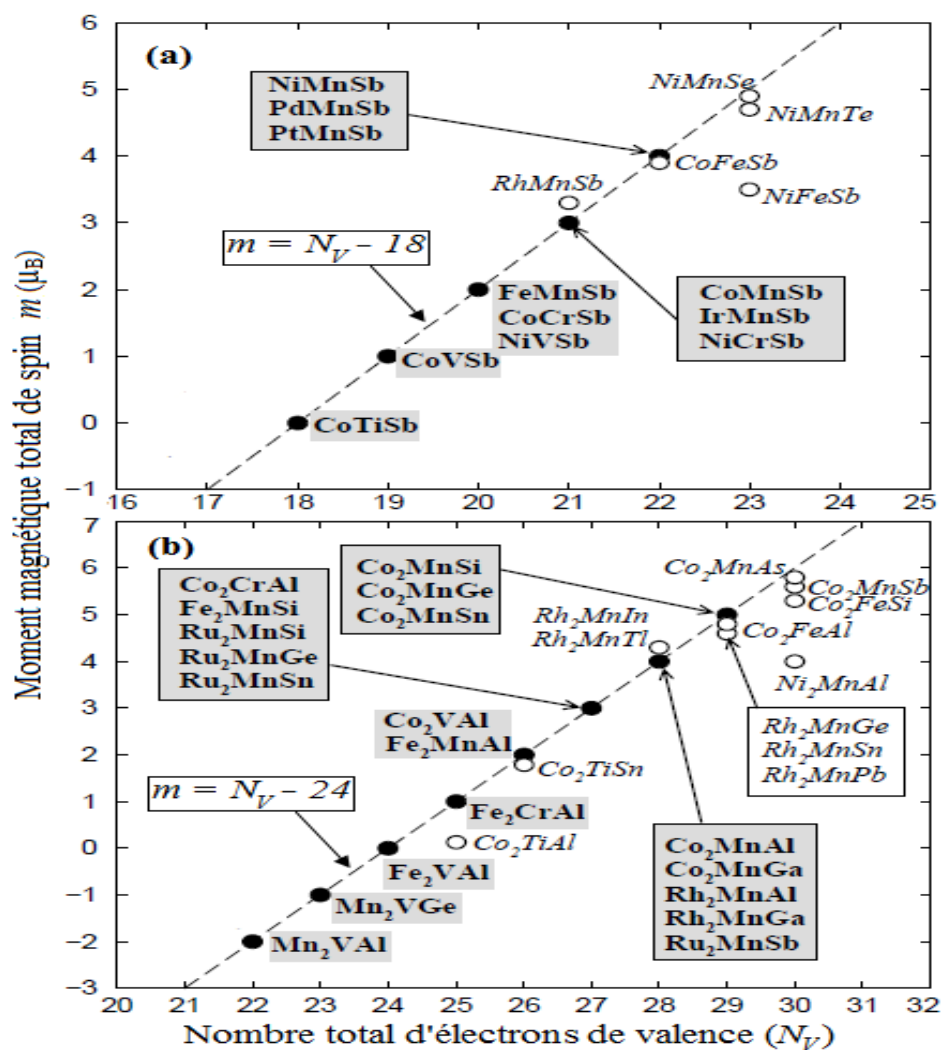


Figure (I.9) : La courbe de Slater-Pauling, (a) le moment magnétique total des alliages demi-Heusler (b) des alliages d'Heusler en fonction du nombre total d'électron de valence [42].

La ligne en pointillé représente le comportement Slater-Pauling. Les cercles vides représentent les composés écartant de la courbe Slater-Pauling [42].

I.10. Application des alliages d'Heusler pour les dispositifs magnétorésistances

La découverte de l'effet de magnétorésistance géante (GMR) dans les multicouches et sandwichs magnétiques en 1986 par P. Grünberg [51] et A. Fert [52] a révolutionné le domaine de la technologie de l'information. Pour cette découverte exceptionnelle, ils ont reçu le prix Nobel de physique en 2007.

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

En haut de la Figure (I.10) un exemple d'un tel système Fe-Cr-Fe multicouche est présenté [52]. En appliquant un champ magnétique, la résistivité de ces empilements peut être diminuée par des ordres de grandeur. En fonction de l'épaisseur des couches d'espaceur Cr, l'échange entre les couches de couplage entre les couches de Fe passe d'un état ferromagnétique (parallèle) à un état antiferromagnétique (anti-parallèle).

D'autre part, une tête de lecture ou un dispositif de détection magnétique est constitué d'un matériau de film mince multicouche avec une alternance de métaux ferromagnétiques et non magnétiques. En fait, IBM a introduit ces appareils en 1997 [53]. Dans un dispositif GMR le courant peut circuler soit d'une façon perpendiculaire aux interfaces (CPP, current-perpendicular-to-plane), ou parallèlement aux interfaces (CIP, current-in-plane).

La GMR a été découverte dans une configuration CIP, mais la configuration CPP montre des effets encore plus importants.

Les vanes de spin GMR ont conduit à une augmentation spectaculaire de la densité de stockage, mais le développement des nouvelles technologies avec des vitesses incroyablement élevées, l'ère de la GMR est remplacée par des dispositifs à effet tunnel dépendant du spin. Le remplacement de l'entretoise métallique par un cordon de matériau isolant résulte en une augmentation de la magnétorésistance par un facteur de 10 par rapport aux vanes de spin GMR. Comme l'effet est basé sur l'effet tunnel des électrons à travers une barrière isolante, ces nouveaux appareils sont connus comme des jonctions tunnel magnétiques (MTJs) ou appareils à magnétorésistance tunnel (TMR) (Figure I.10) [54].

Les matériaux Heusler à base de Co_2 ont été intensément étudiés en raison de leur fort potentiel de nouveaux matériaux d'électrodes dans des dispositifs spintroniques, tels que les jonctions tunnel magnétiques (MTJs) [55, 56-61], les appareils à magnétorésistance géante (GMR) [62-66], et pour l'injection de spin des électrodes ferromagnétiques dans les semi-conducteurs [67].

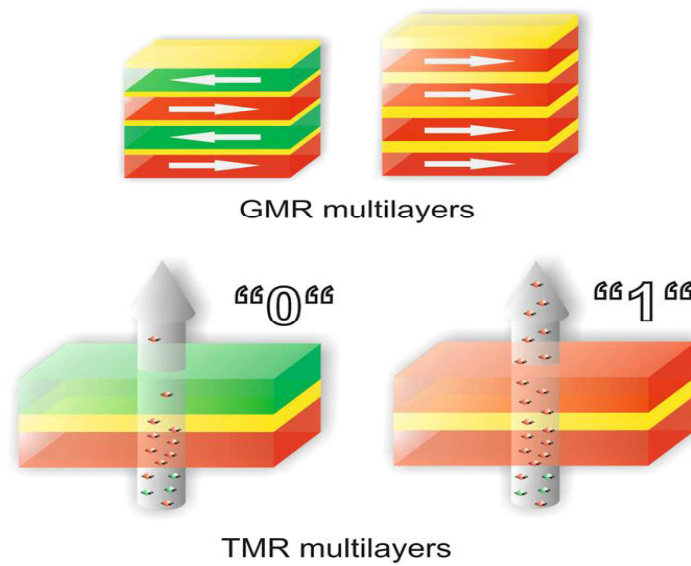


Figure (I.10) : Illustration des dispositifs de base pour la spintronique. Dans la partie supérieure, des multicouches GMR. Dans la partie inférieure, un dispositif TMR [27].

Références

- [1] A. Yanase and K. Siratori, "Band Structure in the High Temperature Phase of Fe₃O₄," *J.Phys. Soc. Jpn*, vol. 53, no. 1, pp. 312–317, Jan. (1984).
- [2] Z. Zhang and S. Satpathy, "Electron states, magnetism, and the Verwey transition in magnetite," *Phys. Rev. B*, vol. 44, no. 24, pp. 13319–13331, Dec. (1991).
- [3] K. Schwarz, "CrO₂ predicted as a half-metallic ferromagnet," *J. Phys. F Met. Phys.* vol. 16, no. 9, pp. L211–L215, Sep. (1986).
- [4] J. H. Park, E. Vescovo, H. J Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T.Venkatesan, "Direct evidence for a half-metallic ferromagnet," *Nature*, vol. 392, pp. 794–796, Apr. (1998).
- [5] H. C. Kandpal, G. H. Fecher, and C. Felser, "Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds," *J. Phys. Appl. Phys*, vol. 40, no. 6, pp. 1507–1523, Mar. (2007).
- [6] R. A. de Groot and F. M. Mueller, "New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets," *Phys. Rev. Lett*, vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. (1983).
- [7] S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, and B. Hillebrands, "Magnetic anisotropy, exchange and damping in cobalt-based full-Heusler compounds: an experimental review," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 19, p. 193001, May (2010).
- [8] F. Heusler, "Über magnetische Manganlegierungen," *Verhandlungen Dtsch. Phys. Ges*, vol. 5, p. 219, (1903).
- [9] A. Hirohata, M. Kikuchi, N. Tezuka, K. Inomata, J. Claydon, Y. Xu, and G. Vanderlaan, "Heusler alloy/semiconductor hybrid structures," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci*, vol. 10, no. 2, pp. 93–107, Apr. (2006).
- [10] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, *Z Naturforsch B* 31, 1540, (1976).
- [11] H. Hohl, A.P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, E. Bucher, *J Phys Condens Matter* 11, 1697, (1999).
- [12] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Solid State Sci* 8,560, (2006).

- [13] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, Phys Rev B 68, 104330, (2003).
- [14] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, Phys Rev Lett 79,1909, (1997).
- [15] M. Morcrettea, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstromb, J.T. Vaugheyc, M.M. Thackerayc, Electrochim Acta 52, 5339, (2007).
- [16] G, O, HERNANDEZ, thèse de doctorat de l'université de Toulouse, (2013).
- [17] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. C. Berlin: Springer; 19, 75-184(1988).
- [18] H. Nowotny, W. Sibert, Z. Metallkunde 33, 391(1941).
- [19] P. Villars, L.D Calvert. Pearson's hand book of crystallographic data for intermetallic phases. American Society of Metals; vol 1-3, 3258 (1991).
- [20] J. Nuss, M. Jansen, Z Anorg Allg Chem 628, 1152 2002).
- [21] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5, 220(1903).
- [22] O. Heusler, Ann Phys 19, 155 (1934).
- [23] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, Proc Roy Soc A 144, 340 (1934).
- [24] M. Puselj, Z. Ban, Croat Chem Acta 41, 79 (1969).
- [25] V.V. Surikov, V.N. Zhordochkin, T.Y. Astakhova, Hyperfine Interact 59, 469 (1990).
- [26] N. Lakshmi, A. Pandey, K. Venugopalan, Bull Mater Sci 25, 309 (2002).
- [27] T, Graf, C Felser, S. Parkin, J, Progress in Solid State Chem 39, 1-50 (2011).
- [28] I. Skovsen, L. Bjerg, M. Christensen, E. Nishibori, B. Balke, C. Felser, B. B. Iversen, Dalton Trans 39, 10154 (2010).
- [29] R. Y. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, R. Kainuma, and K. Ishida, "Phase stability and magnetic properties of L2₁ phase in Co₂Mn(Al_{1-x}Si_x) Heusler alloys," Scr. Mater., vol.58, no. 9, pp. 723–726, May (2008).

- [30] H. Kijima, T. Ishikawa, T. Marukame, H. Koyama, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto, "Epitaxial Growth of Full-Heusler Alloy Co_2MnSi Thin Films on MgOBuffered MgO Substrates," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 42, no. 10, pp. 2688–2690, Oct. (2006).
- [31] M. Hehn, F. Montaigne, and A. Schuhl, "Magnétorésistance géante et électronique de spin." *Techniques de l'Ingénieur l'expertise technique et scientifique de référence*, 10-Nov-(2002).
- [32] H. TUZCUOGLU, thèse de doctorat de l'université PARIS NORD - PARIS XIII, (2014).
- [33] J. M. D. Coey and M. Venkatesan, "Half-metallic ferromagnetism: Example of CrO_2 (invited)," *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 10, p. 8345, (2002).
- [34] Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, "Half-metallic graphene nano ribbons," *Nature*, vol. 444, no. 7117, pp. 347–349, Nov. (2006).
- [35] J. Kübler, A. William, and C. Sommers, "Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 28, no. 4, pp. 1745–1755, Aug. (1983).
- [36] S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii, and S. Asano, "Theoretical search for half-metallic films of Co_2MnZ ($Z = \text{Si}, \text{Ge}$)," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 245, no. 1, pp. 1–8, Jan. (1998).
- [37] K. Inomata, S. Okamura, A. Miyazaki, M. Kikuchi, N. Tezuka, M. Wojcik, and E. Jedryka, "Structural and magnetic properties and tunnel magnetoresistance for $\text{Co}_2(\text{Cr}, \text{Fe})\text{Al}$ and Co_2FeSi full-Heusler alloys," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 5, pp. 816–823, Mar. (2006).
- [38] Z. Gercsi and 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*, vol. 19, no. 32, p. 326216, Aug. (2007).
- [39] X. Xu, Y. Wang, D. Zhang, and Y. Jiang, "Electronic structures and the spin polarization of Heusler alloy Co_2FeAl surface," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 263, p. 012016, Jan. (2011).
- [40] Y. Miura, K. Nagao, M. Shirai, *Phys Rev B* 69, 144413, (2004).
- [41] Y. Miura, M. Shirai, K. Nagao, *J Appl Phys* 95, 7225, (2004).

- [42] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* 66, 134428, (2002)
- [43] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, "Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles," *J.Phys. Appl. Phys*, vol. 39, no. 5, pp. 765–775, Mar. (2006).
- [44] S. Picozzi, A. Continenza, and A. Freeman, "Co₂Mn_X (X=Si, Ge, Sn) Heusler compounds: An ab initio study of their structural, electronic, and magnetic properties at zero and elevated pressure," *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 9, Sep. (2002).
- [45] J.C. Slater, *Phys Rev* 49, 537 (1936).
- [46] L. Pauling, *Phys Rev* 54, 899 (1938).
- [47] B. Balke, S. Wurmehl, G. H. Fecher, C. Felser and J. Kübler, *Sci. Technol. Adv.Mater.* 9, 014102 (13pp) (2008).
- [48] Kübler J 2000 *Theory of Itinerant Electron Magnetism* (Oxford: Clarendon)
- [49] Fecher G H, Kandpal H C, Wurmehl S, Felser C and Schönhense G J. *Appl. Phys.* 699 , 08J106 (2006).
- [50] Kübler J *Physica B* **127**, 257 (1984).
- [51] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers, *Phys Rev Lett* 57, 2442, (1986).
- [52] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, *Phys Rev Lett* 61, 2472(1988).
- [53] P. Ball, *Nature* 404, 918, (2000).
- [54] J.S. Moodera, J. Nassar, G. Mathon, *Annu Rev Mater* 29, 381, (1999).
- [55] K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, N. Yezuka, *Jpn J Appl Phys* 42, L419 (2003).
- [56] S. Kämmerer, A. Thomas, A. Hütten, G. Reiss, *Appl Phys Lett* 85, 79 (2004).
- [57] H. Kubota, J. Nakata, M. Oogange, Y. Ando, A. Sakuma, T. Miyazaki, *Jpn J Appl Phys* 43, L984, (2004)..
- [58] T. Ishikawa, T. Marukame, H. Kijima, K. Matsuda, T. Uemura, M. Yamamoto. *Appl Phys Lett* 89, 192505 (2006).

- [59] S. Tsunegi, Y. Sakuraba, M. Oogane, N.D. Telling, L.R. Shelford, E. Arenholz, *J Phys D Appl Phys* 42, 195004 (2009).
- [60] T. Taira, T. Ishikawa, N. Itabashi, K. Matsuda, T. Uemura, M. Yamamoto, *J Phys D Appl Phys* 42, 084015 (2009).
- [61] C. Herbot, E.A. Jorge, M. Jordan, *Appl Phys Lett* 94, 142504 (2009).
- [62] K. Yakushiji, K. Saito, S. Mitani, K. Takanashi, Y.K. Takahashi, K. Hono, *Appl Phys Lett* 88, 222504 (2006).
- [63] T. Furubayashi, K. Kodama, H. Sukegawa, Y.K. Takahashi, K. Inomata, K. Hono, *Appl Phys Lett* 93, 122507 (2008).
- [64] Y. Sakuraba, T. Iwase, S. Mitani, K. Takanashi, *Appl Phys Lett* 94, 012511 (2009).
- [65] K. Kodama, T. Furubayashi, H. Sukegawa, T.M. Nakatani, K. Inomata, K. Hono, *J Appl Phys* 105, 07E905 (2009).
- [66] K. Nikolaev, P. Kolbo, T. Pokhil, X. Peng, Y. Chen, T. Ambrose, *Appl Phys Lett* 94, 222501(2009).
- [67] C. Dong, X.Y. Adelman, J.Q. Xie, C.J. Palmstrom, L.X.J. Strand, P.A. Crowell, *Appl Phys Lett* 86, 102107 (2005).

Chapitre II

*La théorie de la fonctionnelle
de la densité (DFT) et la
méthode des ondes planes
augmentées linéarisées*

II.1. Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement à la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique.

Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour décrire un matériau. Il faut savoir ces propriétés (électroniques, structurales, optiques...). Et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et ions qui le constituent, 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 [1].

II.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourds (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [1] :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II-1})$$

Où H est l'Hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et potentielle), aussi bien ceux apportés par les noyaux que ceux apportés par les électrons. E est l'énergie totale du cristal, et ψ est la fonction d'onde du système, elle contient toute l'information du système.

$$\psi (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots \dots \dots \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \dots \vec{R}_{N_\alpha}) \quad (\text{II-2})$$

$\vec{r}_i \ i = 1 \dots N_e$ représente les coordonnées des électrons, N_e est le nombre d'électrons et

$\vec{R}_i \ i = 1 \dots N_\alpha$ sont les coordonnées des noyaux, N_α est le nombre d'atomes dans le système.

L'opérateur Hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie notamment :

1- L'énergie cinétique totale des électrons :

$$T_e = \sum_{i=0}^{N_e} T_i = \sum_{i=0}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \quad (\text{II-3})$$

Avec m la masse de l'électron.

2- L'énergie cinétique totale des noyaux :

$$T_z = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha=0}^{N_{\alpha}} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M_{\alpha}} \right) \quad (\text{II-4})$$

Avec M_{α} la masse du noyau.

3- L'énergie d'interaction des électrons deux par deux: $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} U_{ij} \quad (\text{II-5})$$

L'énergie d'interaction des noyaux deux par deux :

$$U_z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^k \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^k U_{\alpha\beta} \quad (\text{II-6})$$

Z_{α} et Z_{β} sont les nombres atomiques des noyaux α et β

4- L'énergie d'interaction noyaux-électrons :

$$U_{ez} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} U_{i\alpha} \quad (\text{II-7})$$

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$(T_e + T_z + U_e + U_z + U_{ez})\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (\text{II-8})$$

Cette équation contient $3(Z + 1) N_{\alpha}$ variables, et puisque on trouve dans un cm^3 d'un solide cristallin près de 10^{22} atomes, il est plus qu'évident que l'on ne saurait obtenir une solution car il s'agit d'un problème à N corps qui n'est résolu qu'en moyennant un certain nombre d'approximations, la première c'est l'approximation de Born-Oppenheimer (approximation adiabatique).

II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus supérieure à celle des électrons. Ces électrons se trouvent à tout moment dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux, c.-à-d. pour des particules aussi rapides que le sont les électrons se sont les positions instantanées des noyaux qui importent. Quand aux noyaux, leur mouvement ne pourra être affecté par la position instantanée de chacun des électrons, ce n'est que la moyenne des mouvements de l'ensemble des électrons qui peut avoir de l'importance [2].

L'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire est celle qui imposerait que les noyaux atomiques soient immobiles. En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante, mais que l'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine.

Compte tenu de ce que $T_z = 0$ et $U_z = 0$ nous pouvons définir une fonction d'onde ψ_e comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau Hamiltonien, c'est l'Hamiltonien des électrons qui est donné par :

$$H_e = T_e + U_e + U_{ez} \quad (\text{II-9})$$

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

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II-10})$$

$$\left[\sum_{i=0}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha^0|} \right] \psi_e(\vec{r}, \vec{R}_\alpha^0) \\ = E_e(R_\alpha^0) \psi_e(\vec{r}, \vec{R}_\alpha^0) \quad (\text{II-11})$$

Dans cette équation comme dans l'expression de ψ_e le \vec{R}_α^0 figure non plus comme une variable mais plutôt comme un paramètre.

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

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction ψ . En outre, tous les termes de l'Hamiltonien impliquant les noyaux

sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree-Fock

II.4.1. L'approximation de Hartree

Les simplifications résultantes de l'approximation de Born-Oppenheimer montrent que la fonction d'onde des électrons satisfait à l'équation (II.10).

Cette dernière équation ne peut-elle non plus ; être résolue à moins de la réduire à Une équation concernant une seule particule ; il faut donc trouver un moyen qui permettrait de tenir compte des interactions entre les électrons. Tout en substituant un système d'électrons indépendant à un système d'électrons en interaction [3].

Supposons que nous pouvons trouver un champ qui crée à l'emplacement de l'électron i un champ identique à celui produit par tous les autres électrons et désignons par Ω_i l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ. Il est évident que cette énergie ne dépend que des coordonnées de l'électron i considéré, $\Omega_i = \Omega_i(\vec{r}_i)$.

L'énergie d'interaction de toutes ces paires d'électrons du cristal peut être mise sous la forme d'une somme des termes Ω_i :

$$\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rightarrow \sum_{i=1}^{N_e} \Omega(\vec{r}_i) \quad (\text{II-12})$$

L'énergie potentielle $\Omega(\vec{r}_i)$ d'un électron i dépend non seulement des mouvements de tous les autres électrons, mais indirectement de son propre mouvement. On peut déduire que le champ $\Omega(\vec{r}_i)$ non seulement détermine le mouvement de l'électron (i) ; mais il est à son tour une fonction.

Admettant que la valeur de ce champ soit déjà déterminée, nous pourrions alors mettre Hamiltonien H_e sous la forme

$$H_e = \left[\sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} + \sum_{i\alpha} U_{i\alpha} \right] = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^{N_e} \left(\sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} U_{i\alpha} \right) = \sum_{i=1}^{N_e} H_i \quad (\text{II-13})$$

Où : H_i l'Hamiltonien correspondant à l'électron i :

$$H_i = \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \Omega_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II-14})$$

II.4.1. Formulation du potentiel effectif

Dans (II.14) le potentiel $U_i(\vec{r}_i)$ du à l'interaction des électrons-noyaux [3]. Dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative $\rho(\vec{r}')$ c'est -à- dire que l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(\vec{r})$ provenant de l'ensemble des électrons voisins, le potentiel résultant est exprimé par le terme direct, ce dernier effet est plus délicat apprendre en compte [3] :

$$U_i(\vec{r}_i) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (\text{II-15})$$

$U_i(\vec{r}_i)$: Le potentiel qui subit l'électron i dans le champ de tous les noyaux α .

$$\Omega_i(\vec{r}_i) = V_H(\vec{r}_i) = -e \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{II-16})$$

$\Omega_i(\vec{r}_i)$: C'est potentiel de Hartree.

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(\vec{r}) = \Omega_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II-17})$$

Le terme (II.15) est à un seul centre en r , alors que (II.16) est à deux centre en r et r' . Nous en verrons la conséquence dans les approches suivantes.

I.4.2. L'équation d'onde dans l'approche de Hartree

Avec le potentiel effectif exprimé en (II.17), l'équation de Schrödinger pour un électron indépendant i s'écrit

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-18})$$

Les fonctions propres résultantes de la solution permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-19})$$

Ceci sous-tend bien le cycle auto-cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont interdépendantes. Un grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

II.5.1. L'approximation de Hartree-Fock

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement d'écrit. Ainsi peut-on présenter la différence entre l'énergie du système multiélectronique réel et celle obtenue dans l'approximation de Hartree comme celle qui représente le restant des interactions électroniques. Une des interactions ainsi manquantes est l'échange [3,4]. C'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (\text{II-20})$$

Où

$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e})$ est la fonction d'onde du système à N corps résultant de la combinaison linéaire de fonctions mono électroniques.

II.5.2. Le principe d'exclusion de Pauli et l'échange

Le principe d'exclusion de Pauli est la cause directe de cette antisymétrie. La conséquence essentielle est que le mouvement des paires d'électrons de même spin est corrélé [5]. On peut montrer l'antisymétrie de la fonction d'onde par une séparation spatiale entre les électrons de même spin d'un système à N électrons et cette fonction d'onde décrite par une combinaison linéaire de fonctions mono-électroniques avec en plus la prise en compte de l'antisymétrie de l'ensemble. Ceci ne peut être obtenu avec un produit de fonctions comme celui donné dans l'équation (II.1). Une généralisation permettant d'incorporer l'antisymétrie est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater [6]

$$\psi(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \dots & \psi_1(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \psi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \dots & \psi_2(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{N_e}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \psi_{N_e}(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \dots & \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{II-21})$$

Où N_e est le nombre d'électrons, S (le spin) représente σ_i et ψ_i est la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales \vec{r}_i du spin des électrons σ_i .

Ce déterminant comprend des fonctions d'onde mono électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree dans lesquelles des permutations de \vec{r}_i modulées par des poids ± 1 sont effectuées de manière à obéir à la règle d'exclusion de Pauli (II.21). Suivant une procédure variationnelle les équations de Hartree-Fock [3,4] :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_N(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) - \sum_j \int \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi_j^*(\vec{r}')\psi_j(\vec{r})\psi_j^*(\vec{r}) = E_e \psi_e(\vec{r}) \quad (\text{II-22})$$

Les équations de Hartree-Fock (II.22) diffèrent de celles de Hartree par le terme d'échange (dernier terme avant le signe d'égalité) Avec une forme intégrale d'opérateur, il est non linéaire en Ψ_i : La complexité ajoutée par la prise en compte de l'échange est considérable. Elle rend les calculs de type Hartree-Fock difficiles à mener pour des systèmes dépassant les petits ensembles de molécules.

On voit donc que l'Hamiltonien mono électronique contient un terme qui décrit l'interaction coulombienne classique entre électrons (terme de Hartree) et un terme purement quantique (terme d'échange) qui résulte de l'application du principe de Pauli, ce terme qui est attractif atténue le caractère répulsif des interactions coulombiennes entre électrons [6]. Il traduit le fait que deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même position. Ainsi chaque électron est entouré d'un trou d'échange qui maintient les autres électrons à une certaine distance, ce qui diminue la répulsion coulombienne qui est une fonction décroissante de la distance entre particules ayant une charge de même signe. L'approximation d'Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un seul corps ; dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons. C'est pourquoi il faut résoudre l'équation de Schrödinger de façon auto cohérente à partir d'un ensemble d'états initiaux ; pour cela on procède de la façon suivante :

- a) On suppose une distinction spatiale des électrons, ce qui détermine l'énergie d'interaction entre électrons ainsi que le potentiel de Hartree en tout point de l'espace.
- b) On résout de façons cohérentes les équations mono électroniques (II.12)
 - Pour cela on choisit une base initiale d'orbitales, généralement des orbitales atomiques ou ondes planes, à l'aide de cette base on calcule les potentiels d'interaction $V_H(\vec{r})$ et $V_x(\vec{r})$ que l'on introduit dans les équations mono électronique.
 - La résolution, des équations mono électroniques est alors possible et fournit une deuxième fonction mono électroniques à partir desquelles on réévalue les termes $V_H(\vec{r})$ et $V_x(\vec{r})$.
 - On réitère la procédure jusqu'à ce que l'on obtienne une fonction, mono électroniques ainsi que les valeurs propres qui n'évoluent plus (valeurs stationnaires).

- c) On calcule alors l'énergie totale du système d'atomes de façon à minimiser cette énergie totale.

Cette méthode qui est assez lourde, n'est pas pour autant exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonction beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de Slater [6]. Ainsi en utilisant la fonction d'essai (II.22) on ne peut espérer qu'à obtenir une borne supérieure de l'énergie de l'état fondamental. On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant Ψ comme une somme de déterminants de Slater. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

II.6. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le concept fondamental de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT et que l'énergie d'un système électronique peut être exprimé en fonction de la densité ainsi le problème à (n) électron est étudié dans l'espace de $\rho(\vec{r})$ qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de la fonction d'onde Ψ . C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas-Fermi, (1927) [7,8].

L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé. Notons cependant que la DFT a réellement été établie avec les théories fondamentales exactes de Hohenberg-Kohn en 1964 qui relient l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

II.6.1. L'approximation de Thomas-Fermi

Thomas et Fermi ont indépendamment démontré dans les années vingt que l'on pouvait utiliser la densité électronique $\rho(\vec{r})$ comme variable centrale pour résoudre l'équation de Schrödinger [7,8]. La théorie de Thomas et Fermi est une véritable théorie de la fonctionnelle de la densité. En ce sens que toutes ces contributions à l'énergie électronique totale (cinétique aussi bien qu'électrostatique) sont exprimées en termes de la densité électronique, elle subdivise le système inhomogène en petite boîtes en volumes élémentaires d^3r , dans lesquelles les électrons ont un comportement d'un gaz homogène de densité constante

L'énergie de l'état fondamental E^{TF} s'obtient en minimisant ρ suivant [5] :

$$E^{TF}(\rho) = A_0 \int_{R^3} \rho(\vec{r})^{5/3} d\vec{r} + \int_{R^3} V(\vec{r})\rho(\vec{r}) dr + \frac{1}{2} \int_{R^3} \int_{R^3} \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (\text{II-23})$$

Avec A_0 est une constante.

Le premier terme serait l'énergie exacte d'un gaz d'électron non interagissant. Lorsque l'on considère un système avec noyau [2], il devient alors nécessaire d'introduire une correction. Ce que fait Von Weizsäcker en 1935 permettant ainsi la stabilité des molécules [5].

$$E^{TFW} = E^{TF}[\rho] + A_2 \int_{R^3} |\nabla\sqrt{\rho}|^2 dr \quad (\text{II-24})$$

Cette idée forme la base de la méthode de Tomas-Fermi, il considère un système d'électrons en interaction dans un champ de Coulomb $V(\vec{r})$ gérée par ensemble de noyau fixé.

L'énergie totale du système se constitue de :

- L'énergie cinétique des électrons.
- Leur interaction coulombienne.
- Leur interaction avec noyaux.
- L'énergie d'échange et corrélation.

Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie a fait une approximation très draconienne, et représente l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme.

On sait que l'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité ρ des électrons donnés comme suit [7,8] :

$$E = 3(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2 \rho^{3/5} / 10m \quad (\text{II-25})$$

II .6.2. L'approximation de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique a été développé en deux temps, en 1964 et en 1965 par Hohenberg et Sham ; elle consiste à réduire le problème à plusieurs corps en un problème a un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions et fournit une base théorique principale pour le calcul de la structure de Bandes, son idée fondamentale est que les propriétés exactes du système fermé, formé de noyaux

positionnés dans des sites fixes. Malgré sa formulation exacte du système électronique, la DFT ne prétend pas à calculer la vérité.

L'Hamiltonien générale est écrit dans l'approximation de Born-Oppenheimer en négligeant les interactions entre les cœurs d'atomes. Il est composé de trois parties :

L'énergie cinétique, le potentiel et l'interaction de Hartree.

$$H = T + V + U \quad (\text{II-26})$$

$$T = -\sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \quad (\text{II-27})$$

$$V = \sum_{i=1}^n V_{ext}(\vec{r}_i) \quad (\text{II-28})$$

$$U = \sum_{i \neq j}^n V_{el-el}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (\text{II-29})$$

$$V_{el-el}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = \left[\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] = \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II-30})$$

Les deux premiers termes (cinétique et potentiel) sont à un seul centre alors que le troisième terme (interaction coulombienne) est à deux centres. Cette remarque verra son importance dans la suite du développement.

Théorème 01 :

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules [9]. Par un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ donné.

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. C'est le résultat fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental, comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) \cdot d^3r \quad (\text{II-31})$$

$$F(\rho) = \langle \varphi | u + T | \varphi \rangle \quad (\text{II-32})$$

T et u sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter particulaire qui ne

dépend pas du potentiel extérieur.

On fait appel à l'approximation de Hartree, on trouve :

$$F[\rho] = T[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \cdot \frac{\int \int \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \cdot d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-33})$$

$F[\rho(\vec{r})]$: est une fonctionnelle universelle inconnue a cause du 3^{ème} terme de l'égalité $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

Touts les autres quantités peuvent être calculés exactement parce qu'elles correspondent a un terme précédemment d'écrits (II.30) pour la partie énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ et celle de répulsion colombienne (terme Hartree) :

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \frac{\int \int \rho(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}')}{|\vec{r}_1 - \vec{r}'_2|} \cdot d^3r \cdot d^3r' \quad (\text{II-34})$$

Le troisième terme de l'égalité dans (II-33) c'est L'énergie d'échange corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ apparaît comme la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un gaz d'électrons sans interaction et celle de Hartree, d'autre part, comprenant ainsi toutes les contributions multi- corps.

Théorème 02 :

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité des particules de l'état fondamental [9]

$$E(\rho_0) = \text{Min. } E(\rho) \quad (\text{II-35})$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E[\rho]$, et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

$$\left. \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_0} = 0 \quad (\text{II-36})$$

Théorème peut être énoncé de la façon suivante :

Pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état

fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

Selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, la résolution de l'équation de Schrödinger consiste à chercher la minimisation de $E[\rho(\vec{r})]$:

$$\frac{\delta E}{\delta \rho(\vec{r})} = 0 \quad (\text{II-37})$$

En appliquant la contrainte de conservation du nombre total de particules :

$$\int \rho(\vec{r}) dr = N \quad (\text{II-38})$$

Ce problème peut être résolu en faisant appel aux multiplicateurs de Lagrange [10] :

$$G[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) dr - N \quad (\text{II-39})$$

La contrainte devient dans ce cas :

$$G[\rho(\vec{r})] = 0 \quad (\text{II-40})$$

Et si l'on introduit une fonction auxiliaire $A[\rho(\vec{r})]$ telle que:

$$A[\rho(r)] = E[\rho(r)] - \mu G[\rho(r)] \quad (\text{II-41})$$

Où μ est un multiplicateur de Lagrange, le problème à résoudre devient [10] :

$$\delta A[\rho(r)] = \int \frac{\delta A[\rho(r)]}{\rho(r)} \delta \rho dr = 0 \quad (\text{II-42})$$

Soit :

$$G[\rho(r)] = \delta \{E[\rho(r)] - \mu [\int \rho(r) dr - N]\} = 0 \quad (\text{II-43})$$

Il faut alors calculer la dérivée fonctionnelle de $A[\rho(r)]$:

$$\begin{aligned} \frac{\delta A[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} &= \frac{\delta}{\delta \rho(r)} \{E[\rho(r)] - [\mu \int \rho(r) dr - N]\} = \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho(r)} [\int \rho(r) dr] = \\ & \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} - \mu \end{aligned} \quad (\text{II-44})$$

Si l'on remplace cette dernière expression dans l'expression de $\delta A[\rho(r)]$, il vient :

$$\delta A[\rho(r)] = \int \left[\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} - \mu \right] \delta \rho dr = 0 \quad (\text{II-45})$$

$$G[\rho(r)] = 0 \Leftrightarrow \int \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \delta \rho dr = \int \mu \delta \rho dr \quad (\text{II-46})$$

$$\Leftrightarrow \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \mu \quad (\text{II-47})$$

Il reste alors à calculer la dérivée fonctionnelle de $E[\rho(r)]$. D'après l'équation (II.33), cette dérivée fonctionnelle s'exprime selon :

$$\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = V_{ext}(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II-48})$$

En remplaçant l'équation (I.47) dans l'expression (I.48), on obtient l'équation suivante :

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = V_{ext}(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II-49})$$

Dans laquelle la quantité μ représente le potentiel chimique du système. Cette équation de type Euler-Lagrange, constitue l'équation fondamentale du formalisme DFT.

L'analyse menée ci-dessus a permis de souligner le fait que la connaissance de la fonctionnelle $F[\rho]$ suffirait à déterminer l'énergie totale du système ainsi que ses propriétés à l'état fondamental. Cependant, cette fonctionnelle demeure inconnue à l'heure actuelle de façon exacte. Il est par conséquent nécessaire de recourir à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn et Sham établies dans l'objectif de fournir les fondements nécessaires pour exploités de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

II.6.3. Les équations de Kohn-Sham

L'objectif atteint est celui d'avoir substitué au système réel à plusieurs particules en interaction un autre système modèle où les particules sont sans interaction mais dont la densité est la même que celle du système réel. L'équation de Schrödinger est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn-Sham.

Kohn et Sham [11] ont considéré un tel système (de référence) dont l'Hamiltonien :

$$H_s = T + V \quad (\text{II-50})$$

$$H_s = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\nabla_i^2}{2} + v_s(\vec{r}_i) \right] \quad (\text{II-51})$$

Ne contient pas de termes de répulsion électron-électron. Dans ce schéma, l'état

fondamental Ψ_s correspond à un déterminant de Slater

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N}} \det[\Psi_1 \Psi_2 \dots \dots \dots \Psi_N] \quad (\text{II-52})$$

Obtenu en remplissant, selon le principe d'exclusion de Pauli, l'orbital correspondant aux états propres définis par l'équation de Schrödinger

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} + v_s(\vec{r}_i) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (\text{II-53})$$

Ainsi, la densité correspondante est donnée par

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-54})$$

Et l'énergie cinétique est

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | \frac{-\nabla_i^2}{2} | \Psi_i \rangle \quad (\text{II-55})$$

$T_s[\rho]$ ne représente pas la vraie (exacte) fonctionnelle énergie cinétique. Kohn et Sham [11] ont résolu le problème de façon à faire correspondre $T_s[\rho]$ à l'énergie cinétique exacte. Ces auteurs ont défini une fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$, qui correspond à l'échange corrélation, par :

$$F[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II-56})$$

D'après les équations (II-31) et (II-32)

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + W_{ee}[\rho] \quad (\text{II-57})$$

Avec $W_{ee}[\rho]$: c'est la partie non classique de l'interaction électron-électron.

Cela signifie que la fonctionnelle énergie d'échange -corrélation contient la différence entre $T[\rho]$ et $T_s[\rho]$, vraisemblablement assez petite, et la partie non classique de l'interaction électron-électron.

En appliquant le principe variationnel à l'équation (II.24) avec la définition de $F[\rho]$ dans l'équation (II-31) et (II-33) on trouve :

$$\frac{\delta \varepsilon[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-58})$$

Si on compare l'équation (II-58) ci-dessus à l'équation similaire pour un système d'électrons non interagissant, se déplaçant dans un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$

$$\frac{\delta \varepsilon[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = v_{eff}(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-59})$$

On trouve que les deux équations sont identiques sous la condition

$$v_{eff}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(r')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-60})$$

Ainsi, la densité d'électrons qui satisfait l'équation (II-59) peut être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger à un électron, correspondant à des électrons non interagissant se déplaçant dans le potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$.

$$H_s \Psi_i(\vec{r}) \equiv \left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-61})$$

Tel que :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2$$

Où la somme est sur les N états occupés dans le cas à une particule.

Les équations (II-61) et (II-62) doivent être résolues de façon auto-cohérente, i.e. la densité $\rho(\vec{r})$ doit correspondre au potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$ exact. L'énergie de l'état fondamental est, donc, donnée par [10] :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_H(\vec{r}) + V_{ion}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-62})$$

$\Psi_i(\vec{r})$: La fonction d'onde de l'électron i

$V_{ion}(\vec{r})$: représente le potentiel ionique.

$V_H(\vec{r})$: représente le terme de Hartree.

$$\text{Avec } V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-63})$$

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

L'opérateur H_s , défini par les équations (II-61), est appelé Hamiltonien de Kohn-Sham. Seule la somme de ses valeurs propres ε_i , a une signification comme étant une partie de l'expression de l'énergie totale de l'état fondamental.

Cependant, déterminer la fonctionnelle $F[\rho]$ de l'équation (II-56) ou la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ de façon exacte est équivalent à trouver la solution exacte du problème à N électrons,

impossible jusqu'à maintenant. Ainsi, le but est de trouver des approximations judicieuses, pour cette fonctionnelle, qui peuvent en même temps aboutir à des procédures pratiques et simples.

Les équations (II-61) et (II-62) de Kohn-Sham ont la même forme que celle de Hartree, mais sont beaucoup plus pratiques et restent convenables pour encore plus d'amélioration chaque fois qu'une approximation meilleure est utilisée pour E_{xc} . De plus, elles pourraient donner les valeurs exactes de ρ et de ε si E_{xc} était connue avec précision.

II.6.3. (a). Solution des équations de Kohn-Sham

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation de Kohn-Sham est ramenée à la résolution d'équation de la forme suivante :

Hamiltonien de Kohn -Sham :

$$H_{k-s} = \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \quad (\text{II-64})$$

L'équation de Schrödingers'obtient comme suivant :

$$|H_{kS}\Psi_i| = |E_i\Psi_i| \quad (\text{II-65})$$

Les différentes méthodes de calcul de la structure électronique et qui sont fondés sur la DFT peuvent être classifiées selon les représentations utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn-sham. Ces dernières sont décrites par :

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{II-66})$$

$\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$: sont les fonctions de base

C_{ij} : Les coefficients de développement.

La résolution de l'équation de Kolm-Sham consiste alors a déterminé les coefficients C_p^m .

Ayant choisi une base et une valeur finie de P, l'équation (II-64) se transforme sous la forme séculaire :

$$S_g = \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle [\phi_i^b | \hat{H} | \phi_j^b - \varepsilon \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle] \begin{bmatrix} C_1^m \\ \cdot \\ \cdot \\ C_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \cdot \\ \cdot \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{II-67})$$

Dans laquelle apparaissent les éléments de matrice de l'Hamiltonien H mono-particules et les éléments de la matrice de recouvrement S, c'est-à-dire :

$$(H_g - \varepsilon_i S_g) C_p^i = 0 \quad (\text{II-68})$$

$$H_g = \langle \phi_i^b | \hat{H} | \phi_i^b \rangle \quad (\text{II-69})$$

$$S_g = \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle \quad (\text{II-70})$$

Où $\phi_m(r)$: sont les fonctions formant la base et les C_{ij} : les coefficients du développement.

Pour un solide, ces équations doivent être résolues pour chaque point k dans la zone de Brillouin irréductible. La fonction propre est approchée de façon d'autant plus précise que la valeur de P est importante mais le temps de diagonalisation de la matrice est également d'autant plus élevé. La résolution des équations de Kohn-Sham pour les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution de ces équations se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (II .1).on commence d'abord par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} , construire à partir d'une superposition de densités atomiques:

$$\rho_{in} = \rho_{cristal} = \sum_{at} \rho_{at} \quad (\text{II-71})$$

Ensuite, les orbitales sont occupées et une nouvelle densité est déterminée comme suit :

$$\rho_{out}(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{II-72})$$

II.6.4. L'auto-cohérence dans les calculs

Pour simplifier les calculs, on résout les équations de K-S pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (II-1), on commence par une densité d'essai ρ_{in} pour la première itération. Typiquement on utilise une

superposition des densités atomiques puis on calcule les équations de Kohn – Sham et en résolvant les équations pour les coefficients d’expansion pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité ρ_{out} . Si la densité ou l’énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (II-73)$$

i : représente la i^{eme} itération.

α : un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu’à la convergence soit réalisée.

On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.

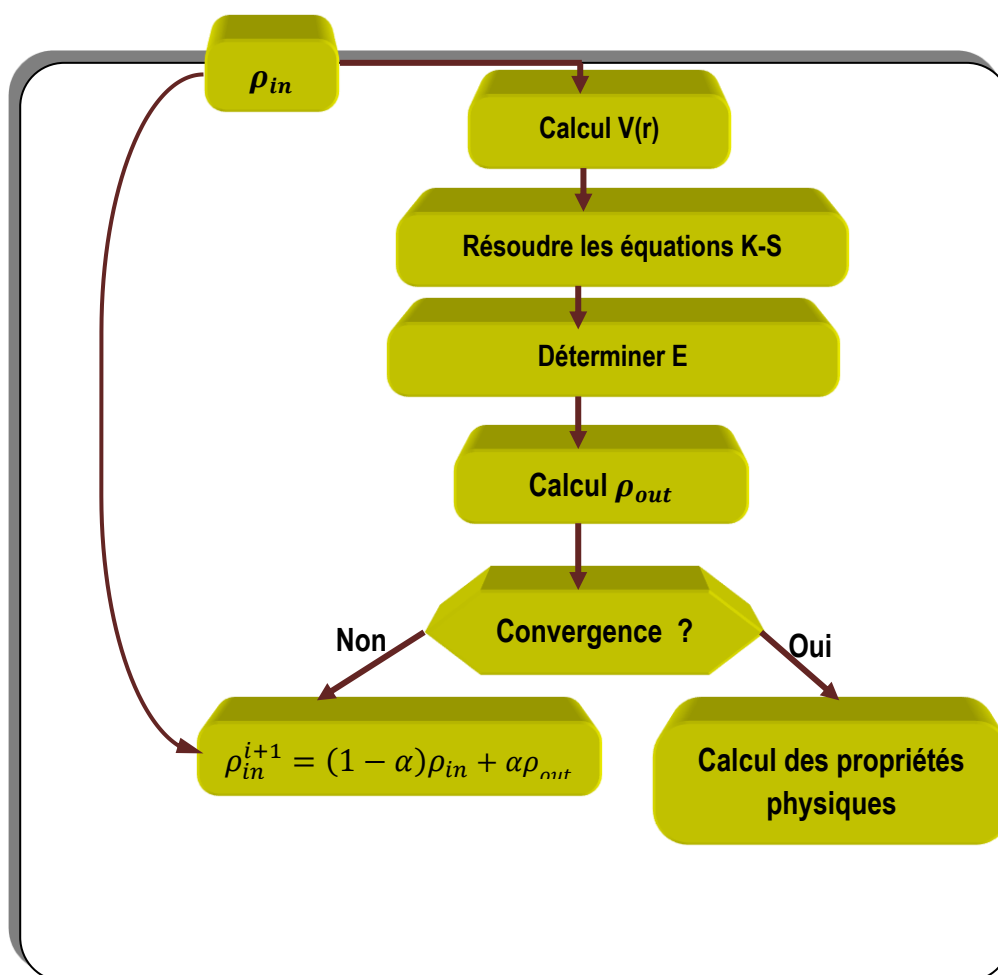


Figure (II.1) : Diagramme de la résolution des équations de Kohn-Sham [5]

II.6.5. L'énergie d'échange-corrélation

Le principe d'exclusion de Pauli et la corrélation inter-électronique jouent le rôle d'interdire la présence d'électron de spin S ($S = \pm 1/2$) dans une même région de l'espace au moyen du trou d'échange-corrélation. Cette section qui précède le détail des fonctionnels est destinée à expliciter davantage les propriétés de cet espace d'échange-corrélation.

En termes de probabilité d'occupation spatiale, ceci s'écrit [10] :

$$\rho(r_1, r_2) = \rho\left(r_{\frac{1}{2}}\right) \quad (\text{II-74})$$

L'équation (II-74) signifie que deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même position. L'élaboration des équations de Kohn et Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonction de la densité qui demeure inconnue le fait que la seule fonction d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$. Pour résoudre les équations de Kohn et Sham diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique. L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale, il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver en même endroit, L'effet de corrélation désigne la répulsion entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter-électronique coulombienne, il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électron.

La fonctionnelle d'échange-corrélation doit se déterminer en tenant compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel, autant que le calcul de l'énergie et potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximation.

II.7. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus simple de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} est celle de la densité locale (LDA). L'idée de LDA est de substituer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. En d'autres termes, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charges d'un gaz non-homogène à une densité

similaire a une distribution de charges d'un gaz homogène [12].

$$E_{xc}[\rho] = \int E_{xc}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})\vec{d}r \quad (\text{II-75})$$

$E_{xc}[\rho]$: est la contribution à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz homogène. Notons qu'elle est fonction de r d'où la localité contribution a l'échange non local la LDA consiste à considérer $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ comme une fonctionnelle locale de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, c'est-à-dire qu'elle dépend de la densité en (r).

$$E_{xc}(\vec{r}) = E^{hom}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-76})$$

II.7.1. La méthode X α

Cette approximation dite la méthode X α a été formulé par Slater [6] en 1951. Dans cette méthode l'énergie d'échange est donnée par :

$$E_{xa}[\rho] = \frac{-9}{4} \left(\frac{3}{4\pi} \right) \int \rho^{4/3}(r) d^3r \quad (\text{II-77})$$

L'énergie d'échange $E_{xa}[\rho]$ est donné ici comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ et contient un paramètre ajustable, ce paramètre α a été optimisé empiriquement pour chaque atome pour le gaz d'électron homogène sa valeur exactement 3/2 avec la méthode X α . Slater a permis d'exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction proportionnelle a la puissance 1/3 de la densité électronique $\rho(r)$, le potentiel de Kohn-Sham et donné par:

$$V_x(\vec{r}) = -\frac{2}{3} 6\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho(r) \right]^{1/3} \quad (\text{II-78})$$

II.7.2. L'approximation de Ceperley et Alder

Dans cette approximation l'énergie $E_{xc}(\rho)$ est considérée comme étant l'énergie de Dirac:

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -C_x \rho(\vec{r})^{1/3} \quad (\text{II-79})$$

$$C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II-80})$$

Ce qui donne :

$$V_x = -\frac{c_x}{3} \rho^{-2/3} \quad (\text{II-81})$$

L'énergie de corrélation $\varepsilon_c(r)$ est paramétrée par Perdew et Zunger [13] par un calcul de Monté Carlo Ainsi en Posant:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3} \quad (\text{II-82})$$

r_s : est le paramètre de séparation inter – électronique.

Pour $r_s < 1$:

$$V_c = (0.03)\ln(r_s) - 0.0583 + 0.0012 r_s \ln(r_s) - 0.084 r_s \quad (\text{II-83})$$

Et pour $r_s \geq 1$:

$$V_c = -0,1423 \frac{1+1,2284\sqrt{r_s+0,4445r_s}}{(1+1,0529\sqrt{r_s+0,3334})^2} \quad (\text{II-84})$$

II.7.3. L'approximation de Hedin et Lunqvist

L'approximation de Hedin et Lunqvist (H-L) [14] est la plus utilisée, pour déterminé séparément les termes d'échange et de corrélation.

Le terme d'échange est donné par :

$$\varepsilon_X = -\frac{3e}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{\frac{1}{3}} = -\frac{3e^2}{4\pi\alpha r_s} \quad (\text{II-85})$$

Ou r_s : est le paramètre d'un gaz d'électron vérifiant la condition.

$$\frac{3\pi}{3} (r_s \alpha_B)^3 = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II-86})$$

Le terme du potentiel d'échange prend la forme suivante :

$$V_x(r_s) = \varepsilon_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \cdot \frac{d\varepsilon_x(r_s)}{dr} = \frac{4}{3} \varepsilon_X(r_s) \quad (\text{II-87})$$

L'énergie de corrélation de Hedin-Lunqvist est exprimée comme suit :

$$\varepsilon_c(r_s) = \frac{-ce^2}{2} \left[(1 + X^3) \log\left(1 + \frac{1}{X}\right) + \frac{X}{2} - X^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{II-88})$$

A = 21

$$C = 0.045 \text{ et } X = \frac{r_s}{A}$$

Le potentiel de corrélation est donné par :

$$V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s} = \frac{ce^2}{2 \log(1 + \frac{1}{X})} \quad (\text{II-89})$$

II.7.4. La généralité de L'approximation LDA (LSDA)

-Introduction du spin (La LSDA)

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA. L'introduction du spin consiste à prendre en compte deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice densité.

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie naturellement à la LSDA ou S désigné le spin électronique,

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté Supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA : Local Spin Density Approximation) où l'énergie d'échange – corrélation E_{xc} ; devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas [15, 16].

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LSDA}[S \uparrow, S \downarrow] = \int E_{xc}^{hom}(S \uparrow, S \downarrow) \rho(\vec{r}) d^3r \quad (\text{II-90})$$

E_{xc}^{hom} : est l'énergie d'échange -corrélation par particule d'un gaz d'électron homogène.

L'équation d'onde est réécrite pour les deux canaux de spins :

$$-\nabla_+^2 v_{eff} \uparrow(\vec{r}) = E_i \uparrow \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-91})$$

$$-\nabla_+^2 v_{eff} \downarrow(\vec{r}) = E_i \downarrow \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-92})$$

Dans S ($\downarrow\uparrow$) le potentiel effectif ne montre pas une dépendance en spin pour ses composantes de potentiel extérieur et l'interaction électronique, mais uniquement pour la contribution de L'échange-corrélation, on écrit $v(\uparrow, \downarrow)_{eff}(\vec{r})$

$$v_{eff} \uparrow (\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\partial E_{xc}(\uparrow, \downarrow)}{\partial \rho \uparrow(r)} \quad (\text{II-93})$$

$$v_{eff} \downarrow (\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\partial E_{xc}(\uparrow, \downarrow)}{\partial \rho \downarrow(r)} \quad (\text{II-94})$$

On a vu tout le long de cette section que dans son expression DFT est exact mais le potentiel effectif comprend le terme V_{xc} qui est loin d'être comme :

- Le terme d'échange peut être exactement car il découle du principe d'exclusion de Pauli.
- La corrélation ne peut être déterminée que par la paramétrisation de résultat de calcul de type dynamique moléculaire.
- L'énergie d'échange par particule $E_x[\rho \uparrow, \rho \downarrow]$ conduit à l'exprimer pour un gaz d'électron non spin polaire [5]:

$$E_x = -3 \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \cdot [\sum \rho^{4/3} \uparrow, \rho^{4/3} \downarrow] \quad (\text{II-95})$$

Où la densité globale c est la somme des densités de deux populations de spin $\rho \uparrow + \rho \downarrow$

$$E_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = E_x(\rho \uparrow, \rho \downarrow) + E_c(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \quad (\text{II-96})$$

II.7. 5. L'approximation LDA+U

-Introduction

Le modèle d'Hubbard est un modèle appliqué en théorie de la matière condensée. Il décrit des fermions (généralement des électrons) sur un réseau (en général les atomes qui forment un solide), qui interagissent uniquement lorsqu'ils se trouvent sur le même site (c'est-à-dire sur le même atome). Ce modèle a été introduit en 1963 à peu près simultanément par John Hubbard,

La LDA a prouvé son efficacité pour les systèmes peu corrélés. Néanmoins les matériaux fortement corrélés sont des exemples où la LDA est incapable de décrire l'état fondamental. En dépit de ses nombreux succès, la L(S)DA /GGA rencontre des problèmes pour traiter les matériaux fortement corrélés. La LSDA ne rend pas compte des effets de corrélation existant dans les couches d (métaux de transition) et f (terres rares) partiellement remplies [17]. Les corrélations électroniques sont fortes lorsque les répulsions électron-électron intrasites U sont beaucoup plus importantes que les énergies associées au recouvrement des orbitales appartenant à des atomes différents. Ces dernières sont

caractérisées dans un solide par la largeur de bande W . Le problème de la LDA est que, bien qu'elle puisse reproduire la première règle de Hund (multiplicité de spin S maximale) liée à la polarisation en spin, elle ne peut pas vérifier la seconde règle de Hund qui définit la configuration électronique la plus stable pour un moment angulaire total L maximal. Les corrélations électroniques à l'origine de la seconde règle de Hund sont responsables de la polarisation orbitale et de la formation de moments locaux. C'est précisément en raison de cette incapacité à reproduire la polarisation des orbitales, que la LDA ne peut décrire les systèmes fortement corrélés tels que les isolants de Mott [18]

Par exemple, pour les oxydes de métaux de transition dans la phase antiferromagnétique, le calcul conduit à des comportements métalliques dans le cas de FeO et le CoO alors que ce sont des isolants à grandes bandes interdites [18]. Comme LSDA est fondée sur la théorie du gaz homogène à électrons, il semble logique d'attribuer le désaccord à la corrélation électronique, mal présentée en LSDA. Cette anomalie apparaît souvent pour les systèmes comportant des électrons d ou f en couches ouvertes. Pour réduire le désaccord survenant lors de l'application pratique de la théorie Kohn-Sham, de nombreuses améliorations ont été proposées. Dans ce mémoire nous discuterons la méthode LDA+ U qui a été utilisée avec succès pour décrire la structure électronique d'un certain nombre d'isolants magnétiques.

-Définition de la fonctionnelle LSDA+ U

Les systèmes fortement corrélés sont généralement décrit par des modèles du type Hubbard ou Anderson. L'idée à la base de ces modèles est que les électrons d ou f , fortement corrélés (Descriptibles dans une base de liaisons fortes), sont sujets à des interactions intra-sites quasi-atomiques. L'interaction électron-électron est décrite par le paramètre d'Hubbard U défini par [19] :

$$U = E[d^{n+1}] + E[d^{n-1}] - 2E[d^n] \quad (\text{II-97})$$

C'est à dire l'énergie de Coulomb nécessaire pour placer deux électrons d sur le même site. En toute rigueur, cette énergie de Coulomb dépend également de l'occupation des autres orbitales délocalisées (s , p) qui normalisent l'interaction de Coulomb.

Dans la méthode LDA+ U pour les oxydes de métaux de transition et les ions de terres rares, nous divisons les électrons en deux sous-systèmes les électrons d localisés pour lesquels l'interaction de Coulomb d - d est prise en compte via un terme de Hubbard, et les électrons (s ,

p) délocalisés décrit par un potentiel à un électron indépendant de l'orbitale (LDA). Il s'agit donc de modifier la partie de l'énergie LDA qui est responsable de l'interaction entre les électrons localisés en se basant sur un Hamiltonien modèle de type Hubbard. On introduit donc une correction pour les états localisés et la fonctionnelle de l'énergie devient.

$$E[n, n_i] = E^{\text{LDA}}[n] + \Delta E_{\text{cor}}[n_i] \quad (\text{II.98})$$

Où n est la densité de charge totale et n_i l'ensemble des occupations des orbitales des états localisés. ΔE correction, est de la forme.

$$\Delta E_{\text{cor}}[n_i] = -E_{\text{dd}}^{\text{LDA}}[n_d] + E^{\text{H}}[n_i] \quad (\text{II.99})$$

Où $E_{\text{dd}}^{\text{LDA}}$ est l'interaction électron-électron pour les états localisés en LDA et qui ne dépend que du nombre total d'électrons $n_d = \sum_i n_i$. Cette dépendance n'est évidemment pas satisfaisante si l'on veut respecter les règles de Hund. Ce terme est donc soustrait à l'énergie totale LDA et d'un autre côté nous ajoutons une expression de Hartree pour l'interaction d - d avec un paramètre de Coulomb U . Dans un souci de compréhension nous omettons pour l'instant l'interaction d'échange et la non-sphéricité des termes d'interaction. L'énergie d'interaction de Hartree entre les orbitales d est fonction de l'occupation particulière de chacune des orbitales.

$$E^{\text{H}}[n_i] = \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (\text{II.100})$$

En revanche l'énergie de Hartree prise en compte en LDA, ne dépend pas de l'occupation particulière de chaque orbitale, mais de l'occupation totale des orbital $n_d = \sum_i n_i$

$$E_{\text{dd}}^{\text{LDA}} = \frac{U}{2} n_d (n_d - 1) \quad (\text{II.101})$$

La correction $\Delta E_{\text{cor}}[n_i]$ à apporter à la LDA s'écrit donc sous la forme suivante :

$$\Delta E_{\text{cor}}[n_i] = -\frac{U}{2} n_d (n_d - 1) + \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (\text{II.102})$$

Il en résulte la fonctionnelle suivante :

$$E^{\text{LDA}+U} = E^{\text{LDA}} - \frac{U}{2} n_d (n_d - 1) + \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (\text{II.103})$$

L'énergie par orbite est donnée par :

$$\varepsilon_i = \frac{\partial E}{\partial n_i} = \varepsilon^{\text{LDA}} + U\left(\frac{1}{2} - n_i\right) \quad (\text{II.104})$$

Cette simple formule déplace l'énergie orbitale de LDA par $-\frac{U}{2}$ pour les orbitales occupées et $\frac{U}{2}$ pour les orbitales inoccupées. On peut trouver une formule similaire pour le potentiel orbitale ($V_i(\mathbf{r}) = \frac{\delta E}{\delta n_i(\mathbf{r})}$ où la variation est par rapport à la densité de charge orbitale $n_i(\mathbf{r})$) :

$$V_i(\mathbf{r}) = V^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) + U\left(\frac{1}{2} - n_i\right) \quad (\text{II.105})$$

Le potentiel orbital dans LDA+U donne les bandes supérieures et inférieures avec une énergie de séparation entre elles égales au paramètre de coulomb U ; on peut donc expliquer qualitativement les isolants de Mott-Hubbard. Pour effectuer un calcul correct, on doit définir d'une manière plus générale un ensemble des orbitales de base et tenir compte correctement des interactions directes et d'échange coulombiennes à l'intérieur de la couche d ou f (partiellement remplie).

Le procédé consiste à éliminer la contribution d'énergie moyenne de ces électrons, calculés en LSDA de l'énergie totale E^{LSDA} et d'ajouter une correction orbitale qui dépend du spin. Alors, l'énergie dans la méthode de LSDA+U est donnée par :

$$E_{\text{LSDA+U}} = E_{\text{LSDA}} - E_{\text{DC}} - E_{\text{U}} \quad (\text{II.106})$$

Où E_{LSDA} est la fonctionnelle de l'énergie totale LSDA, E_{DC} est la partie de l'énergie de corrélation déjà prise en compte dans la LSDA que l'on doit retrancher pour ne pas compter 2 fois la corrélation (double counting term) et E_{U} la correction de l'énergie de corrélation de type coulombienne [17].

Dans laquelle les corrélations pour les électrons des états localisés étaient prises en compte de manière explicite. Dans cette nouvelle expression de la fonctionnelle énergie totale, les effets d'échange, de non-sphéricité des orbitales d, ainsi que l'invariance du système par rapport au système d'axes choisi sont inclus. Cependant le problème de cette correction est la détermination des valeurs de U de l'interaction électron -électron intra-site et de l'interaction d'échange J à utiliser dans notre calcul. La valeur de U généralement utilisée est obtenue à partir de calculs annexes dits "calculs LSDA contraints" [20] ou on peut l'extraire à partir des résultats expérimentaux.

- Les paramètres de coulomb et d'échange

Les paramètres U et J sont respectivement définis par les valeurs moyennes des intégrales de coulomb et d'échange, qui sont reliées aux intégrales de Slater [21] par les propriétés des coefficients de Clebsch-Gordon :

$$U = \frac{1}{(2l+1)^2} \sum_{m,m'} \langle X_m^t, X_{m'}^t | V^{ee} | X_m^t, X_{m'}^t \rangle = F^0 \quad (\text{II.107})$$

$$J = \frac{1}{2l(2l+1)} \sum_{m \neq m'} \langle X_m^t, X_{m'}^t | V^{ee} | X_m^t, X_{m'}^t \rangle = \frac{F^2 + F^4}{14} \quad (\text{II.108})$$

Ces paramètres sont donnés pour chaque type d'électron par l'expression suivante U est le paramètre Hubbard et J est paramètre d'échange J . Comme nous l'avons dit auparavant, en pratique les paramètres U et J peuvent être pris comme paramètres ajustables. Ces paramètres sont donnés pour chaque type d'électron par l'expression suivante :

$$\text{Electrons } d : U = F_0, J = (F_2 + F_4) / 14, \text{ et } F_4 / F_2 \sim 0,625 \quad (\text{II.109})$$

$$\text{Electrons } f : J = (286F_2 + 195F_4 + 250F_6) / 6435 \text{ et } F_6 / F_2 = 0.448 \quad (\text{II.110})$$

II.8. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans la LDA, on emploie la connaissance de la densité au point r , alors que dans un système réel la densité est spatialement, inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de $\rho(r)$: La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie -d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité. La GGA (Generalised Gradient Approximation) [22] permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. De telles fonctionnelles ont la forme générale donné par l'équation :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int dr f_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(r)] \quad (\text{II.111})$$

Où f_{xc}^{GGA} dépend en particulier de la GGA utilisée

II.8.1. L'approximation EV-GGA

Il est bien connu que la LDA et la GGA sous-estiment les gaps d'énergie. Ceci est principalement dû au fait qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment

flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange-corrélation. Engel et Vosko, en considérant ce déficit ont construit une nouvelle forme de la fonctionnelle de la GGA qui a été désignée pour donner un meilleur potentiel d'échange et de corrélation. Cette approche, qui s'appelle EV_GGA [23], fournit un meilleur gap et quelques autres propriétés qui dépendent principalement de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. Par contre, dans cette méthode, les quantités qui dépendent d'une description exacte de l'énergie d'échange E_x telle que le volume d'équilibre et le module de compressibilité (Bulk modulus) sont en désaccord avec l'expérience.

II.8.2. Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [24], a été récemment publiée par Tran et Blaha [25]. Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code ab initio Wien2k.

Tran et Blaha [26] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [24] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-à-d. Le potentiel effectif optimisé (PEO) « the optimized effective potential (OEP) ». Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha [25] ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides (Heyd [27] ; Paier [28] ; Paier [29]) et la méthode GW (Aulbur [30] Faleev [31] ; Shishkin [32]).

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [26] a la forme suivante :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II.112})$$

Où $\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{n_e} |\psi_{i,\sigma}(r)|^2$ est la densité des électrons,

$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_e} \nabla \psi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \psi_{i,\sigma}(r)$ est la densité de l'énergie cinétique,

$V_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [33] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange.

$$V_{x,\sigma}^{BR}(r) = \left(-\frac{1}{b_\sigma(r)} (1 - e^{-x_\sigma(r)}) - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right) \quad (\text{II.113})$$

Le terme x_σ dans l'équation (II.113) a été déterminé à partir de $\rho_\sigma(r)$, $\nabla\rho_\sigma(r)$, $\nabla^2\rho_\sigma(r)$ et $t_\sigma(r)$, tandis que le terme $b_\sigma(r)$ a été calculé en utilisant la relation suivante:

$$b_\sigma(r) = \left[\frac{X_\sigma^3(r) e^{-x_\sigma(r)}}{8\pi\rho_\sigma(r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.114})$$

L'indice σ est la notation de spin.

Dans l'équation (II. 112), c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')}$ [25].

$$c = \alpha + \beta \left(\left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.115})$$

α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha = -0.012$ (sans dimension) et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{-1/2}$) et V_{cell} est le volume de la maille unitaire.

L'équation (II.112) a été choisie de manière à rétablir le potentiel d'échange de la LDA quelle que soit la valeur de c pour une densité d'électrons constante.

$$V_x^{LDA}[\rho(r)] = -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} (2\rho_\sigma(r))^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.116})$$

En plus, le potentiel Becke-Roussel $V_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est pris égal au potentiel de Slater $U_{x,\sigma}^{Slater}(r)$ qui représente la moyenne du potentiel de Hartree-Fock [9] $V_{x,\sigma}^{BR}(r) \approx V_{x,\sigma}^{Slater}(r)$. Il en résulte que le potentiel Becke-Roussel se réduit à 3/2 du potentiel V_x^{LDA} , et le second terme de l'équation (II.112) (sans (3c-2)) se réduit en $-\frac{1}{2} V_x^{LDA}$ puisque $t_\sigma = \left(\frac{3}{20}\right) ((3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \times (2\rho_\sigma)^{\frac{5}{3}}$ pour une densité constante.

Pour $c = 1$, le potentiel BJ original est reproduit. En variant c pour un matériau donné, il a été constaté [25] que pour plusieurs solides, l'énergie de gap augmente d'une façon monotone par rapport à c . Spécifiquement, pour les solides ayant des petits gaps, c_{opt} (la valeur de c qui mène à un accord parfait par rapport à l'expérience) s'étend de 1.1 à 1.3 alors que pour les solides d'un gap plus large, c_{opt} est plus grand (sa valeur varie de 1.4 à 1.7).

En s'inspirant du principe des fonctionnelles hybrides écrantées (Screened Hybrid Functional, HSE) [34], Tran et Blaha [25] ont utilisé l'équation (II.112) pour ajuster la valeur de c par rapport à la valeur de c_{opt} . Donc, l'équation (II.112) est considérée comme étant une sorte du potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange « exacte » est donnée par c .

II.9 Méthode de calcul

II.9.1 Introduction

En 1937, Slater [35] a développé la méthode des ondes planes augmentées (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson [36], cette méthode devienne la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin-tin. Selon cette approximation, le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques du rayon r_s [$U(\vec{r}) = U(|\vec{r}|)$], et assumé constant à l'extérieur [$U(r) = U_0$]. Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que U_0 soit nulle [$U_0 = 0$]. Donc, le potentiel s'écrit sous la forme :

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_0 \\ 0 & \text{ur } r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.117})$$

Avec : $r = |\vec{r}|$

Avant d'entamer cette nouvelle méthode, on commence tout d'abord par décrire la méthode (APW) et les motivations derrière le développement de la méthode (FP-LAPW).

II.9.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater considère que l'espace est divisé en deux types de régions : région de cœur et région interstitielle, La région près du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon r_0 et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\varnothing(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II.118})$$

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_G : Coefficients de développement.

$U_l(r)$: La solution régulière de l'équation suivante [37]:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II. 119})$$

Où E_l : paramètre d'énergie.

$V(r)$: Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

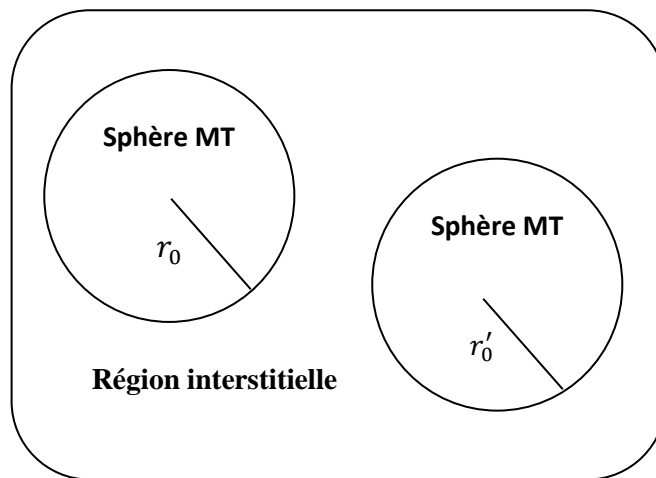


Figure (II.2): Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle [38].

Les fonctions radiales définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [35]. Comme le montre l'équation suivante :

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II.120})$$

U_1, U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 respectivement.

Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que E_l est égale à la valeur propre E .

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 [35].

Pour assurer la continuité de la fonction $\varnothing(\vec{r})$ 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. Ainsi, après quelques calculs algébriques [37], nous trouvons que:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(r_l)} \sum_G C_G j_l(|K + G|r_l) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.121})$$

j_l : La fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et r_l est son rayon, Ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et les paramètres d'énergie E_l sont des coefficients variationnels dans la méthode (APW). Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales.

Pour l'énergie E_l , Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l est égale à la bande d'énergie indiquée par G . ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction $U_l(r)$ qui apparaît dans l'équation (II.118) est dépendante de E_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [36], ainsi que celui de Koelling et Abrman [39]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\varnothing(\vec{r})$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivés $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie.

II.9.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère du Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales dans les sphères.

II.9.3.1. Les bases de la FP-LAPW

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivés $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.

Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante [37]:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II-122})$$

La fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\varnothing(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > r_0 \\ \sum_{lm} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II-123})$$

Où A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction U_l .

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction \dot{U}_l .

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit [38]:

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II-124})$$

avec : $O((E - E_l)^2)$ dénote l'erreur quadratique commise.

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre $O(E - E_l)^4$ [37]. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul E_l . Dans le cas de l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique en deux parties.

II.9.4. Les rôles des énergies de linéarisation E_l

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et dans les bandes d'énergie de l'ordre de $O(E - E_l)^4$, ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre E_l près du central de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui

donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres.

La raison de cet échec est décrite dans la présence et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments en particulier : métal alcalin, les terres rares, récemment les métaux de transitions et les actinides.

Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même l . Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de E_l . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes. Ces dernières sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère l de l'état de cœur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égal à l'énergie de l'état du cœur.

II.9.5. Construction des fonctions radiales

Dans la méthode (FP-LAPW) les fonctions de base $U_l(r)$ sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition qu'elles soient ainsi que leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ continuées à la limite de cette sphère, et des ondes planes dans la région interstitielle.

Ainsi, la construction des fonctions de base consiste à déterminer :

1. les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$.
2. les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfirent aux conditions aux limites.

La condition aux limites permet de déterminer les moments angulaires de coupure l_{max} de la représentation des sphères dans les termes du coefficient des ondes planes G_{max} .

II.9.5.1. Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales U_l sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-125})$$

Où $V(r)$: est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT. La dérivée par rapport à l'énergie \dot{U}_l d'après [37] est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II-126})$$

La normalisation de $U_l(r)$ et de \dot{U}_l d'après [37] est donné :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (\text{II-127})$$

Avec le choix de la norme $\|U'_l\|$ permet l'indication de rang pour lequel la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson [36].

$$\|U'_l\| \cdot |E_l - E| \leq 1 \quad (\text{II-128})$$

Où E_l : est le paramètre d'énergie et E l'énergie des bandes. Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

1. On divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.
2. On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).
3. On réduit la taille de la sphère. Donc, on réduit la norme de la dérivée.

Dans la suite, on va exposer les deux premières méthodes, la troisième option a été appliquée par Goedecker [40].

II.9.6. Résolution de l'équation de Poisson

Dans l'équation de Kohn et Sham, le potentiel utilisé contient le potentiel d'échange-corrélation et le potentiel de Coulomb (une somme du potentiel de Hartree et le potentiel nucléaire).

À l'aide de l'équation de Poisson. On peut déterminer le potentiel coulombien. On a :

$$\nabla^2 V_c(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad (\text{II-129})$$

On peut résoudre cette équation dans le réseau réciproque. Pour faire cela Hamann [41] et Weinert [42] ont proposé une méthode de résolution dite "pseudo-charge", elle est essentiellement basée sur les deux observations suivantes.

1. La densité de charge est continuée et varie lentement dans les régions interstitielles. Par contre, elle varie rapidement dans la région de cœur.
2. Le potentiel coulombien dans la région interstitielle ne dépend pas seulement des charges dans cette région, mais aussi, des charges dans la région de cœur.

La densité de charge est décrite par une série de Fourier dans la région interstitielle comme suit :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_G \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{II-130})$$

Le développement de la fonction de Bessel Je permet de calculer les ondes planes

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(\vec{G}\vec{r}) d\vec{r} = \begin{cases} R^{l+3} \frac{J_l(\vec{G}\vec{r})}{Gr} G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} G = 0 \end{cases} \quad (\text{II-131})$$

Alors

$$e^{i\vec{G}\vec{r}} e = 4\pi e^{i\vec{G}\vec{r}_\alpha} \sum_{lm} i^l J_l(|\vec{G}||\vec{r} - \vec{r}_\alpha|) Y_{lm}^*(\vec{G}) Y_{lm}(\vec{r} - \vec{r}_\alpha) \quad (\text{II-132})$$

Où r : est la coordonnée radiale.

r_α : est la position de la sphère α .

Le potentiel coulombien devient :

$$V_c(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \quad (\text{II-133})$$

En intégrant l'équation (II.26), on trouve :

$$V_{PW} e = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_V V_V^{PW}(r) K_V(r) \quad (\text{II-134})$$

Où : V_{PW} , Le potentiel interstitiel.

Soit :

$$V_{PW}(r) = \sum_m C_{lm} Y_{lm}(r) \quad (\text{II-135})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_V(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right] + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^x dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_x^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{R^x} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{II-136})$$

Où : $\rho_v(r)$, sont les parties radiales de la densité de charge.

II.9.7. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)

L'énergie de linéarisation E_l est d'une grande importance dans la méthode (FP-LAPW). Puisque, au voisinage de E_l , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable.

Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'un des deux moyens : l'usage de fenêtres d'énergies multiples, ou le développement en orbitales locales.

II.9.7.1. Les fenêtres d'énergies multiples

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [36]. Cette procédure de traitement est illustrée dans (la Figure II.3).

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode FP-LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions $U_l(\vec{r})$ et $\dot{U}_l(\vec{r})$ sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

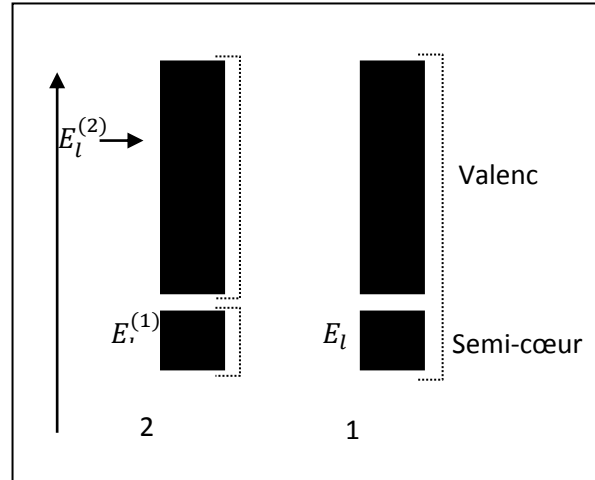


Figure II.3: Les fenêtres d'énergies multiples

II.9.7.2. Développement en orbital local :

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda [43], Pertu [44], smrka [45], Evans [46] et Singh [47] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. La fonction propre à la forme suivante :

$$\varnothing_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (\text{II-137})$$

Où C_{lm} : sont ses coefficients possédant la même nature de coefficients A_{lm} et B_{lm} .

II.9.8. Traitement des effets de spin-orbite

Dans l'étude non relativiste Le terme spin-orbit est important pour le calcul de la structure de bandes et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou des substances magnétiques.

On peut calculer les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère, comme suit [4]:

$$\langle \varphi_G^\sigma | H^{SO} | \varphi_{G'}^{\sigma'} \rangle = \sum_{lm l' m'} [A_{lm}^*(G) A_{l' m'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l' m'}^{\sigma'} \rangle] \quad (\text{II.138})$$

$$\begin{aligned}
& + B_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle + A_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \\
& + B_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle
\end{aligned}$$

Avec

$$\langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi\sigma_{ll'} \left(\chi_{\sigma'}^+ Y_{ml}^* \sigma \cdot LY_{l'm'} \chi_{\sigma'} \int dr P_l P_{l'} \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right) \quad (\text{II-139})$$

Où P_l est la partie la plus importante de la fonction radiale U_l et V la partie sphérique du potentiel.

Références

- [1] C. Kittel, Introduction à la physique du solide. 5^e édition Dunod.
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [3] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930) ; 62, 795 (1930).
- [5] C. Chauvin, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (2005).
- [6] J. C. Slater, Phys. Rev., 81,385(1951).
- [7] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos.Soc. 23, 542 (1927).
- [8] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [10] B. S Aicha, Thèse de Fin d'études, Université de Bordj Bou-Arredj (2010).
- [11] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965)
- [12] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [13] J. P. Perdew, A. Zunger. Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [14] L. Hedin and B.I. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [15] A. E. Carisson, A. Zunger and D. M. Wood Phys. Rev. B 32 1386 (1985).
- [16] R. Bacewicz and T. F Cizek, Appl. Phys. Lett. 52 1150 (1988).
- [17] C. Thomas, Thèse de doctorat de l'Université de Provence (2008)
- [18] Ann. Phys. Fr., Vol. 21, N°3, pp. 267-36(1996).
- [19] L. Vaugier, H. Jiang, S. Biermann, Phys. Rev B, vol. 86. 165105, (2012).
- [20] M. Shishkin, M. Marsman, et G. Kresse, Phys. Rev. Lett. vol. 99, 246403, (2007)
- [21] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, and G. A. Sawatzky, Phys.Rev. B 42, 5459 (1990).

-
- [22] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996).
- [23] E. Engel, S. H Vosko, Phys. Rev. B47, 20 (1993).
- [24] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. **124**,221101, (2006).
- [25] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. **102**, 226401, (2009).
- [26] F. Tran, P. Blaha and K. Schwars, J. Phy. Condens. Matter. **19**,196208, (2007).
- [27] J. Heyd, J.E. Peralta, G. E. Scuseriaand R. L. Martin, J. Chem. Phys. **123**, 174101, (2005).
- [28] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber and J. G. Angyan, J. Chem. Phys. **124**, 154709, (2006).
- [29] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber and J. G. Angyan, J. Chem. Phys. **125**, 249901, (2006).
- [30] W. G. Aulbur, M. Städele and A. Görling, Phys. Rev. B **62**,7121, (2000).
- [31] S.V. Faleev, M. V. Schilfgaard and T. Kotani, phys. Rev. Lett.**93**, 126406, (2004).
- [32] M. Shishkin and G. Kresse, Phys. Rev. B **75**,235102, (2007).
- [33] A. D. Becke and M. R. Roussel, Phys. Rev. A **39**, 3761, (1989)
- [34] A.V. Krukau, G. E. Scuseria, J. P. Perdew and A. Savin, J. Chem. Phys, **129** ,124103, (2008).
- [35] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [36] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [37] M. B. Kanoun, thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic andElectronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN: Mn and GaN: Mn systems, univesité de Tlemcen. (2004).
- [38] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L)APW methods: a step-by-step introduction (Institut voor Kern-en Stralingsfysica, K. ULeuven, Belgium),2002, ISBN 90-807215-1-4(2002).
- [39] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).

- [40] S. Goedecker, Phys. Rev. B 47, 9881 (1993).
- [41] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).
- [42] M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).
- [43] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979)
- [44] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35, 62 (1985).
- [45] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [46] G.R. Evans, M.I. Drby, J. Phys. F 14, 1671(1987).
- [47] D.J. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).

Chapitre III

Résultats et discussions

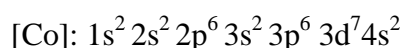
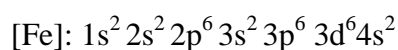
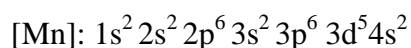
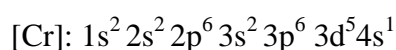
III.1. Introduction

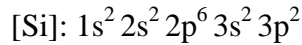
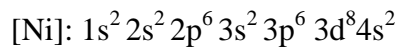
Un intérêt tout à fait particulier a depuis longtemps déjà été porté aux alliages d'Heusler qui sont, rappelons-le, à la base de nombreuses applications en spintronique. De ce fait, leurs rôles dans les futures industries ne cesseront de prendre de plus en plus d'importance. Dans le cadre de la DFT, les méthodes de type *ab initio* autorisent la prédiction des propriétés physico-chimiques des matériaux solides dans les conditions de haute pression. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et de prédire de nouveaux effets pour concevoir de nouveaux matériaux.

Une classe intéressante d'alliages Heusler a reçu une attention considérable dans les études théoriques, c'est celle des alliages à base de Fer (Fe). Les alliages d'Heusler à base de Fe_2 ouvrent de nouvelles voies pour la découverte accélérée des matériaux et son utilisation dans le domaine spintronique [1] et supraconductivité [2]. Ils ont un moment magnétique élevé et une polarisation de spin théorique élevée (100%). Il est démontré que la demi-métallicité et le magnétisme de ces alliages dépendent fortement de la position des atomes et de leurs ordres dans la structure. Les alliages d'Heusler peuvent donc constituer le meilleur choix [3].

Dans ce chapitre, on s'intéresse aux composés ternaires et leurs alliages quaternaires dits les alliages d'Heusler (Full Heusler) formés à base de Fer, le composé Fe_2NiSi est dopé au chrom (Cr), manganèse (Mn) et cobalt (Co) respectivement. Ces alliages sont sous la forme de $Fe_2Y_xNi_{1-x}Si$ ($Y = Cr, Mn, Co$) avec ($0 \leq x \leq 1$). L'objectif de cette étude est la contribution à la détermination des propriétés structurales (paramètre du réseau, module de compressibilité et sa dérivée), les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totales et partielles) pour ces composés, les propriétés optiques telles que (la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, le spectre de réflectivité) et enfin les propriétés thermodynamiques, dans les deux types de structures, la phase $L2_1$ de type- Cu_2MnAl et la phase X_A de type- Hg_2CuTi . À cet effet, nous avons utilisé une méthode *ab-initio* dite des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité.

La configuration électronique de chaque élément est :





III.2. Détails de calcul par le code Wien2K

Les calculs de la structure électronique ont été effectués dans le cadre de l'approche par les ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k [4]. Dans de tels calculs DFT, l'énergie d'échange et de corrélation d'électrons est traitée selon les méthodes largement répandues (LSDA) [5] et (GGA) [6]. Bien que ces fonctions DFT standard fournissent généralement de bonnes prédictions, elles ne permettent pas d'obtenir un état fondamental isolant correct, des densités de charge précises et une occupation orbitale correcte, lorsqu'elles sont appliquées à des systèmes d'électrons fortement corrélés. Pour corriger les limitations, la méthode dite DFT + Hubbard (DFT + U) est développée. La méthode DFT + U fournit un moyen de surmonter ces erreurs grâce à l'utilisation d'un potentiel paramétré qui utilise un traitement exact des interactions d'échange. Afin d'étudier la corrélation sur un site au niveau des métaux de transition $3d$, la méthode LSDA + U [7,8] a été utilisée. Dans le schéma LSDA + U, le paramètre effectif de Coulomb $U_{\text{eff}} = U - J$ doit être utilisé lorsque les paramètres qui entrent dans ce potentiel correspondent aux interactions intra-atomiques moyennement atomiques de Coulomb (U) et d'échange (J). En particulier, les valeurs de U_{eff} [9-11] ont été définies dans le Tableau III.1 indépendamment de l'élément Si.

Pour nos résultats concernant les propriétés électroniques nous avons utilisé en plus des approximations précédentes, les approximations suivantes :

- L'approximation d'Engel-Vosko (*EV-GGA*) [12].
- L'approximation *mBJ* (modified Becke-Johnson) [13].

Ces deux approximations ont été également utilisées pour surmonter le problème de la sous-estimation de l'énergie de gap obtenue par les méthodes standards de la DFT (LSDA et GGA).

Dans la méthode FP-LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions :

- ✓ Les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de rayon $R_{\text{M.T.}}$.
- ✓ La région interstitielle (la région qui reste).

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaison harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cutoff (rayon de coupure)

$l_{\max}=10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un cutoff (rayon de coupure) $R_{M.T}^{\min} * K_{\max} = 9$ (où $R_{M.T}^{\min}$ est le plus petit rayon de la sphère MT, K_{\max} est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes).

La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants :

- Les rayons de Muffin-tin ($R_{M.T}$), donnés en unités atomiques (u.a).
- Les valeurs de ($R_{M.T}$) que nous avons utilisé pour Cr, Mn, Fe, Co, Ni et Si représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères :
 1. Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).
 2. Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).
- Les rayons muffin-tin étaient des unités atomiques de 2.1, 2.1, 2.1, 2.1 et 1.9 (u.a) pour Fe, Cr, Mn, Co, Ni et Si respectivement. Les intégrations de la zone de Brillouin (ZB) dans les cycles d'auto-consistance ont été réalisées par une méthode tétraédrique [14], utilisant 104 K points dans la zone Brillouin irréductible (IBZ) pour Fe_2YSi (Y=Ni, Cr, Mn, Co), 84 K points pour $Fe_2Y_{0.25}Ni_{0.75}Si$ et $Fe_2Y_{0.75}Ni_{0.25}Si$ (Y=Cr, Mn, Co) et pour les alliages $Fe_2Y_{0.5}Ni_{0.5}Si$ (Y=Cr, Mn, Co), nous avons utilisé 196 K pour le type-Cu₂MnAl et 343 K pour le type-Hg₂CuTi. Lorsque la différence de charge était inférieure à 10^{-3} , la convergence était réalisée.
- Le paramètre de coupure $R_{M.T}^{\min} * K_{\max} = 9$, $R_{M.T}^{\min}$ est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{\max} est la norme du plus grand vecteur d'onde.
- G_{\max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges (G_{\max} a été choisi=12).

Dans cette étude, les états Si [$3s^23p^2$], Cr [$3d^54s^1$], Mn [$3d^54s^2$], Fe [$3d^64s^2$], Co [$3d^74s^2$] et Ni [$3d^84s^2$], sont traités comme des états de valence, et le reste sont considérés comme des états de cœur.

Tableau (III.1) : Les valeurs du paramètre Hubbard U_{eff} utilisés dans les calculs pour les composés ternaires et leurs alliages quaternaires $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0,0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans les deux types de phases (Cu_2MnAl et Hg_2CuTi).

A, B et C représentent les positions atomiques.

Hubbard	Structure	
	Type - Cu_2MnAl	Type- Hg_2CuTi
$U_{\text{eff}}(\text{Fe})$	Fe (A,C)= 0.132 [9,10]	Fe (A)= 0.132 [9,10] Fe (B)= 0.171 [9,11]
$U_{\text{eff}} \text{ Y (Cr, Mn, Co)}$	Mn (B)= 0.13 [9,10] Cr (B)= 0.16 [9,10] Co (B)= 0.14 [9,10]	Mn (C)= 0.13 [9,10] Cr (C)= 0.16 [9,10] Co (C)= 0.14 [9,10]
$U_{\text{eff}}(\text{Ni})$	Ni (B)= 0.21 (Notre travail) Ni= 0.20 [11]	Ni(C)= 0.21 (Notre travail)

III. 3. La structure cristalline des alliages d'Heusler et les sites préférés

Les alliages d'Heusler sont des intermétalliques magnétiques avec une structure cristalline cubique à face centrée, et une composition de XYZ avec stoechiométrie 1 : 1 : 1 (Half-Heusler) ou X_2YZ (full-Heusler) avec stoechiométrie 2 : 1 : 1, où X et Y sont les métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V [15]. Ces alliages avec X_2YZ cristallisent dans la structure cubique L_{21} . Une analyse attentive et un contrôle précis de l'ordre des atomes dans ce type d'alliage sont nécessaires car, selon les études théoriques, le désordre anti-site détruit la forte polarisation du spin [16]. Lorsque la valence de X est plus grande que Y, la séquence atomique est X-Y-X-Z et c'est la structure L_{21} bien connue avec le prototype Cu_2MnAl [17]. Lorsque la valence des éléments Y est la plus grande, les composés cristallisent dans la structure dite X_A , où la séquence des atomes est X-X-Y-Z et le prototype est Hg_2CuTi [18]. Comme les deux types de structures ont la symétrie cubique à face centrée, leur identification est difficile à déterminer, et la structure atomique doit être analysée avec soin.

Il est bien connu que le moment magnétique et l'énergie sont différents lorsque les mêmes atomes occupent des sites différents dans les alliages d'Heusler. Lorsque nous substituons les atomes de métaux de transition pour Fe dans Fe_3Si , ils ont deux sites préférés A et C pour la structure Hg_2CuTi et le site B pour le type Cu_2MnAl [19, 20]. On remarque que les atomes avec un orbital 3d préfèrent le site B si le nombre d'électrons est inférieur à ceux des atomes occupant A et C tels que Mn alors que les atomes avec plus d'électrons dans l'orbital 3d préfèrent les sites C.

Les alliages Heusler X_2YZ se cristallisent en deux types de structures, dans la structure $L2_1$ de type Cu_2MnAl , et dans la structure X_A de type Hg_2CuTi [21, 22]. Dans la structure $L2_1$ de type- Cu_2MnAl , les atomes X occupent les sites A (0, 0, 0) et C (1/2, 1/2, 1/2), l'atome Y entre au site B (1/4, 1/4, 1/4) et Z occupe le site D (3/4, 3/4, 3/4) dans les coordonnées de Wyckoff. Pour le type Hg_2CuTi , les sites de structure A et B sont occupés par des atomes X, les sites C et D sont occupés par des atomes Y et Z, respectivement. Contrairement à la structure d'Heusler normale ($L2_1$), où tous les atomes X remplissent les trous tétraédriques, dans la structure d'Heusler inverse (X_A), les atomes X et Y forment un réseau de rock-salt pour réaliser une coordination octaédrique [23].

Dans la présente étude, les deux types de structures ont été pris en considération pour enquêter les diverses propriétés.

D'après des études antérieures, dans les composés d'Heusler à base de Fer, Fe_2YSi ($Y = Cr, Mn$) [24], les atomes Fe préfèrent occuper les sites (A, C), les atomes Cr et Mn occupent les sites B, et le site D correspond aux éléments du groupe III, IV ou V du tableau périodique (dans notre cas Si). Par conséquent, dans les composés Fe_2YSi ($Y = Co, Ni$) [24], les atomes Fe occupent les sites (A, B) respectivement, les atomes Co, Ni occupent le site C, tant que Co et Ni ont plus d'électrons de valence que l'atome Fe. Il est constaté que la préférence de site des atomes X et Y est fortement influencée par le nombre de leurs électrons 3d dans le processus de cristallisation. Cependant, les deux types de structures peuvent être difficilement distinguables en utilisant les spectres de diffraction des rayons X, car les deux ont une symétrie de type CFC.

En raison de la forte dépendance de la demi-métallicité et les propriétés magnétiques des alliages d'Heusler sur l'ordre atomique, les phases d'Heusler avec les deux types (Cu_2MnAl et Hg_2CuTi) de la série de substitution complète $Fe_2Y_xNi_{1-x}Si$ ($Y = Cr, Mn, Co$) et ($0 \leq x \leq 1$) sont étudiées dans l'état ferromagnétique en utilisant différentes approximations pour le terme d'échange et corrélation LSDA, GGA et les corrections d'Hubbard-U (LSDA+U). La structure $L2_1$ (type $-Cu_2MnAl$) et la structure X_A (type- Hg_2CuTi) de nos alliages est comme suit :

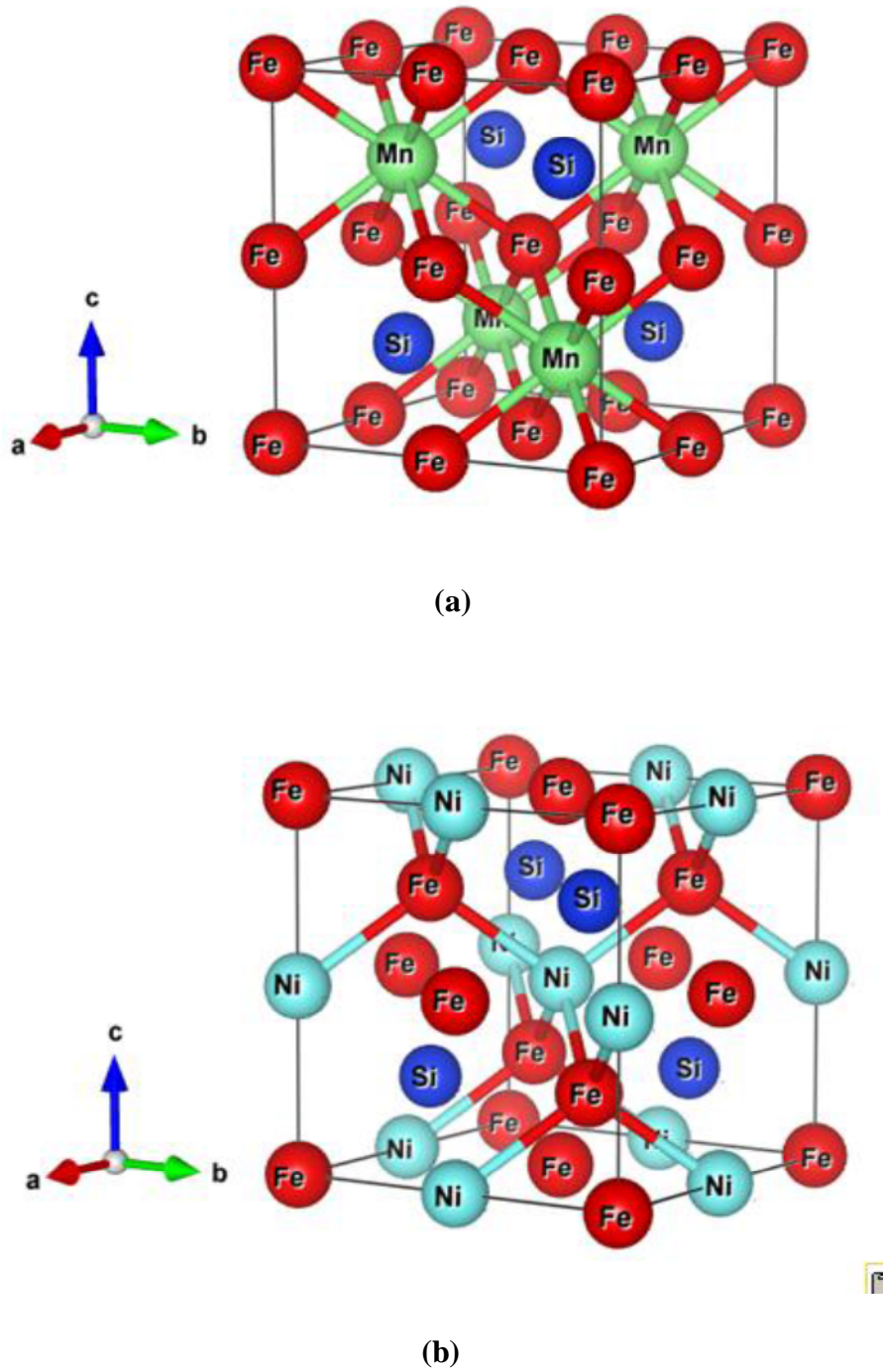


Figure (III.1) : La structure cristalline de Fe_2YSi ($\text{Y} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$)

(a) Dans le type $-\text{Cu}_2\text{MnAl}$ ($\text{Y} = \text{Cr}, \text{Mn}$).

(b) Dans le type $-\text{Hg}_2\text{CuTi}$ ($\text{Y} = \text{Co}, \text{Ni}$).

III.4. Les propriétés structurales des alliages d'Heusler

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques électroniques, optiques, etc.).

Toutes les optimisations du cristal ont été effectuées en deux étapes : la première à volume fixe (relaxation) afin d'optimiser les positions atomiques dans la maille ; la seconde, à volume non contraint afin d'optimiser les paramètres de maille et d'affiner la position des atomes.

Comme première étape dans ce travail, nous calculons les propriétés structurales des alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ pour des concentrations différentes allant de 0 à 1. Nous considérons que les deux structures ($L2_1$ de type-Cu₂MnAl) et (X_A de type- Hg₂CuTi) adoptées par les composés ternaires (Fe_2MnSi , Fe_2CrSi) et (Fe_2CoSi , Fe_2NiSi) respectivement sont inchangée pour les concentrations 0.25, 0.5 et 0.75. Les calculs ont été réalisés en prenant des super cellules de 16 atomes répétées périodiquement. Pour $x = 0.25, 0.50$ et 0.75 , nous avons remplacé un, deux et trois atomes de Nickel (Ni), respectivement, par Mn (manganèse) ou Cr (Crome) ou Co (Cobalt) pour obtenir la concentration voulue. Comme prototype, les Tableaux (III.2) et (III.3) résument les positions atomiques des alliages $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($Y=\text{Cr, Mn, Co}$) dans les deux types de structures calculées par la LSDA+U.

Tableau (III.2) : Positions atomiques calculées (coordonnées fractionnaires) de $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ (Y=Mn, Cr, Co) dans la phase L2_1 avec l'approximation LSDA+U.

	x	Atome	Position atomiques
L₂₁	0.25	Fe	(0.24662827, 0.24662827, 0.24662827) (0.75337173, 0.75337173, 0.75337173) (0.75337173, 0.75337173, 0.24662827) (0.24662827, 0.24662827, 0.75337173) (0.75337173, 0.24662827, 0.75337173) (0.24662827, 0.75337173, 0.24662827) (0.24662827, 0.75337173, 0.75337173) (0.75337173, 0.24662827, 0.24662827)
		Mn, Cr, Co	(0.0.0)
		Ni	(0.5, 0.5, 0) (0.5, 0, 0.5) (0, 0.5, 0.5)
		Si (1) Si (2)	(0.5, 0.5, 0.5) (0, 0, 0.5) (0, 0.5, 0) (0.5, 0, 0)
	0.5	Fe	(0.24991276, 0.24991276, 0.25794370) (0.24991276, 0.24991276, 0.74205630) (0.24991276, 0.75008724, 0.25794370) (0.75008724, 0.24991276, 0.25794370) (0.75008724, 0.75008724, 0.74205630) (0.75008724, 0.75337173, 0.25794370) (0.75008724, 0.24991276, 0.74205630) (0.24991276, 0.75008724, 0.74205630)
		Mn (1), Cr (1), Co (1) Mn (2), Cr (2), Co (2)	(0, 0, 0) (0.5, 0.5, 0)
		Ni	(0.5, 0, 0.5) (0, 0.5, 0.5)
		Si	(0.5, 0.5, 0.5) (0, 0.5, 0) (0.5, 0, 0) (0, 0, 0.5)
	0.75	Fe	(0.24662827, 0.24662827, 0.24662827) (0.75337173, 0.75337173, 0.75337173) (0.75337173, 0.75337173, 0.24662827) (0.24662827, 0.24662827, 0.75337173) (0.75337173, 0.24662827, 0.75337173) (0.24662827, 0.75337173, 0.24662827) (0.24662827, 0.75337173, 0.75337173) (0.75337173, 0.24662827, 0.24662827)
		Mn, Cr, Co	(0.5, 0.5, 0) (0.5, 0, 0.5) (0, 0.5, 0.5)
		Ni	(0, 0, 0)
		Si (1) Si (2)	(0.5, 0.5, 0.5) (0, 0, 0.5) (0, 0.5, 0) (0.5, 0, 0)

Tableau (III.3) : Positions atomiques calculées (coordonnées fractionnaires) de $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ (Y=Mn, Cr, Co) dans la phase X_A avec l'approximation LSDA+U.

	x	Atome	Position atomiques
X_A	0.25	Fe (A)	(0.5, 0.5, 0.5) (0, 0, 0.5) (0, 0.5, 0)(0.5, 0, 0)
		Fe (B)	(0.75204633, 0.75204633, 0.75204633) (0.24795367, 0.24795367, 0.75204633) (0.75204633, 0.24795367, 0.24795367) (0.24795367, 0.75204633, 0.24795367)
		Mn, Cr, Co	(0, 0, 0)
		Ni	(0.5, 0, 0.5) (0.5, 0.5, 0) (0, 0.5,0.5)
		Si	(0.24581453, 0.24581453, 0.24581453) (0.75418547, 0.75418547, 0.24581453) (0.24581453, 0.75418547, 0.75418547) (0.75418547, 0.24581453, 0.75418547)
	0.5	Fe (A)	(0.5, 0.5, 0.5) (0, 0, 0.5) (0,0.5,0) (0.5,0,0)
		Fe (B)	(0.75255092, 0.75013729, 0.74981508) (0.24744908, 0.24986271, 0.74981508) (0.75255092, 0.24986271, 0.25018492) (0.24744908, 0.75013729, 0.25018492)
		Mn, Cr, Co	(0.5, 0, 0.5) (0.5, 0.5, 0)
		Ni	(0, 0, 0) (0, 0.5, 0.5)
		Si	(0.24426433, 0.24994698, 0.25004497) (0.24426433, 0.75005302, 0.74995503) (0.75573567, 0.24994698, 0.74995503) (0.75573567, 0.75005302, 0.25004497)
	0.75	Fe (A)	(0.5, 0.5, 0.5) (0,0,0.5) (0,0.5,0) (0.5,0,0)
		Fe (B)	(0.75204633, 0.75204633, 0.75204633) (0.24795367, 0.24795367, 0.75204633) (0.75204633, 0.24795367, 0.24795367) (0.24795367, 0.75204633, 0.24795367)
		Mn, Cr, Co	(0.5, 0, 0.5) (0.5, 0.5, 0) (0,0.5,0.5)
		Ni	(0, 0, 0)
		Si	(0.24581453, 0.24581453, 0.24581453) (0.75418547, 0.75418547, 0.24581453) (0.24581453, 0.75418547, 0.75418547) (0.75418547, 0.24581453, 0.75418547)

III.4.1. Détermination des paramètres structuraux des alliages $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

Pour mener les calculs, le premier point à réaliser concerne le paramètre de maille. Il est clair que le choix est limité à deux valeurs : celle donnée par l'expérience ou celle que l'on peut calculer par minimisation de l'énergie totale d'une maille élémentaire du système, dite valeur théorique. Pour déterminer les paramètres d'équilibre tel que le paramètre du réseau (a_0), le module de compressibilité B et sa dérivée B' l'énergie totale a été calculée en fonction du volume, la courbe obtenue a été ensuite interpolée par l'équation d'état de Murnaghan [25] donnée par

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

Où E_0 , V_0 , B et B' sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée.

Le module de rigidité volumique, mesure la résistance à une compression ou à une dilatation uniforme, due à un changement du volume de la maille par rapport à celui de l'équilibre et il est donné par :

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

III.4.2. Calculs de l'énergie totale et la stabilité magnétique des phases

Ici, nous concentrons notre attention sur la structure cristalline importante de point de vue technologique des alliages d'Heusler à base de Fer. $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, et $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$). Aucune donnée expérimentale ou théorique n'est disponible pour ces alliages. Une étude complète de la liaison et de la structure de ces alliages et leurs stabilités est nécessaire.

L'étude des alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, et $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) nécessite en premier lieu l'étude des composés ternaires Fe_2NiSi ($x=0$), (Fe_2CrSi , Fe_2MnSi et Fe_2CoSi) ($x=1$) comme point de départ, nous avons calculé les propriétés structurales des composés ternaires dans les deux types de structures $L2_1$ et X_A en utilisant les différentes approximations GGA, LSDA et LSDA+U, ensuite nous avons calculé les paramètres structuraux pour les alliages quaternaires considérés à des concentrations x allant de $x=0$ (Fe_2NiSi) à $x=1$ (Fe_2MnSi , Fe_2CrSi et Fe_2CoSi).

Afin d'étudier la stabilité magnétique de ces alliages nous avons calculé l'énergie totale pour les états magnétiques ferromagnétiques (FM) et non magnétiques (NM) pour les

deux types de structures Cu_2MnAl et Hg_2TiCu , pour les trois alliages : $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, et $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) par les approches LSDA, LSDA+U, et GGA. Vu la similarité des résultats par les trois approches, nous avons présenté que les données trouvées par l'approximation LSDA+U pour les alliages $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$). Les Figures (III.2), (III.3) et (III.4) montrent clairement que l'état magnétique (état ferromagnétique) est l'état le plus stable pour toutes les concentrations x .

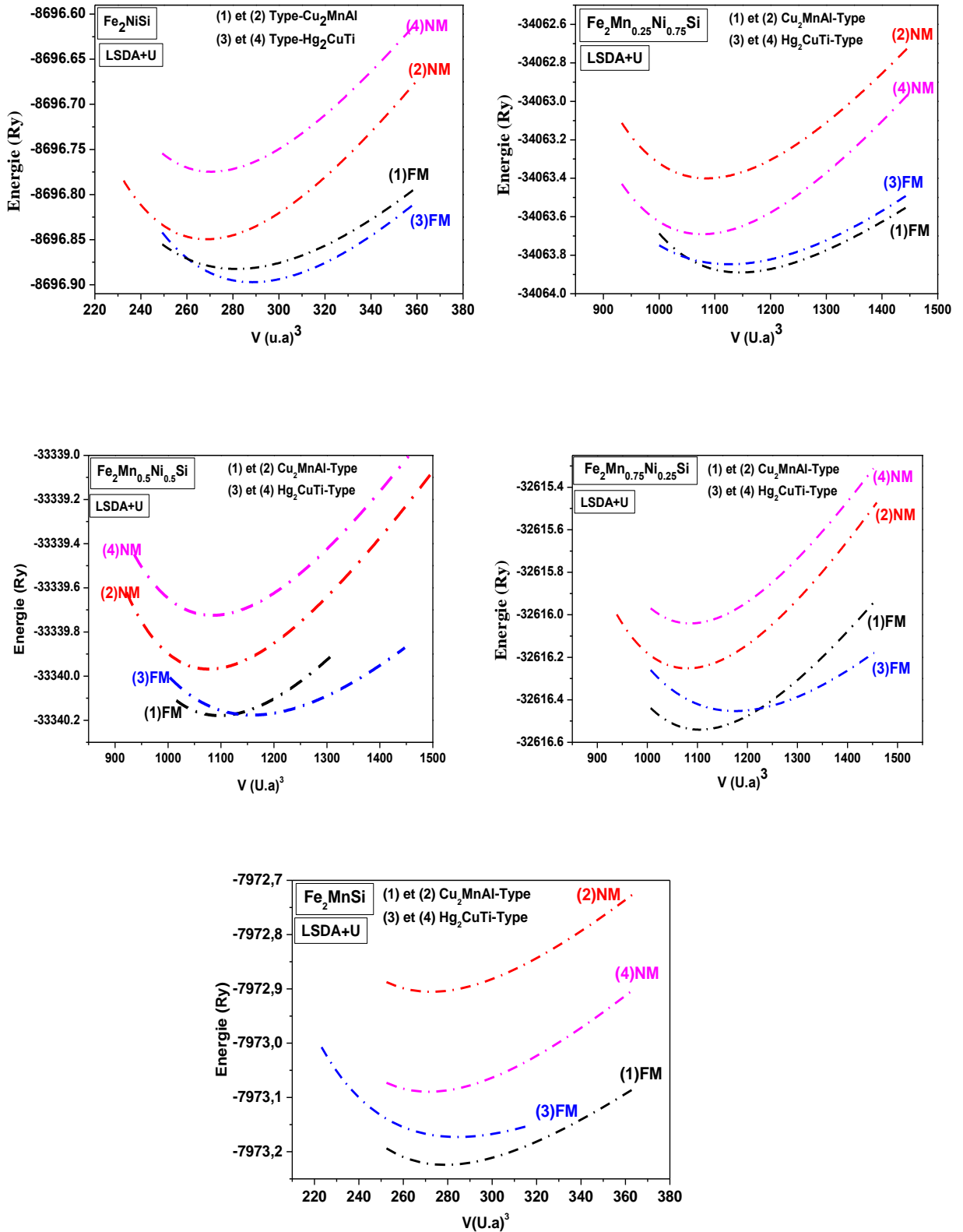


Figure (III.2) : Variation des énergies totales de l'alliage Fe₂Mn_xNi_{1-x}Si (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) dans les deux phases L2₁ et X_A pour les deux états (FM) et (NM) en fonction du volume de la maille, en utilisant LSDA+U.

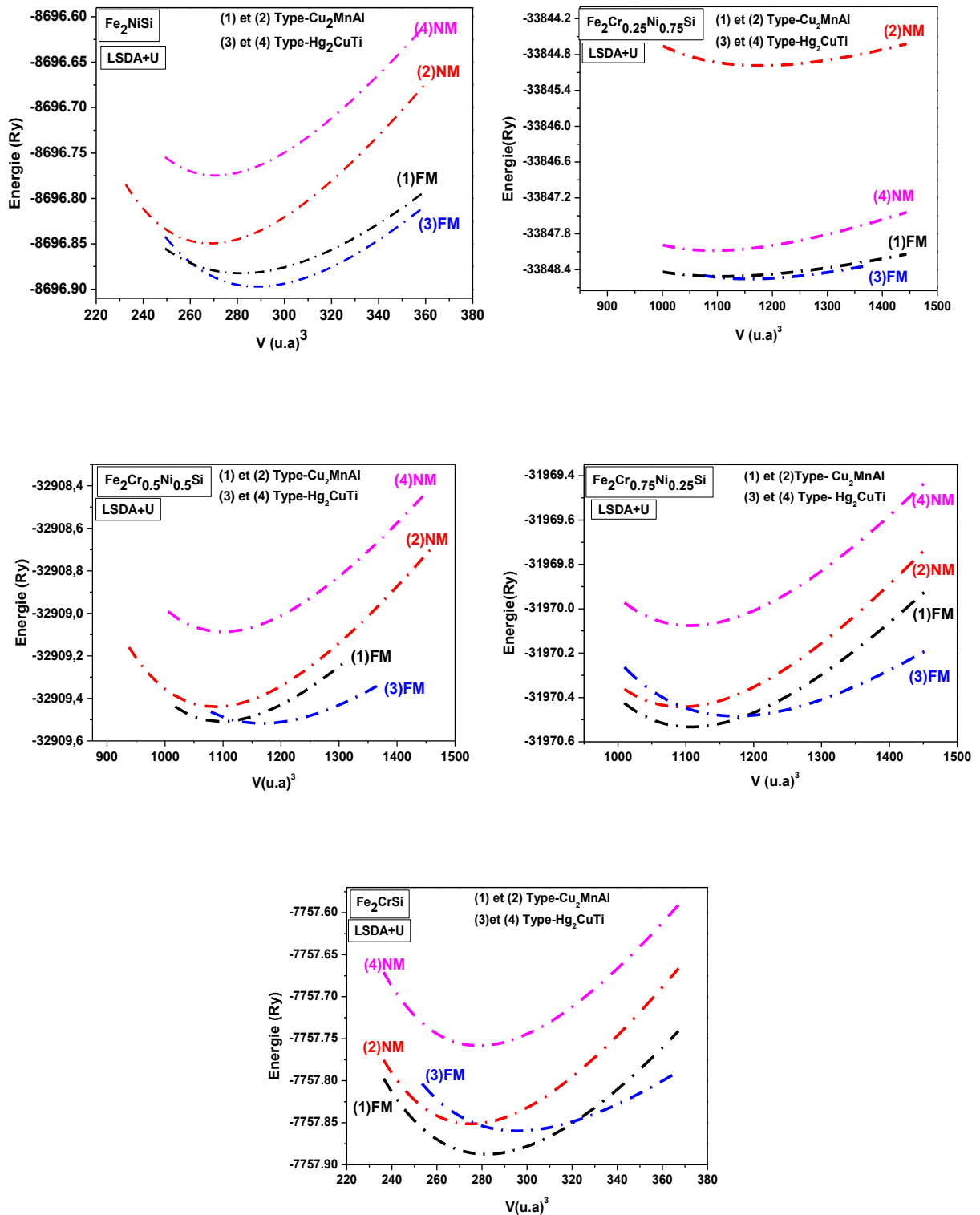


Figure (III.3) : Variation des énergies totales de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans les deux phases $L2_1$ et X_A pour les deux états (FM) et (NM) en fonction du volume de la maille, en utilisant LSDA+U.

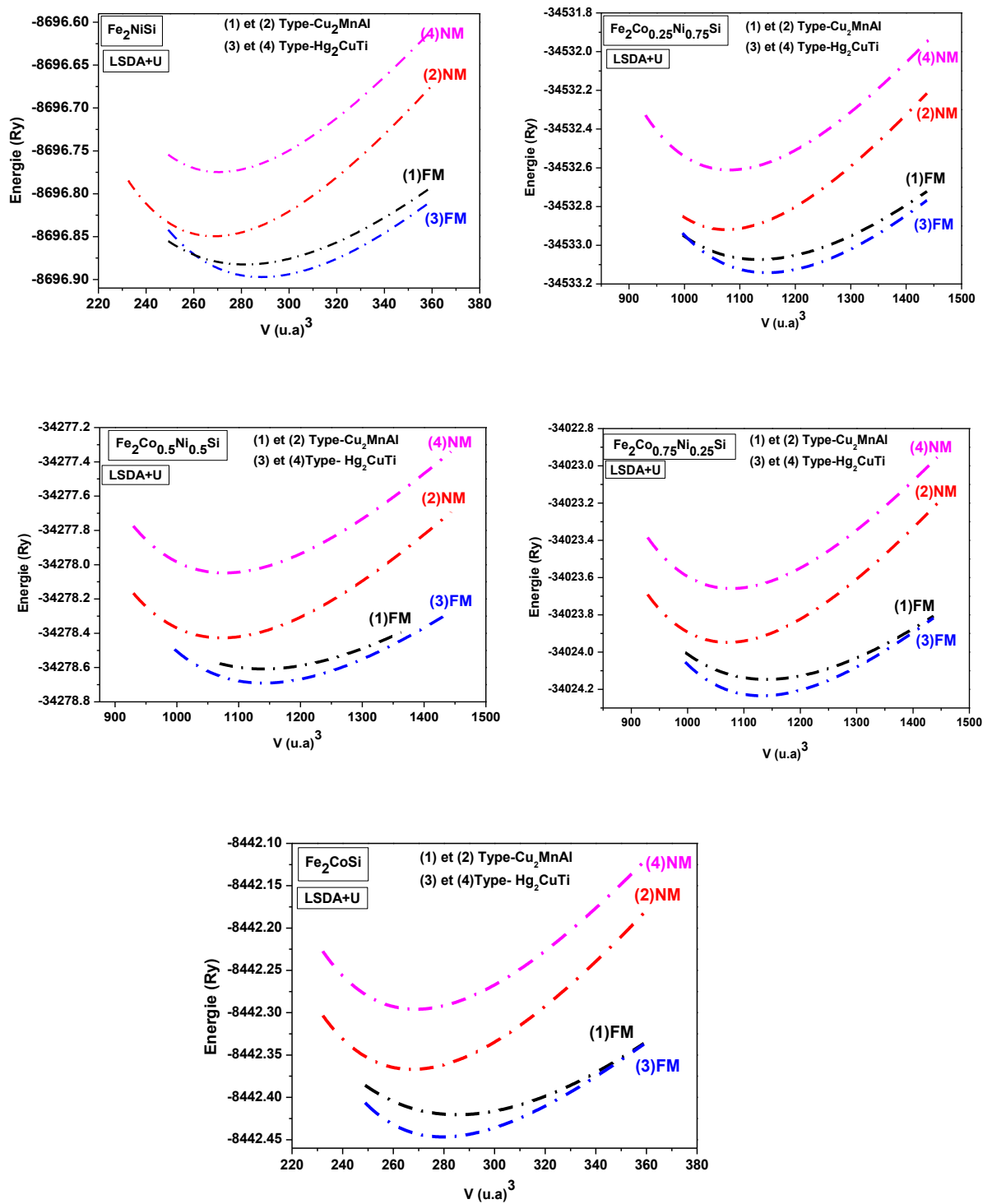


Figure (III.4) : Variation des énergies totales de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans les deux phases $L2_1$ et X_A pour les deux états (FM) et (NM) en fonction du volume de la maille, en utilisant LSDA+U.

III.4.3. L'étude de la stabilité des alliages $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($\text{Y}=\text{Mn}, \text{Cr}, \text{Co}$) avec ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

III.4.3.1. L'étude de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

❖ Fe_2NiSi ($x=0$) (C'est le composé parent commun pour les trois alliages)

Nous avons étudié le composé parent Fe_2NiSi ($x=0$) dans les deux phases, type- Cu_2MnAl et type- Hg_2CuTi , on voit clairement que la structure la plus stable de ce composé est la phase de type- Hg_2CuTi (Voir Figure III.5, calculé par les différentes approches (LSDA, LSDA+U, GGA). Ceci est en bon accord avec les calculs théoriques et expérimentaux réalisés par Luo et ses collaborateurs [24], D.C. Gupta et al [23]. Luo et ses collaborateurs [24], ont étudié le composé Fe_2NiSi expérimentalement et théoriquement, ils ont utilisé la diffraction des rayons X pour vérifier la structure cristalline et déterminer les constantes du réseau, ils ont trouvé théoriquement que la différence d'énergie totale entre les deux structures, type- Hg_2CuTi et type- Cu_2MnAl est -0,3 eV. Tout cela suggère que l'atome Ni préfère le site C et donc le cristal est plus stable dans la phase Hg_2CuTi [24].

Le composé parent Fe_2NiSi se cristallise dans la structure inverse d'Heusler (type- Hg_2CuTi), qui comporte deux sous-réseaux de Fe différents, l'un avec une coordination tétraédrique et l'autre avec une coordination octaédrique. Ce résultat est cohérent avec les observations similaires dans Mn_2CoAl (inverse Heusler), dans les travaux de [26].

❖ Fe_2MnSi ($x=1$) :

Même étude a été faite pour le composé Fe_2MnSi [24]. Ils ont vu que cet échantillon est monophasé, et que la structure ordonnée est représentée par l'existence des réflexions de super-réseau (1 1 1) et (2 0 0). Habituellement, la diffraction (1 1 1) représente l'ordre entre les sites B et D, et la diffraction (2 0 0) correspond à l'ordre entre les atomes (A, C) et les sites B, indiquant qu'une structure ordonnée est obtenue [24], ils ont trouvé théoriquement que l'atome Mn préfère le site B et ce composé est plus stable dans la structure de type- Cu_2MnAl ($L2_1$), notre étude concernant ce composé dans les deux phases mentionne que ce composé est plus stable dans la phase $L2_1$ (Voir Figure III.5), Ceci est en bon accord avec les calculs théoriques et expérimentaux réalisés par les travaux de Luo et al [24], les travaux de M. Belkhouane et ses collaborateurs [27], et B. Hamad et ses collaborateurs [28].

La structure d'Heusler complète du ternaire X_2YZ est cubique. Les atomes de Mn dans Fe_2MnSi forment une coordination octaédrique par rapport à l'élément du groupe principal. En outre, tous les atomes de Fe (Fer) dans Fe_2MnSi (Type- Cu_2MnAl) sont situés

dans des sites avec une coordination tétraédrique par rapport à l'élément de groupe principal [26].

Nous avons calculé, les longueurs de liaison pour les deux types de structures et comme titre d'exemple nous avons pris le composé Fe_2NiSi (type- Hg_2CuTi) et le composé Fe_2MnSi (type- Cu_2MnAl) dans leurs état stable (voir Tableau III.4).

Les longueurs de liaison octaédrique et tétraédrique du composé parent Fe_2MnSi (type Cu_2MnAl) et Fe_2NiSi (type- Hg_2CuTi) sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau (III.4) : Distances interatomiques sélectionnées (Å) dans Fe_2YSi (Y=Ni et Mn) dans les phases X_A et $L2_1$ respectivement calculées par LSDA+U.

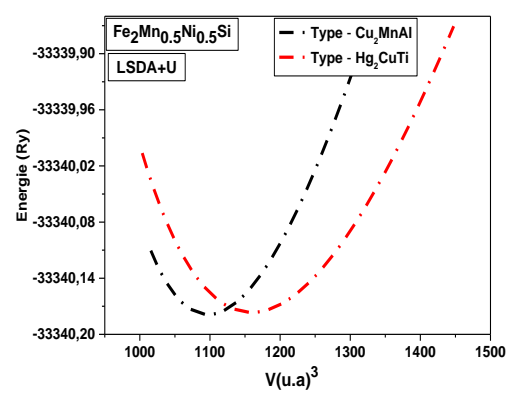
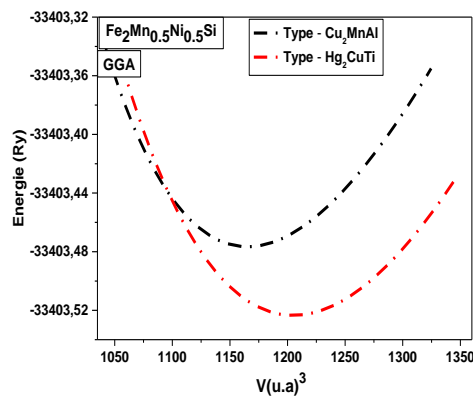
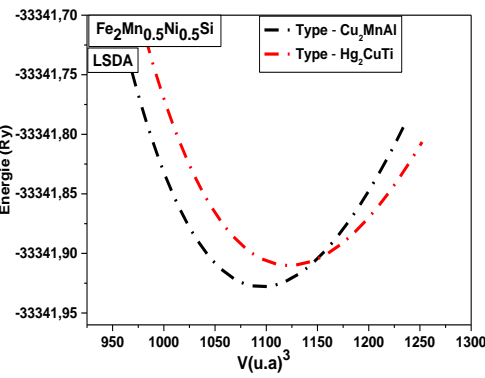
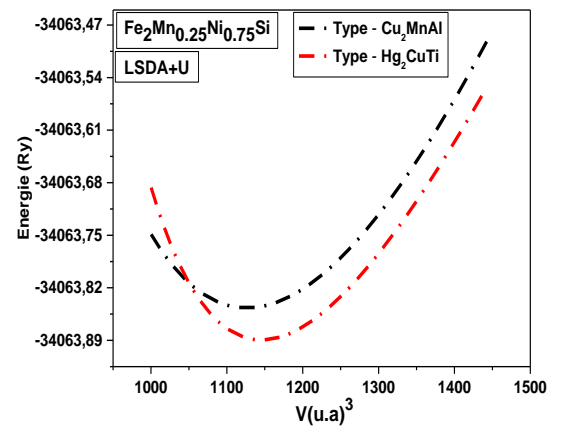
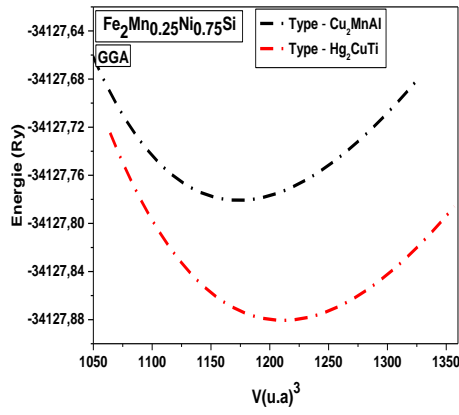
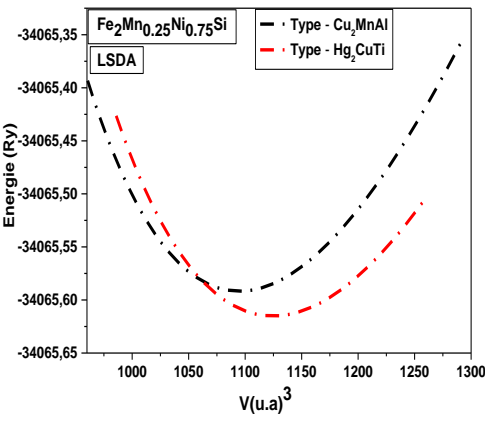
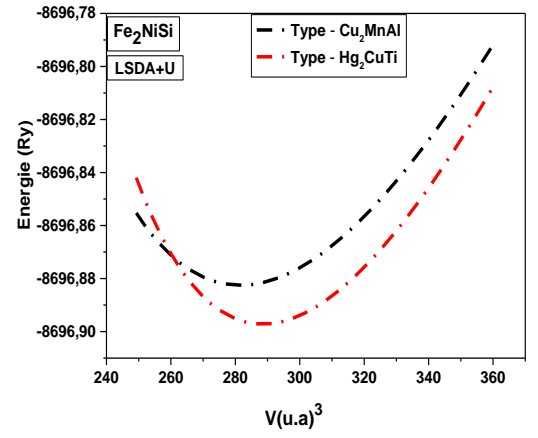
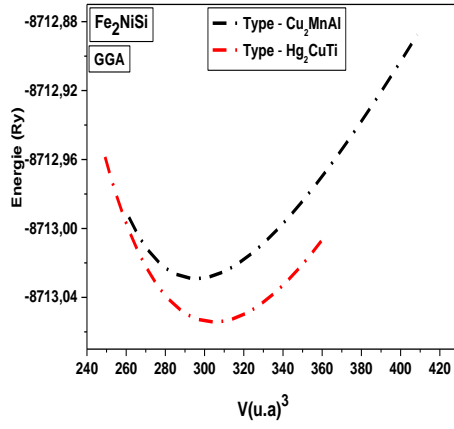
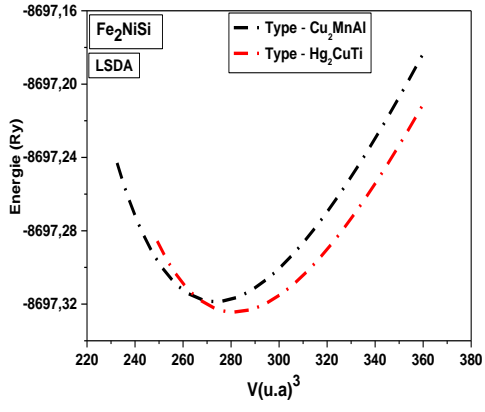
	1 ^{er} voisin	1 ^{er} voisin	1 ^{er} voisin
Fe_2NiSi (Type- Hg_2CuTi)	Ni- Fe_1 (6 liaisons) 2.827 Å	Ni-Si (4 liaisons) 2.4482 Å	Fe_1 -Si (4 liaisons) 2.488 Å
	Ni- Fe_2 (4 liaisons) 2.448 Å		Fe_2 -Si (4 liaisons) 2.827 Å
Fe_2MnSi (Type- Cu_2MnAl)	Mn-Fe (8 liaisons) 2.4029 Å	(Mn-Si) (6 liaisons) 2.7955 Å	Fe-Si (8 liaisons) 2.4209 Å

Pour les concentrations ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) de chaque alliage, nous avons étudié les deux types de structures. Les positions atomiques calculées pour chaque concentration en utilisant l'approximation LSDA+U dans chaque phase sont présentés dans les Tableaux précédent (III.2) et (III.3). Dans cette étude les phases sont complètement relaxées pour tous les volumes en utilisant l'optimisation de la force.

Par la suite les structures de tous les composés ont été optimisées par le calcul de l'énergie totale en fonction du volume, puis les résultats ont été ensuite interpolés par l'équation d'état de Murnaghan [25].

La variation de l'énergie totale en fonction du volume calculée à l'aide des approximations LSDA, GGA et LSDA+U pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) est représentée dans la Figure (III.5) dans les deux types de structures.

En raison de la différence envisagée entre les approximations GGA, et LSDA par rapport à la stabilité de cet alliage, nous les avons tous présenté (voir Figure III.5).



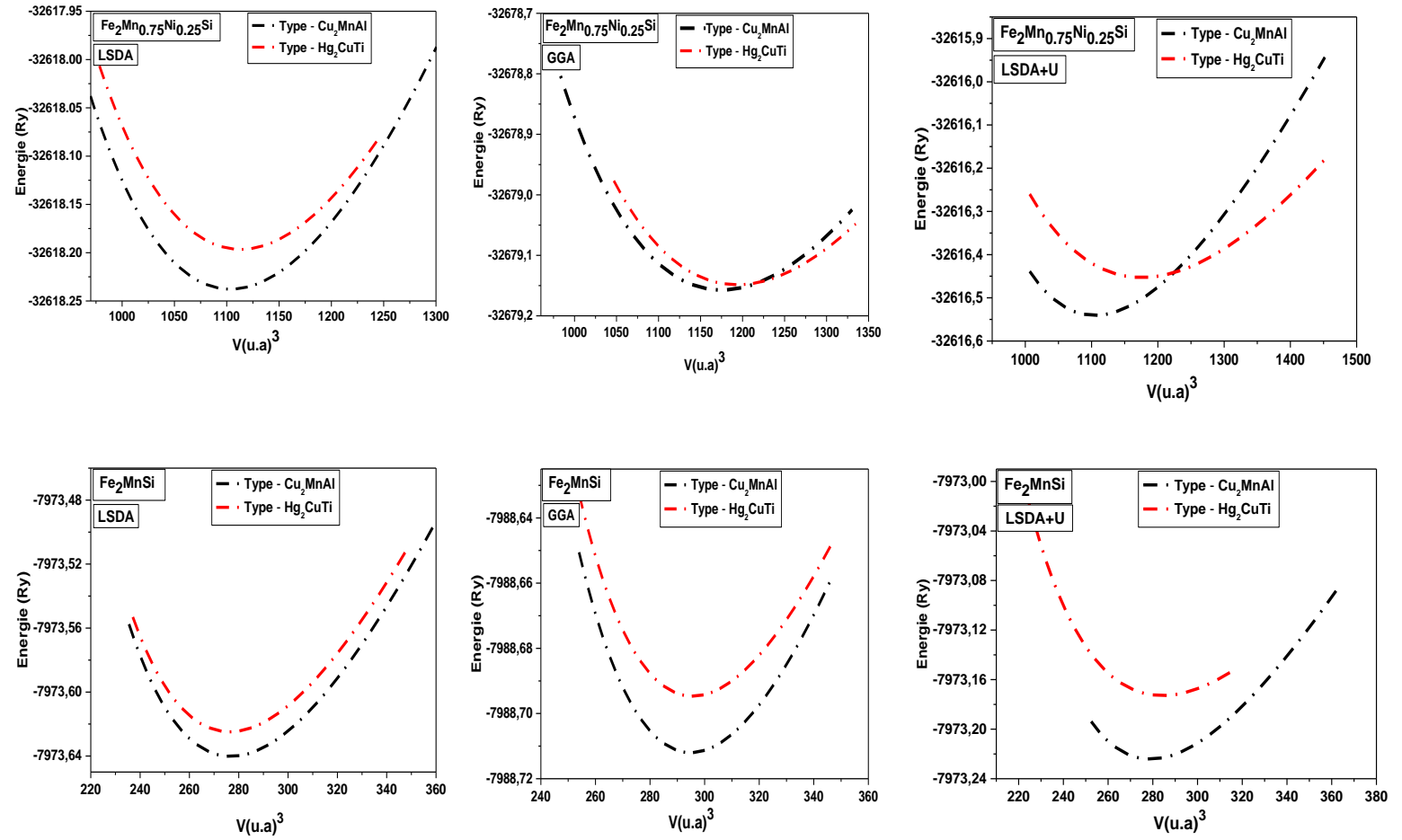


Figure (III. 5) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) calculée par GGA , LSDA et LSDA+U, dans l'état ferromagnétique (FM) pour les deux phases L2_1 et X_A .

Dans le present travail, et d'après les figures et avec la croissance de la composition x de l'atome Mn, de $x = 0$ à $0,25$, les alliages sont dans la phase X_A et au-dessus de $0,25$ jusqu'à ce que $x = 1$, ils présentent la phase de structure $L2_1$ en utilisant LSDA. Une structure similaire est observée dans l'alliage $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ [29]. La structure $L2_1$ de la série complète de substitution $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ est observée par spectroscopie XRD, EXAFS et Mössbauer. Les mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont révélé que le composé d'Heusler demi-métallique $\text{Co}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}$ présente la structure $L2_1$ avec une distribution de Mn et Fe sur la position Wyckoff 4b [29].

Cependant, en utilisant GGA, nous avons prédit que ces alliages sont stables dans la structure X_A dans la gamme $x < 0,75$ et pour $0,75 \leq x \leq 1$, ils préfèrent la phase de structure $L2_1$ comme le montre la Figure (III.5). Pour cette raison, nous avons également utilisé l'approximation LSDA+U pour étudier la stabilité des alliages. Récemment, il est démontré que les approximations LSDA et GGA ne décrivent pas correctement la structure électronique du composé Co_2FeSi . Cependant, lorsque la méthode LSDA+U qui ajoute une corrélation électron-électron dépendante de l'orbite [7,8] a été utilisée, une amélioration notable a été trouvée. Dans le présent travail, le paramètre d'Hubbard U a été utilisé avec le paramétrage LSDA de la fonction d'échange et corrélation, pratiquement pas de changement considérable a été observé par la LSDA+U. Nous avons trouvé une similarité entre les résultats de la LSDA et LSDA+U concernant la stabilité de ces alliages.

On remarque aussi par l'approche LSDA+U pour $x=0,5$ (précisément l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Si}$) que la différence de l'énergie entre les deux structures est très petite ($\Delta E = E_0(X_A) - E_0(L2_1) = -10^{-3}\text{Ry}$), on peut dire que cet alliage est stable dans les deux phases.

Dans la structure de type- Cu_2MnAl , chaque atome de Fe est entouré par quatre atomes de Mn et quatre atomes de Si comme des plus proches voisins, tandis que chaque atome de Mn et Si sont entourés par huit atomes de Fe (A, C). La structure de type Cu_2MnAl devrait être plus favorable que la structure de type CuHg_2Ti pour x supérieure ou égale à $0,5$ pour les alliages d'Heusler $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, car pour $x \leq 0,25$, un atome de Fe a la symétrie octaédrique et la deuxième est dans le site tétraédrique. Lorsque nous remplaçons l'atome Ni par l'un de Mn, le nombre d'électrons de valence diminue dans la cellule primitive et, par conséquent, les deux atomes de Fe recouvrant les sites tétraédriques A et C et le Cu_2MnAl constituent la phase la plus stable.

Nos résultats indiquent qu'avec l'augmentation du contenu Mn_x (diminution dans les électrons de valence), la structure de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$)

change de la phase de type Hg_2CuTi (X_A) à la phase de type $-\text{Cu}_2\text{MnAl}$ ($L2_1$) (voir Figure (III.5)).

Nous avons résumé nos résultats (ferromagnétiques) avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales disponibles dans le Tableau (III.5). Premièrement, nous avons remarqué un comportement général connu pour les approximations utilisées à savoir la LSDA (LSDA+U) et la GGA, et qui préconise une sous-estimation des paramètres de maille par les approximations LSDA et LSDA+U et une surestimation de ceux-ci par la GGA. Une petite différence peut être observée aussi entre notre constante d'équilibre du réseau « a » calculée et celle obtenue expérimentalement. Les paramètres de réseau calculés sont sous-estimés par rapport aux valeurs expérimentales pour le composé Fe_2MnSi (type- $-\text{Cu}_2\text{MnAl}$). Pour la structure X_A (type- Hg_2CuTi), on constate une sous-estimation légère de paramètre de maille calculée par la GGA par rapport à l'expérience en effet cette sous-estimation est de l'ordre de (0.1%) pour le composé Fe_2NiSi (type $-\text{Hg}_2\text{CuTi}$).

Concernant les données théoriques, les valeurs obtenues pour le paramètre du réseau et le module de compressibilité concordent bien avec celles obtenues dans les autres travaux théoriques, les quelques divergences constatées sont dues probablement aux différents paramètres utilisés dans les calculs ainsi que les approximations utilisées. Pour les concentrations entre 0 et 1, nous avons présenté uniquement nos résultats théoriques, cela est dû à l'absence des travaux expérimentaux et théoriques sur ces matériaux, donc nos résultats peuvent servir comme référence pour de futurs travaux sur ces matériaux.

Sachant que le module de compressibilité est sensible à la variation du volume, les valeurs obtenues de ce dernier sont surestimées par les approximations LSDA, LSDA+U et sous-estimées par l'approximation GGA. Dans l'ensemble, nos paramètres d'état fondamental de GGA calculés sont en bon accord avec les résultats théoriques antérieurs dans la littérature [23,24], [27,28], [30-32].

Nous avons présenté nos résultats des paramètres du réseau et de module de compressibilité en fonction de la composition x des alliages quaternaires dans les deux types de structures $L2_1$ (type- Cu_2MnAl) et X_A (type Hg_2CuTi) avec les différentes approximations (GGA, LSDA et LSDA+U) dans la Figure (III.6).

Tableau (III.5) : Valeurs calculées de constante de réseau a en Å, module de compressibilité (B_0) en GPa et sa dérivée de la pression (B') à l'équilibre en utilisant GGA, LSDA, et LSDA+U de $Fe_2Mn_xNi_{1-x}Si$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans les phases $L2_1$ et XA .

Notre travail		Paramètre de réseau (Å)				B_0 (GPa)				B'				Erreur relative		
L'alliage $Fe_2Mn_xNi_{1-x}Si$		GGA	LSDA	LSDA+U	Exp-DFT	GGA	LSDA	LSDA+U	Exp-DFT	GGA	LSDA	LSDA+U	Exp-DFT	GGA	LSDA	LSDA+U
Type- Cu_2MnAl	X=0	5.596	5.453	5.5059	/	192.09	251.41	177.34	/	4.91	3.10	3.71	/	/	/	/
	X=0.25	5.584	5.454	5.5061	/	200.22	269.80	169.39	/	5.81	5.03	3.55	/	/	/	/
	X=0.5	5.572	5.455	5.4581	/	225.87	282.96	279.25	/	6.88	4.83	5.34	/	/	/	/
	X=0.75	5.584	5.468	5.4704	/	237.25	282.58	278.49	/	4.26	4.63	5.51	/	/	/	/
	X=1	5.591	5.475	5.4882	5.672 [24] Exp 5.671 [27,30] Exp 5.599 [27] DFT 5.59 [27,31] DFT 5.601 [25,26] DFT 5.59 [32] DFT	235.60	282.01	280.68	246.18 [27] DFT 234.96 [27,31] DFT 234.96 [32] DFT	4.83	4.94	5.91	4.131[27] DFT	$\frac{\Delta a}{a} _{Exp} = -1.44$	$\frac{\Delta a}{a} _{Exp} = -3.47$	$\frac{\Delta a}{a} _{Exp} = -3.24$
Type- Hg_2CuTi	X=0	5.654	5.504	5.551	5.648[24] Exp 5.66[23] DFT	188.79	242.71	224.84	191.88[23] DFT	4.46	5.13	4.92	4.87[23] DFT	$\frac{\Delta a}{a} _{Exp} = 0.10$	$\frac{\Delta a}{a} _{Exp} = -2.54$	$\frac{\Delta a}{a} _{Exp} = -1.72$
	X=0.25	5.641	5.503	5.536	/	197.70	249.20	222.62	/	4.91	4.78	6.83	/	/	/	/
	X=0.5	5.631	5.498	5.559	/	207.42	247.76	183.14	/	5.14	4.71	4.30	/	/	/	/
	X=0.75	5.614	5.484	5.585	/	210.59	265.55	176.41	/	5.32	4.74	4.23	/	/	/	/
	X=1	5.596	5.471	5.523	/	218.92	276.33	211.13	/	5.62	4.93	5.50	/	/	/	/

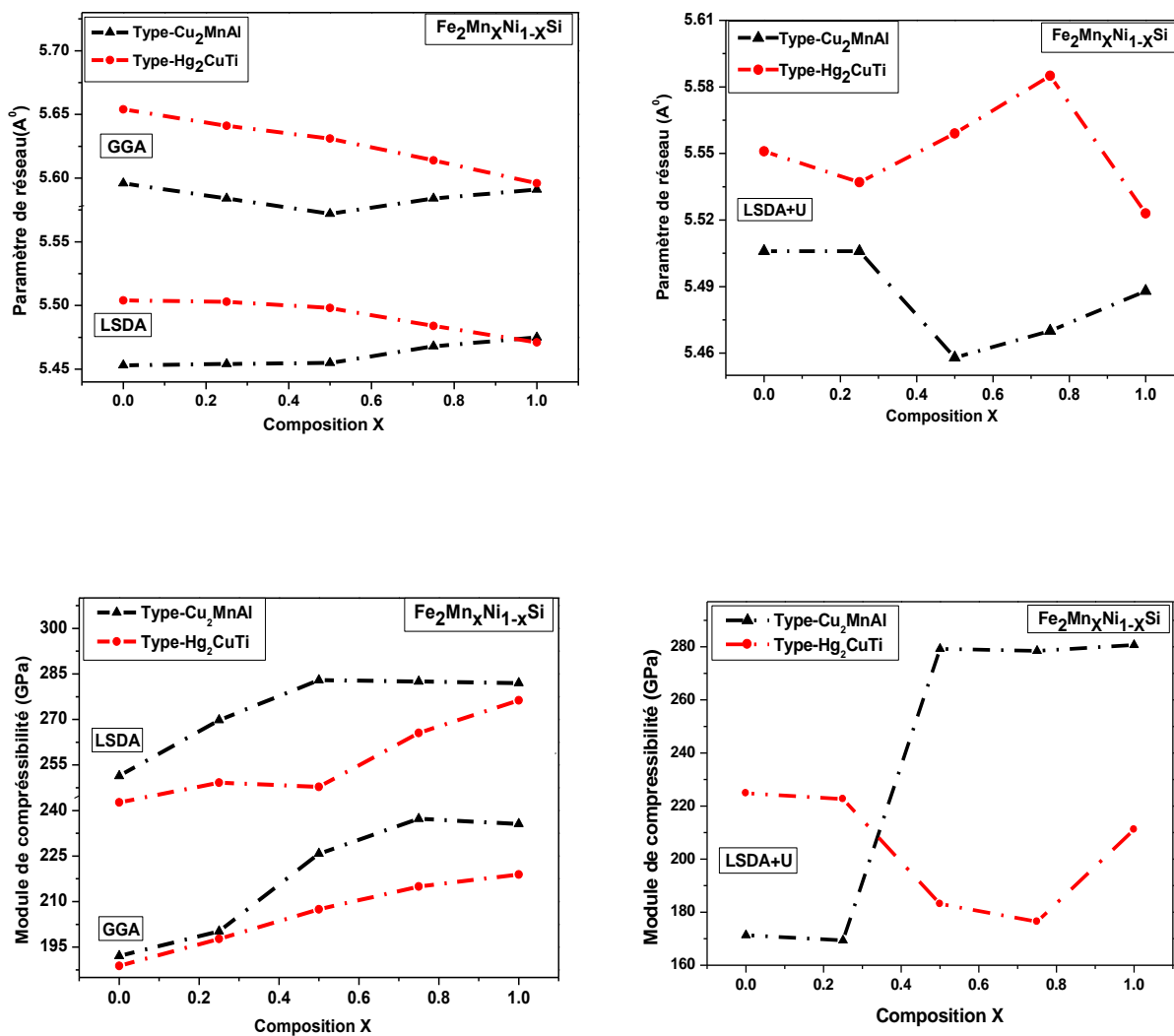


Figure (III. 6) : La variation du paramètre du réseau et du module de compressibilité en fonction de la composition x de l'alliage $Fe_2Mn_xNi_{1-x}Si$ ($x=0,0.25,0.5,0.75,1$) calculée par GGA,LSDA, et LSDA+U dans les deux phases $L2_1$ et X_A

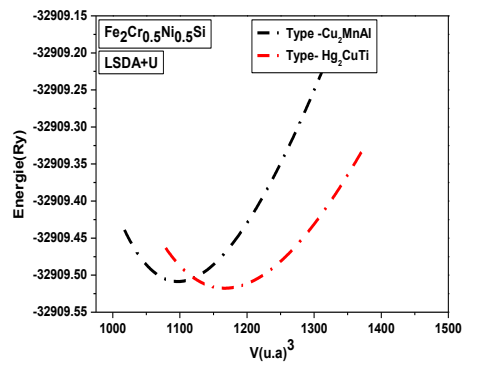
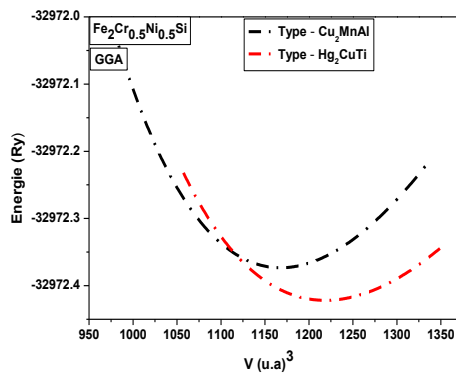
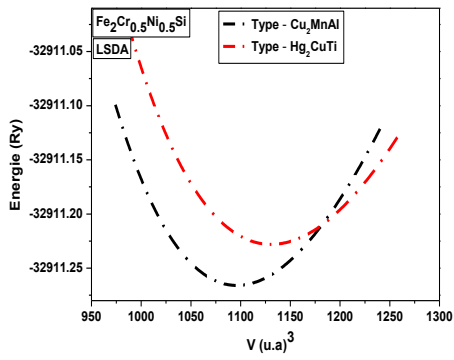
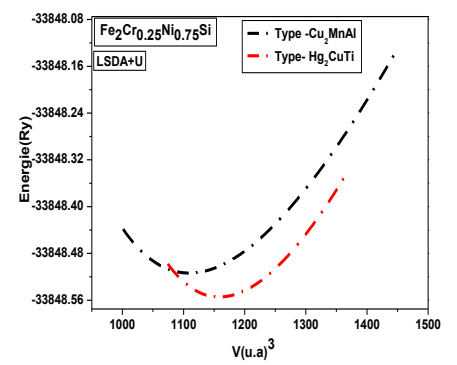
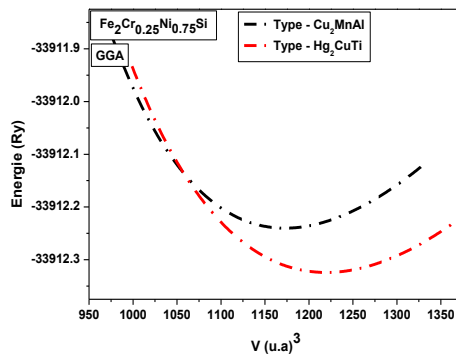
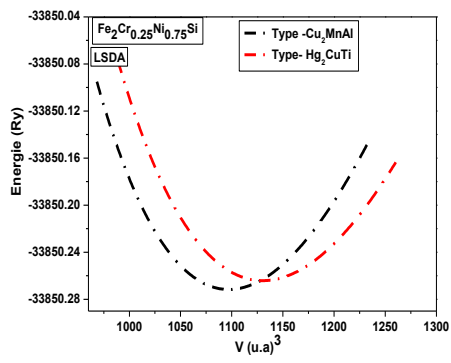
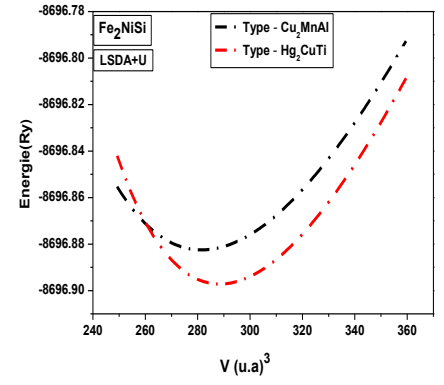
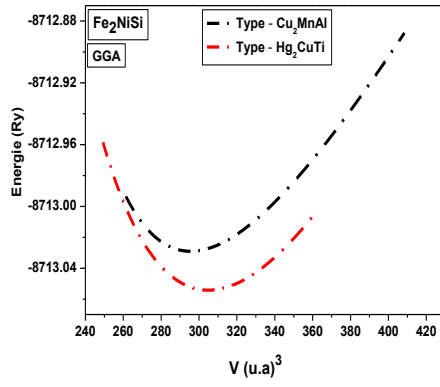
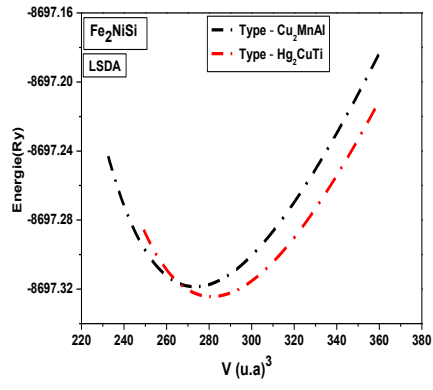
Nous avons noté que les paramètres structuraux prédits par LSDA sont en désaccord avec les résultats antérieurs [24, 27, 30]. Nous pouvons observer sur la Figure (III.6) que la dépendance de la constante du réseau sur la composition x pour les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) est quadratique. L'approximation GGA surestime les constantes du réseau mais la LSDA l'a sous-estimée avec et sans U. De plus, nous remarquons que le paramètre du réseau augmente avec x dans la phase Cu_2MnAl . Cette tendance est totalement différente avec les travaux précédents [28], où la constante du réseau est constante s'avère avec l'augmentation de x dans les alliages $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Ge}_x$. Cependant, il diminue dans le type Hg_2TiCu en utilisant les approximations LSDA et GGA.

Le module de compressibilité augmente avec l'augmentation de x pour les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) dans les deux types de structures. Cependant, pour le type Cu_2MnAl , il augmente et s'incline négativement. Le même comportement a été trouvé pour $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sn}$ et $\text{Co}_2\text{MnSn}_{1-x}\text{Si}_x$ [32]. À partir de la Figure (III.6), les alliages considérés sont plus compressibles dans le type Hg_2TiCu que dans le type Cu_2MnAl dans les deux approches GGA et LSDA. Dans l'ensemble, nos paramètres d'état fondamental de l'approximation GGA calculés sont en bon accord avec les résultats théoriques antérieurs dans la littérature [23-24, 27-28, 30-32].

III.4.5. L'étude de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$. ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

Fe_2CrSi ($x=1$) : Pour les composés Fe_2CrZ ($Z=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$), il y a peu de résultats expérimentaux à leurs sujets, notamment à propos de Fe_2CrSi . Luo et ses collaborateurs [24,33] ont étudié le composé Fe_2CrSi expérimentalement et théoriquement, expérimentalement ils ont trouvé qu'il existe un peu des phases A15 (phases secondaires) pour le composé Fe_2CrSi comme les impuretés préparée par le procédé de fusion et de recuit normal [24,33]. Il est donc difficile de témoigner de ses propriétés magnétiques et demi-métalliques. Mais dans les rubans fondus, ils ont trouvé une seule phase $L2_1$ qui est stable. Cela indique qu'une structure hautement ordonnée et peut être un moyen possible de synthétiser de nouveaux alliages d'Heusler. Théoriquement ils ont observé que l'atome Cr préfère le site B et ce composé est plus stable dans la structure de type Cu_2MnAl ($L2_1$). Le même comportement de nos alliages a été observé par les travaux expérimentaux de Y. Du et ses collaborateurs [34], ils ont étudié l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Si}$, avec les différentes concentrations mesuraient de Cr à la température ambiante, expérimentalement l'analyse par la diffraction des rayons X montre que les échantillons étudiés sont cristallisés dans une structure cubique à faces centrées (cFcc) sans autre phase détectable, ils sont conclure que tous les échantillons sont approximativement à hautement ordonnée dans la structure $L2_1$ ou Hg_2CuTi car les deux structures ont une symétrie cfc et donc sont difficile a détecté [35]. Notre étude concernant ce composé dans les deux phases ; type Cu_2MnAl et type- Hg_2CuTi mentionne que ce composé est plus stable dans la phase $L2_1$ (Voir Figure III.7), Ceci est en très bon accord avec les calculs expérimentaux réalisés par les travaux de Luo et ses collaborateurs [24], Y. Du et ses collaborateurs [34].et les travaux théoriques de J. Rakesh et al [36] et Samy H et al [37].

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe E (V). Les courbes donnant la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans les deux types de structures. Etant donné que la différence envisagé entre les trois approches, nous les avons représentés dans la Figure (III.7), dans l'état ferromagnétique.



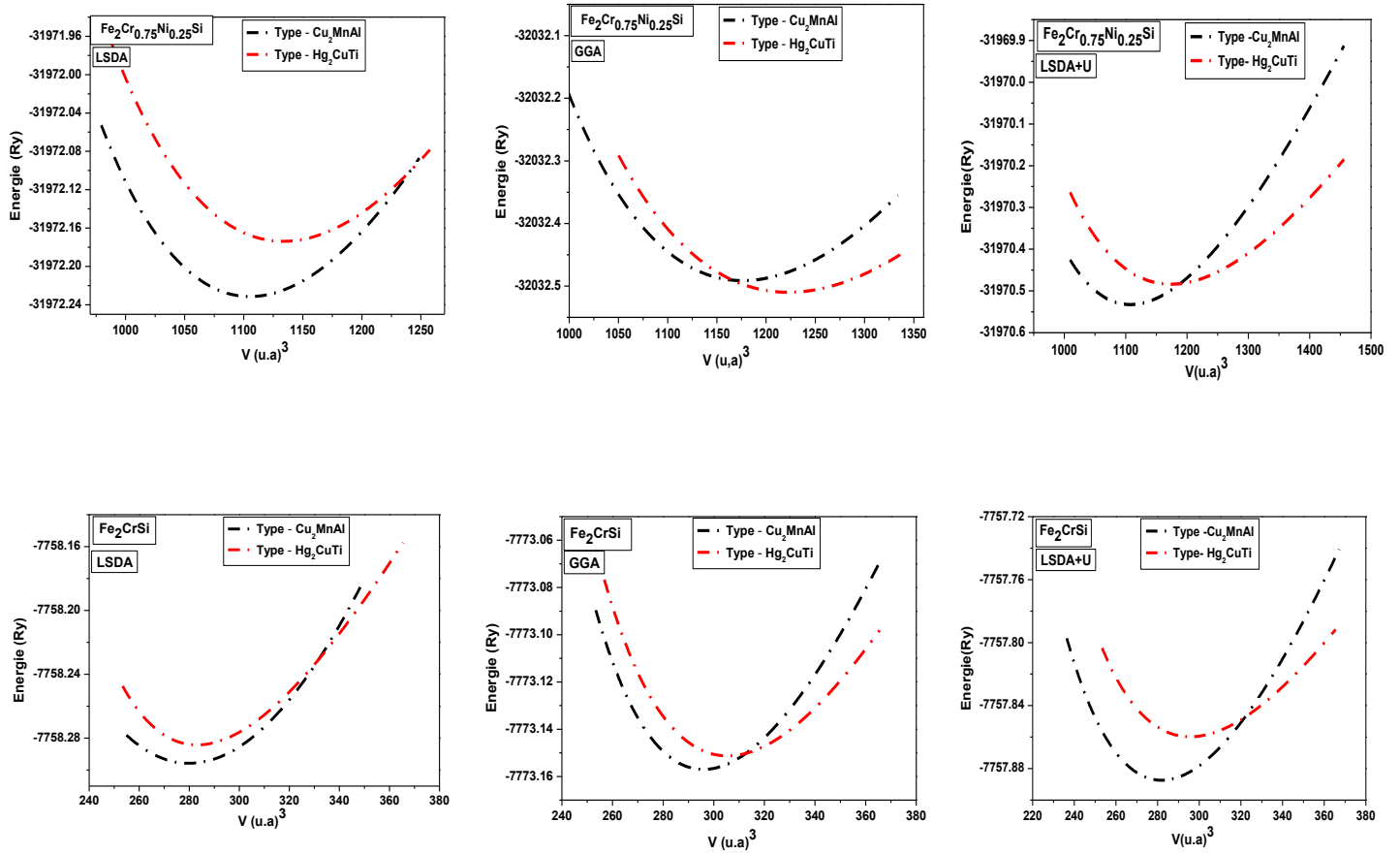


Figure (III. 7) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) calculée par GGA , LSDA et LSDA+U dans l'état ferromagnétique (FM), pour les deux phases $L2_1$ et X_A .

La Figure (III.7) montre les énergies totales pour les deux types de structures $L2_1$ et X_A en fonction du volume pour $Fe_2Cr_xNi_{1-x}Si$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) calculée par GGA, LSDA, et LSDA+U.

Dans la présente étude et avec un contenu de Cr constant ($x = 0$), les alliages sont stables dans la phase X_A et au-dessus de 0 jusqu'à ce que $x = 1$, la phase la plus stable est la structure $L2_1$ en utilisant l'approche LSDA. Pour le cas $0 < x \leq 1$ une étude similaire a été observé, dans les alliages d'Heusler, $Co_2Cr_{1-x}Fe_xGa$, où la phase ordonnée de type $L2_1$ a été obtenue pour l'ensemble de concentration x [32,38].

Cependant, en utilisant GGA, nous avons prédit que ces alliages sont stables dans la structure X_A dans la gamme $x < 1$ et l'orsque $x=1$, ils préfèrent la phase $L2_1$ comme le montre la Figure (III.7). Un comportement sénilaire a été obtenu par les travaux de Sabine Wurmeh et ses collaborateurs qui ont étudié expérimentalement l'alliage $Co_2Fe_{1-x}Cr_xAl$ par la méthode d'absorption des rayons X (EXAFS). Les résultats ont montré un désordre des atomes dans ces alliages, qui indique l'absence de la structure $L2_1$ [39,40].

Vu la différence trouvé entre la LSDA et GGA, nous avons également utilisé l'approximation LSDA+U, un changement a été obtenu par l'approximation LSDA+U (voir Figure (III.7)). Nous avons trouvé que ces alliages sont stables dans la phase X_A dans la gamme $x < 0.75$ et au-dessus ou égale $x=0.75$ jusqu'à ce que $x = 1$, ils préfèrent la phase $L2_1$. D'après la figure on voit clairement, pour $x=0.5$ et précisément l'alliage $Fe_2Cr_{0.5}Ni_{0.5}Si$ calculé par l'approche LSDA+U, que la différence de l'énergie entre les deux structures est très faible cela implique qu'une petite perturbation (la pression, la température...ect) va influencer la stabilité de la phase de type- Hg_2CuTi vers le type- Cu_2MnAl .

Yifan Liu et ses collaborateurs [41] ont étudié les propriétés structurales de l'alliage $Fe_2Cr_{1-x}Co_xSi$ expérimentalement, l'analyse a été faite par la diffraction des rayons X (XRD) avec une source de lumière synchrotron. Ils ont trouvé que la première série des échantillons qui apparaisse c'est $Fe_2Cr_{0.5}Co_{0.5}Si$ (30nm), qui présente la plus grande aimantation et une structure cubique $L2_1$ ordonnée optimale à une température de recuit (450 °C).

L'analyse de nos résultats montre qu'un dopage en Cr approprié aide à promouvoir la phase Hg_2CuTi et un dopage en Cr plus élevé ajustera progressivement la phase de type- Hg_2CuTi à la phase de type- Cu_2MnAl . On constate que $Fe_2Cr_xNi_{1-x}Si$ lorsque Cr et Ni préfèrent le site B, les composés d'Heusler sont riches en Cr, la structure de Cu_2MnAl est

énergétiquement favorable, tandis que pour les plus faibles concentrations de x , le type Hg_2CuTi est favorable.

Nous reportons au Tableau (III. 6) un récapitulatif des différentes valeurs des paramètres du réseau, le module de compressibilité ainsi que de sa dérivée par rapport à la pression. Nous avons aussi inclus dans ce tableau les valeurs expérimentales et théoriques quand celles-ci sont disponibles pour faciliter la comparaison.

En comparant nos valeurs optimisées à celles disponibles dans la littérature, on voit bien que celles-ci concordent bien avec les résultats théoriques. Cependant comparativement aux résultats expérimentaux, nous rencontrons le comportement bien connu de l'approximation GGA qui surestime les constantes du réseau par rapport à celles trouvées expérimentalement. Comme nous l'avons mentionné précédemment, sauf pour la structure $L2_1$ (type- Cu_2MnAl) et précisément le composé Fe_2CrSi nous avons trouvé, une sous-estimation légère par l'approximation (GGA). Cette sous-estimation est de l'ordre de (1.44%) calculé par GGA et 3.57% (3%) calculé par la LSDA (LSDA+U).

En comparant nos résultats avec ceux obtenus par d'autres méthodes de premier principe, nous remarquons globalement qu'il y a un très bon accord entre nos valeurs obtenues et celles des autres travaux de [24,36, 37]. Ainsi nos résultats valident nos choix techniques (R_{MT} , nombre de points k ...).

Pour les concentrations autres que 0 et 1, nous avons présenté uniquement nos résultats, cela est dû à l'absence des travaux expérimentaux et théoriques sur ces matériaux. On observe aussi pour les deux types de structures possibles, nous avons montré que, le type- Cu_2MnAl est le plus stable pour les constantes du réseau les plus petites par rapport à l'expérimentale parcontre quand les constantes du réseau sont plus grandes c'est le type- CuHg_2Ti qui est le plus stable.

La Figure (III.8) montre la variation des paramètres cristallins et les modules de compressibilité calculés à différentes compositions x , pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ dans les deux types de structures $L2_1$ (type- Cu_2MnAl) et X_A (type- Hg_2CuTi), et avec les différentes approximations (GGA, LSDA, LSDA+U).

Les courbes (paramètre du réseau) varient presque linéairement avec les concentrations x dans la structure de type Hg_2CuTi calculée par les différentes approches, montrant ainsi une concordance entre les calculs DFT et la loi de Végard [42] (variation linéaire de paramètre du réseau avec la composition x), cette loi n'est qu'une loi approchée

et l'on peut en observer soit dans des déviations positives ou bien dans des déviations négatives par rapport à la linéarité. (Comme le cas de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$)

On remarque aussi que la constante du réseau diminue dans la gamme $0 \leq x \leq 0.5$ avec l'augmentation de la composition x puis elle augmente à partir de $x=0.5$ jusqu'à ce que $x=1$ dans la phase $L2_1$ calculé par les différentes approximations LSDA, GGA et LSDA+U. Nous constatons une déviation par rapport à la loi de Végard dans la phase $L2_1$. Ce comportement est expliqué par le faible écart entre les paramètres du réseau des composés ternaires parents constituant l'alliage.

Cette augmentation et diminution de paramètre du réseau a été observé expérimentalement dans les travaux de Zang et ses collaborateurs [43], l'orsqu'ils ont étudié l'alliage $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ ils ont trouvé que le dopage par le Ga a converti la structure de type- Hg_2CuTi vers la structure B_2 , et le paramètre du réseau augmente jusqu'à $x=0.32$ puis il diminue.

On a aussi comparé l'état stable de cet alliage dans les différentes approximations comme le montre la Figure (III.8).

Dans l'ensemble, nos paramètres d'état fondamental de l'approximation GGA calculés sont en bon accord avec les résultats théoriques antérieurs dans la littérature [24, 36,37].

Tableau (III.6) : Valeurs calculées de constante de réseau a en Å, module de compressibilité (B_0) en GPa et la dérivée de la pression (B') à l'équilibre en utilisant GGA, LSDA, et LSDA+U de $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans les phases $L2_1$ et XA.

Notre travail		Paramètre de réseau (Å)				B_0 (GPa)				B'				erreur relative		
L'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$		GGA	LSDA	LSDA+U	Exp-DFT	GGA	LSDA	LSDA+U	Exp-DFT	GG A	LSDA	LSDA+U	Exp-DFT	GGA	LSDA	LSDA+U
Type - Cu_2MnAl	$X=0$	5.596	5.453	5.5059	/	192.09	251.41	177.34	/	4.91	3.10	3.71	/	/	/	/
	$X=0.25$	5.581	5.458	5.478		216.30	269.28	172.03		5.24	5.62	4.53	/	/	/	/
	$X=0.5$	5.573	5.456	5.458		242.10	284.11	295.20		4.40	4.84	6.05	/	/	/	/
	$X=0.75$	5.586	5.471	5.475		239.69	287.58	291.52		4.67	4.80	5.65	/	/	/	/
	$X=1$	5.598	5.476	5.508	5.679[24] Exp 5.602 [36] DFT 5.6 [37]	234.99 236.36 [36]	283.51	260.83	245[37] DFT	4.98 4.98 [36]	5.03	4.29		$\frac{\Delta\alpha}{a} _{\text{Exp}} = -1.44$	$\frac{\Delta\alpha}{a} _{\text{Exp}} = -3.57$	$\frac{\Delta\alpha}{a} _{\text{Exp}} = -3$
Type- Hg_2CuTi	$X=0$	5.654	5.504	5.551	5.648[24] Exp 5.66[23] DFT	188.79	242.71	224.84	191.88 [23] DFT	4.46	5.13	4.92	4.87[23] DFT	$\frac{\Delta\alpha}{a} _{\text{Exp}} = 0.10$	$\frac{\Delta\alpha}{a} _{\text{Exp}} = -2.54$	$\frac{\Delta\alpha}{a} _{\text{Exp}} = -1.72$
	$X=0.25$	5.654	5.513	5.558		196.74	240.79	231.23		4.50	4.48	5.29	/	/	/	/
	$X=0.5$	5.653	5.513	5.571		197.68	248.99	205.72		4.68	4.77	4.82	/	/	/	/
	$X=0.75$	5.659	5.518	5.583		197.63	250.04	200.19		4.51	4.57	5.39	/	/	/	/
	$X=1$	5.657	5.516	5.596		190.97	266.52	190.12		5.39	5.84	5.74	/	/	/	/

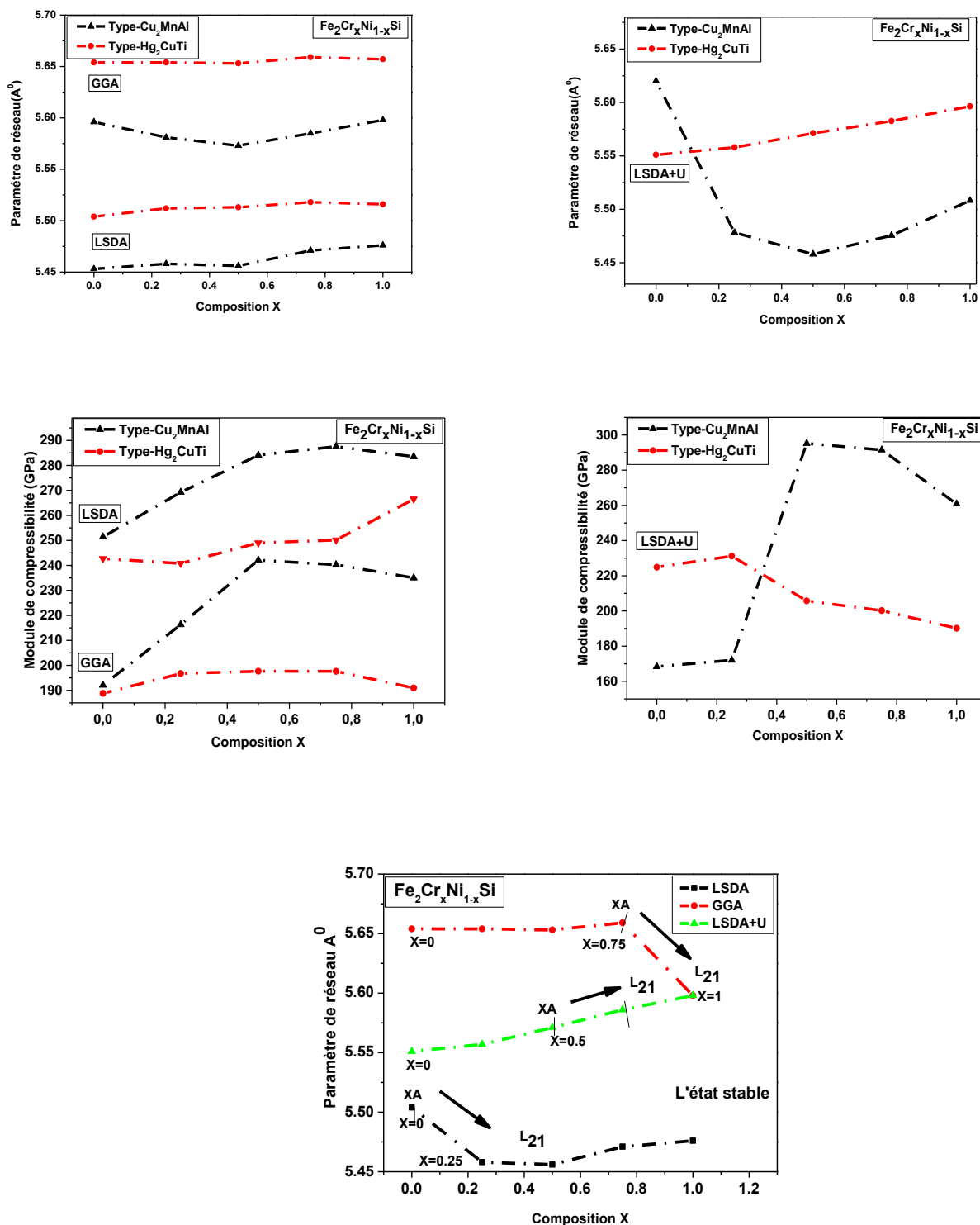


Figure (III. 8) : La variation du paramètre du réseau et du module de compressibilité en fonction de la composition x de $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) calculée par GGA, LSDA et LSDA+U

III.4.5. L'étude de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

Afin d'étudier la stabilité magnétique des alliages d'Heusler $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) nous avons calculé l'énergie totale pour les états magnétique (FM) et non magnétique (NM) pour les deux types de structure Cu_2MnAl et Hg_2TiCu , la Figure (III.4) montre clairement que l'état magnétique (état ferromagnétique) est l'état le plus stable pour toutes les concentrations x , calculé par la LSDA+U.

Fe_2CoSi ($x=1$) : Nous avons étudié le composé Fe_2CoSi ($x=1$) dans les deux phases X_A de type- Hg_2CuTi et $L2_1$ de type- Cu_2MnAl , par les différentes approximations GGA, LSDA et LSDA+U, et à cause de la similarité des courbes par les différentes approches, nous allons présenter celle de l'approche LSDA+U, on voit clairement que la phase la plus stable, c'est la phase d'Heusler inverse de type- Hg_2CuTi (Voir Figure (III.4)). Nos résultats sont en très bon accord avec les travaux expérimentaux et théoriques de Luo et ses collaborateurs [24] et les travaux de [34,44].

Nous avons tracé la variation de l'énergie totale en fonction du volume de maille de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) à différentes concentrations x . Puisque les allures des courbes se ressemblent, pour les différentes approches nous en avons pris comme exemple celle qui correspond à l'approximation LSDA+U (Figure (III.4)).

Les alliages quaternaires : Les résultats prédisent que les alliages de $x=0.25$ jusqu'à $x=0.75$ ils préfèrent la phase X_A .

D'après les figures, on voit clairement que l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) est stable dans la phase d'Heusler inverse (type - Hg_2CuTi) dans toute la gamme x , donc on peut dire que cet alliage ne change pas la phase avec l'augmentation de la composition x . Dans le type- Hg_2CuTi , un atome de Fe est dans le site octaédrique et la deuxième atome de Fe est dans le site tétraédrique. Pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) lorsqu'on remplace l'atome Ni (A, C) par l'un de Co (A, C), le nombre d'électrons de valence reste presque constant dans la maille primitive, on a donc toujours le nombre d'électrons de valence de (Co) ou le nombre d'électrons de valence de (Ni) qui reste plus grand que l'un des atomes de fer dans la cellule primitive, le remplacement de l'atome Ni par Co n'affecte pas la cellule primitive). Alors le cobalt et Nickel resteront dans les sites (A, C) et auront un prototype de Hg_2CuTi .

Les résultats numériques obtenus pour le paramètre du réseau et le module de compressibilité pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) sont donnés dans le

Tableau (III.7). Afin de comparer nos résultats avec les travaux disponibles dans la littérature, ce qui valorise nos résultats, ce tableau contient également des données expérimentales et des résultats théoriques obtenus par d'autres méthodes.

Les valeurs du paramètre du réseau obtenu par la GGA sont supérieures à ceux de la LSDA (LSDA+U) et l'inverse pour le module compressibilité B. Une petite différence peut être observée aussi entre notre constante d'équilibre du réseau « a » calculée et celle obtenue expérimentalement. Les paramètres de réseau calculés sont sous-estimés par rapport aux valeurs expérimentales pour le composé ternaire Fe₂CoSi par 0,64% et 2.99% (2.76%) par la GGA et la LSDA (LSDA+U) respectivement. Concernant les données théoriques, les valeurs obtenues pour le paramètre du réseau et le module de compressibilité concordent bien avec celles obtenues dans les travaux théoriques et expérimentales de Luo et ses collaborateurs [24]. Pour les concentrations autres que 0 et 1, nous avons présenté uniquement nos résultats.

Sachant que le module de compressibilité est sensible à la variation du volume, les valeurs obtenues de ce dernier sont surestimées par les approximations LSDA (LSDA+U), et sous-estimées par l'approximation GGA dans la structure type-Hg₂CuTi.

La Figure (III.9) montre la variation de nos paramètres cristallins optimisés et le module de compressibilité en fonction de la concentration x, et comparés à la loi de Végard [42]. On constate que les courbes (paramètre de réseau) varient linéairement avec les concentrations x dans la phase X_A, montrant ainsi une concordance entre les calculs DFT et la loi de Végard [42].

Le module de compressibilité augmente avec l'augmentation de x pour les alliages Fe₂Co_xNi_{1-x}Si (0 ≤ x ≤ 1) dans le type de structure X_A.

Si on compare cet alliage dans les deux structures concernant (la théorie de la relation entre le volume et le paramètre du réseau et le module de compressibilité et le volume), on remarque que toutes les approches donnent le comportement logique de cette théorie dans son état stable (la phase X_A).

Concernant les concentrations x = 0.25, 0.5, et 0.75, nos résultats restent prédictifs vu l'absence de travaux expérimentaux et théoriques. On résume que cet alliage Fe₂Co_xNi_{1-x}Si est stable dans la phase X_A (type-Hg₂CuTi) dans toute la gamme 0 ≤ x ≤ 1.

Nos résultats indiquent que le dopage par le cobalt (Co) n'affecte pas la stabilité de l'alliage.

Tableau (III.7) : Valeurs calculées de constante du réseau a en (Å), module de compressibilité (B_0) en GPa et la dérivée de la pression (B') à l'équilibre en utilisant GGA, LSDA, et LSDA+U de $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans les phases $L2_1$ et XA .

Notre travail		Paramètre du réseau (Å)				B_0 (GPa)				B'				erreur relative		
L'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$		GGA	LSDA	LSDA+U	Exp-DFT	GGA	LSDA	LSDA+U	Exp-DFT	GGA	LSDA	LSDA+U	Exp-DFT	GGA	LSDA	LSDA+U
Type- Cu_2MnAl	$X=0$	<u>5.596</u>	5.453	5.5059	/	192.09	251.41	177.34	/	4.91	3.10	3.71	/	/	/	/
	$X=0.25$	5.6039	5.460	5.5185		193.04	265.50	181.94		5.98	5.89	3.62	/	/	/	/
	$X=0.5$	5.5978	5.461	5.5276		193.02	273.74	192.98		6.51	6.40	4.05	/	/	/	/
	$X=0.75$	5.6040	5.464	5.5280		189.27	276.03	186.11		5.97	6.53	3.83	/	/	/	/
	$X=1$	5.5984	5.462	5.5303		192.14	271.04	179.66		6.18	5.77	3.27	/	/	/	/
Type- Hg_2CuTi	$X=0$	5.654	5.504	5.551	5.648[24] Exp 5.66[23] DFT	188.79	242.71	224.84	191.88[23] DFT	4.46	5.13	4.92	4.87 [23] DFT	$\frac{\Delta a}{a} _{\text{Exp}}=0.10$	$\frac{\Delta a}{a} _{\text{Exp}}=-2.54$	$\frac{\Delta a}{a} _{\text{Exp}}=-1.72$
	$X=0.25$	5.645	5.502	5.5428		197.01	245.03	225.93		4.37	4.75	4.56	/	/	/	/
	$X=0.5$	5.636	5.497	5.5289		203.23	249.20	238.35		5.34	4.75	5.04	/	/	/	/
	$X=0.75$	5.625	5.490	5.5149		211.45	256.11	243.46		4.31	4.61	5.52	/	/	/	/
	$X=1$	5.609	5.481	5.4932	5.645 [24] Exp	219.13	269.06	256.38		4.78	5.10	6.68	/	$\frac{\Delta a}{a} _{\text{Exp}}=-0.64$	$\frac{\Delta a}{a} _{\text{Exp}}=-2.99$	$\frac{\Delta a}{a} _{\text{Exp}}=-2.76$

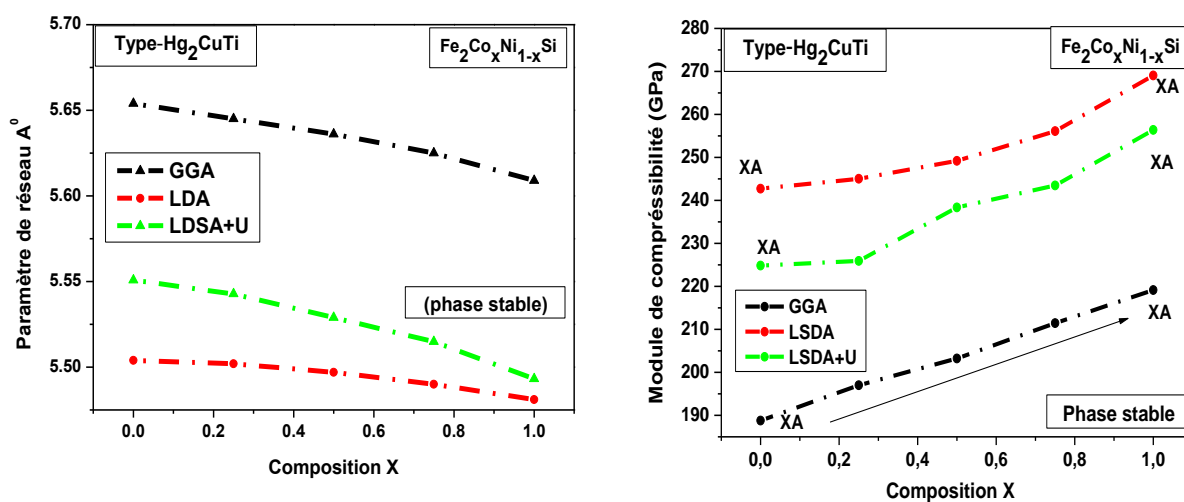


Figure (III. 9) : La variation de paramètre du réseau (a) et du module de compressibilité (b) en fonction de la composition x de $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans son état stable calculée par GGA, LSDA et LSDA+U.

En résumé que

Nos résultats montrent que les trois alliages sont ferromagnétiques.

- Le type de structure affecte les propriétés structurales.
- Nous avons trouvé qu'avec l'augmentation de la composition Cr ou Mn dans les alliages d'Heusler à base de Fer ($\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ou $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$), respectivement, ces alliages changent la phase de type Hg_2CuTi à la phase de type Cu_2MnAl .
- Les résultats de l'approche LSDA+U pour $x=0.5$ indiquent que les deux alliages ($\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$) sont presque stables dans les deux phases (la différence de l'énergie entre les deux types de structure est très faible).
- On constate toujours concernant les alliages ($\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$) que les atomes Cr ou Mn préfèrent le site B. Lorsque les composés d'Heusler sont riches en Cr ou Mn la structure de type- Cu_2MnAl est énergétiquement favorable, tandis que pour les plus faibles concentrations x , le type Hg_2CuTi est favorable.
- Pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, nos résultats indiquent que la substitution de l'atome Ni par l'atome Co n'affecte pas sur la stabilité de l'alliage. Donc les atomes Ni et Co préfèrent les sites (A, C), la structure de type Hg_2CuTi est énergétiquement favorable pour toute la gamme x .

Nous croyons que nos calculs concernant les propriétés structurales dans les deux phases sont fiables, et nous encourageons le futur travail expérimental de prouver nos résultats calculés.

III.5. Propriétés magnétiques

Les alliages d'Heusler possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes dues à leurs métaux de transition. Leurs moments magnétiques proviennent de la différence d'occupation des bandes de spin-up \uparrow et spin-dn \downarrow . On peut étudier dans la même famille d'alliages divers phénomènes magnétiques comme le magnétisme itinérant et localisé, l'antiferromagnétisme et le paramagnétisme de Pauli [45,46]. Ce comportement magnétique diversifié reflète la nature complexe des interactions d'échange responsable de l'orientation globale des moments magnétiques (l'alignement des spins parallèlement (solide ferromagnétique) ou antiparallèlement (antiferromagnétique)) dans ces systèmes, sans oublier l'effet de l'agitation thermique sur l'aimantation spontanée, qui provoque l'état désordonné paramagnétique au-dessus de la température de curie T_c .

Dans cette partie on va discuter en détail les propriétés magnétiques des éléments étudiés. Tous les résultats des composés et les alliages calculés par les différentes approximations GGA, LSDA et LSDA+U du moment magnétique total et partiel, le nombre d'électron de valence ainsi que d'autres résultats théoriques et expérimentaux pour comparer, sont résumés dans les Tableaux ((III.8) - (III.10)) pour les alliages $Fe_2Y_xNi_{1-x}Si$ ($Y=Mn, Cr, Co$) respectivement. Il est à noter que le moment magnétique total n'est pas seulement la combinaison des moments magnétiques partiels mais aussi de l'effet du moment magnétique des espaces interstitiels entre les sites d'atomes ou les fonctions d'onde sont développées sous forme d'ondes planes.

Tout écart par rapport à la stœchiométrie d'Heusler ou à de petites modifications de la phase d'Heusler peut affecter en grande partie les propriétés magnétiques des alliages. Sur la Figure (III.10), nous présentons les moments magnétiques locaux sur les atomes de Fe, Cr, Mn, Co et Ni, pour les alliages $Fe_2Cr_xNi_{1-x}Si$, $Fe_2Mn_xNi_{1-x}Si$ et $Fe_2Co_xNi_{1-x}Si$ respectivement, ainsi que les moments magnétiques totaux qui sont donnés par maille en fonction de la concentration en Cr_x , Mn_x , et Co_x . Il convient de noter que le moment magnétique total est très sensible aux deux types de structure. Pour les alliages $Fe_2Mn_xNi_{1-x}Si$ et $Fe_2Cr_xNi_{1-x}Si$, à partir de $x=0.5$ le moment magnétique total augmente avec la composition x dans le type Cu_2MnAl calculé par la LSDA et la GGA. Cependant, il diminue dans le type Hg_2TiCu avec un nombre réduit d'électrons de valence. Une tendance similaire est trouvée en utilisant à la fois GGA et LSDA. La cause de la diminution est principalement imputable au fait que le remplacement du Ni (un grand moment magnétique) par un moment magnétique faible (Mn ou Cr) dans le type Cu_2MnAl .

Cependant, pour le second type Hg_2TiCu , les atomes Fe en position B jouent un rôle très important dans le moment magnétique total.

On sait que dans la plupart des alliages d'Heusler, les atomes dans les sites Y ont un grand moment magnétique tandis que les caractéristiques du site X sont habituellement petites, sauf quelques cas incluant X de Fe [23].

Le point le plus intéressant est, cependant, que le site B joue un rôle important dans la valeur du moment magnétique des alliages. On voit que la plus grande contribution dans les moments magnétiques totaux provient de Mn, et Cr dans le site B dans le type Cu_2MnAl et de Fe dans le site B dans la structure Hg_2TiCu .

Il est également noté que le moment magnétique de Mn et Cr augmente dans le type Cu_2MnAl (exception pour Fe_2CrSi calculé par la LSDA), mais il diminue dans le type Hg_2TiCu . Pour l'atome de Ni, son moment magnétique est presque constant dans les deux types de structures et pour les deux alliages. Pour toute concentration x, le moment magnétique des atomes de Si est très petit, ce qui conduit à une contribution négligeable du moment total, dans toute concentration x est aligné anti-parallèlement aux moments A et B. Ces petits instants trouvés sur les sites Si proviennent principalement de la polarisation de ces atomes par les atomes magnétiques voisins sur les sites A et B.

Pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$), le changement de l'atome Ni par l'atome Co nous donne un accroissement progressif de la valeur du moment magnétique total, pour la structure $L2_1$, et dans son état stable (type- Hg_2CuTi) calculé par la LSDA, cette augmentation est accompagnée par celle de la concentration des électrons due à la différence entre la contribution dans le nombre d'électrons de valence total par l'atome Ni (10 électrons de valence) par rapport au Co (9 électrons de valence). Ceci est le résultat de la valeur du moment magnétique partiel sur les sites Ni qui est inférieure à celle du Co. L'application de LSDA + U augmente le moment magnétique total et donc la contribution de chaque atome. Les moments magnétiques atomiques et de spin totaux obtenus pour les alliages $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ (Y=Cr, Mn, Co, $0 \leq x \leq 1$) dans les deux types de structures sont données dans les tableaux (III.8), (III.9) et (III. 10) respectivement.

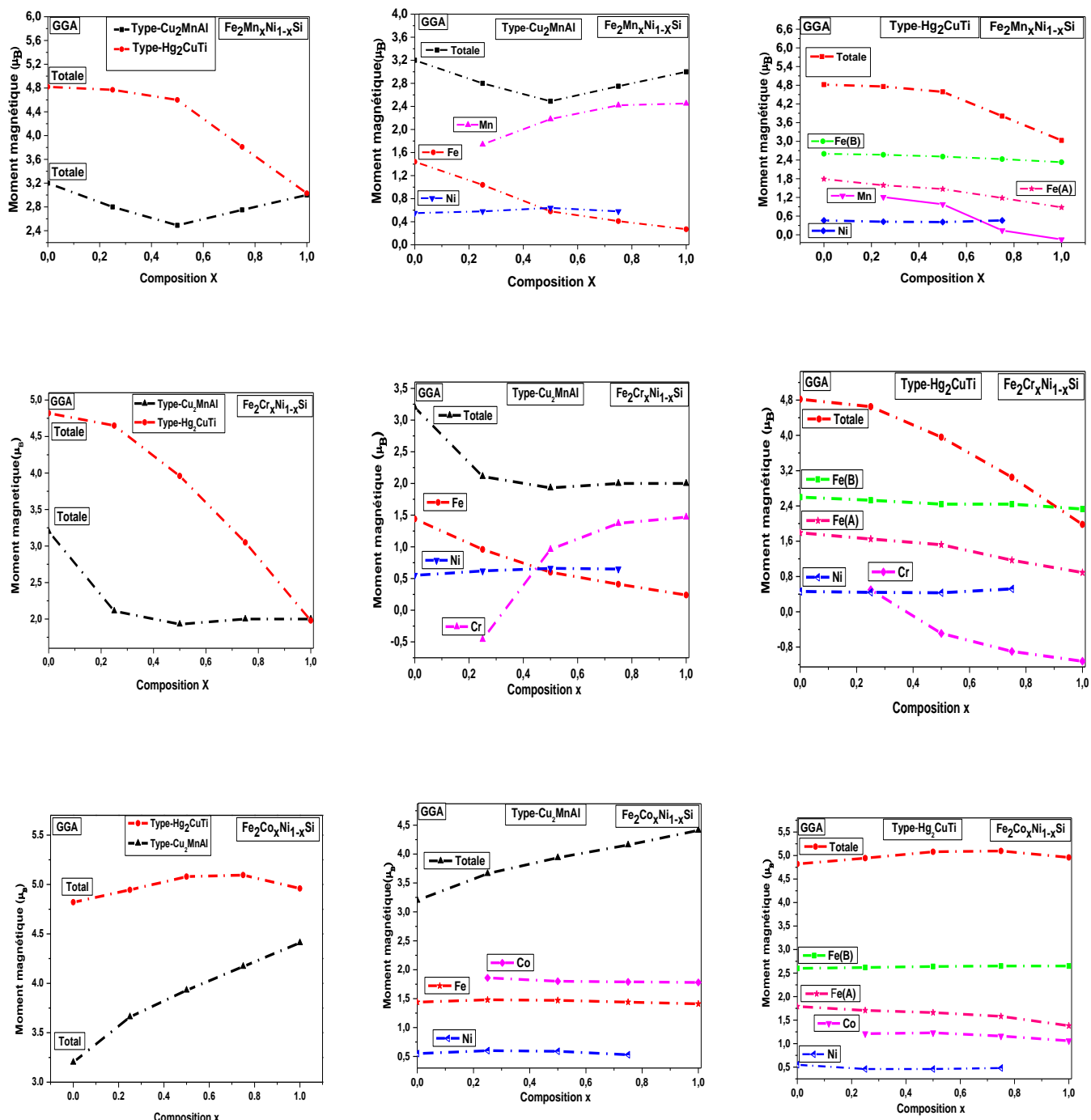


Figure (III.10) : Moment magnétique totale et partiel des alliages $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($\text{Y}=\text{Mn}$, Cr , Co) calculé par GGA dans les phases L_{21} et X_A

Tableau (III.8) : Les moments magnétiques totaux et partiels m_s (μ_B) calculés pour l'alliage $Fe_2Cr_xNi_{1-x}Si$ dans les deux types de structures $L2_1$ et X_A pour les différentes valeurs ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

Composés $Fe_2Cr_xNi_{1-x}Si$	m_s (μ_B) Notre travail	Tot			Fe			Cr			Ni			Si		
		LSDA	GGA	LSDA+U	LSDA	GGA	LSDA+U	LSDA	GGA	LSDA+U	LSDA	GGA	LSDA+U	LSDA	GGA	LSDA+U
$L2_1$	X=0	2.06 3.15 [24]	3.20	4.05	0.89 1.48[24]	1.44	1.91	-	-	-	0.43 0.4[24]	0.55	0.52	-0.03 -0.18[24]	-0.07	-0.1
	X=0.25	1.77	2.11	2.34	0.75	0.96	1.10	-0.23	-0.49	-0.63	0.53	0.62	0.69	-0.03	-0.05	-0.07
	X=0.5	1.59	1.93	2.00	0.47	0.60	0.51	0.78	0.96	1.35	0.54	0.66	0.76	-0.01	-0.03	-0.03
	X=0.75	1.89	2.00	2.00	0.47	0.41	0.25	1.07	1.37	1.68	0.56	0.65	0.86	-0.02	-0.02	-0.02
	X=1	-1.89 2.00[24] 2.05 [24] Exp 1.98 [47]	2.00 2.00 [37] 2.00 [36]	2.00 1.98[47]	-0.40 -0.12 [24] 0.5 [47]	0.24 0.47 [36] 0.25 [37]	-0.04 0.5 [49]	-1.06 2.26 [24] 1.04 [47]	1.47 1.59 [37] 1.53 [36]	1.96 1.04 [47]	-	-	-	0.01 -0.02 [24]	-0.01 -0.09 [37] -0.02 [36]	-0.006
X_A	X=0	4.30 4.40 [24] 4.51[24] Exp 4.37 [23] 4.10 [14] Exp 4.46[14]	4.82	5.25	1.42 (A) 2.29 (B) 1.62 (A) [24] 2.58 (B) [24] 1.61(A)[14] 2.58(B)[14]	1.79 (A) 2.60 (B) 1.58 (A) [23] 2.48 (B) [23]	1.95 (A) 2.88 (B)	-	-	-	0.31 0.24[24]	0.46 0.35 [23] 0.34 [14]	0.48	-0.01 -0.06[24]	-0.01 -0.02 [23] -0.02 [14]	-0.02
	X=0.25	4.06	4.65	4.66	1.42 (A) 2.26 (B)	1.65 (A) 2.53 (B)	1.55 (A) 2.62 (B)	0.46	0.50	0.57	0.33	0.44	0.47	-0.007	-0.01	-0.01
	X=0.5	3.36	3.96	3.99	1.19 (A) 2.11 (B)	1.52(A) 2.44(B)	1.68 (A) 2.76 (B)	-0.20	-0.49	-1.22	0.31	0.43	0.51	-0.001	-0.002	-0.008
	X=0.75	2.78	3.05	3.06	0.79 (A) 2.09 (B)	1.17(A) 2.44(B)	1.24 (A) 2.56 (B)	-0.39	-0.90	-1.01	0.34	0.52	0.48	0.007	0.007	-0.005
	X=1	2.15	1.98	1.99	0.69 (A) 1.95 (B)	0.89(A) 2.33(B)	1.23 (A) 2.71 (B)	-0.47	-1.12	-1.75	-	-	-	0.008	-0.12	0.001

Tableau (III.9): Les moments magnétiques totaux et partiels m_s (μ_B) calculés pour l'alliage $Fe_2Mn_xNi_{1-x}Si$ dans les deux types de structures $L2_1$ et X_A pour les différentes valeurs x ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

Composés $Fe_2Mn_xNi_{1-x}Si$	m_s (μ_B) Nos calculs	Tot			Fe			Mn			Ni			Si		
		X	LSDA	GGA	LSDA+U	LSDA	GGA	LSDA+U	LSDA	GGA	LSDA+U	LSDA	GGA	LSDA+U	LSDA	GGA
$L2_1$	X=0	2.06 3.15[24]	3.20	4.05	0.86 1.48[24]	1.44	1.91	-	-	-	0.43 0.4[24]	0.55	0.52	-0.03 -0.18[24]	-0.07	-0.1
	X=0.25	2.17	2.80	4.18	0.69	1.04	1.74	1.81	1.74	2.22	0.51	0.58	0.53	-0.03	-0.05	-0.08
	X=0.5	2.38	2.49	2.52	0.54	0.58	0.48	2.07	2.18	2.57	0.56	0.67	0.71	-0.02	-0.02	-0.03
	X=0.75	2.74	2.75	2.75	0.44	0.41	0.30	2.26	2.42	2.66	0.55	0.58	0.75	-0.01	-0.02	-0.02
	X=1	2.99 2.99[24] 2.00exp[24] 3.00[47]	3.00 3.00 [27] 3.00 [28]	3.00 3.00 [47]	0.32 -0.1[24] 0.22[47]	0.27 0.27[28] 0.01[27]	0.1 0.22[47]	2.30 3.22 [24] 2.59 [47]	2.45 2.46 [28] 2.41 [27]	2.75 2.59 [47]	-	-	-	-0.008 -0.02[24]	-0.01 -0.016 [28] - 0.06[27]	-0.01
X_A	X=0	4.30 4.40 [24] DFT 4.51 [24 Exp] 4.37[23] DFT 4.10 [14] Exp 4.46[14]	4.82	5.25	1.42(A) 2.29(B) 1.62(A) [24] 2.58(B) [24]	1.79 (A) 2.60 (B) 1.58 (A) [23] 2.48 (B) [23] 1.61 (A) [14] 2.58 (B) [14]	1.95 (A) 2.88 (B)	-	-	-	0.31 0.24 [24]	0.46 0.35 [23] 0.34 [14]	0.48	-0.01 -0.06 [24]	-0.01 -0.02[23] -0.02[14]	-0.02
	X=0.25	4.25	4.77	5.23	1.34(A) 2.34(B)	1.59(A) 2.17(B)	1.75(A) 2.87(B)	1.16	1.21	1.03	0.33	0.42	0.54	-0.01	-0.02	-0.03
	X=0.5	4.19	4.60	4.19	1.27 (A) 2.32 (B)	1.47 (A) 2.51 (B)	1.27 (A) 2.32 (B)	0.78	0.98	0.78	0.38	0.41	0.38	-0.01	-0.02	-0.01
	X=0.75	3.38	3.81	6.43	0.91 (A) 2.20 (B)	1.18 (A) 2.43 (B)	2.03 (A) 2.62 (B)	0.18	0.14	2.49	0.36	0.46	0.33	-0.00003	-0.007	-0.07
	X=1	2.63	3.03	3.00	0.60 (A) 2.05 (B)	0.88 (A) 2.33 (B)	1.29 (A) 2.67 (B)	-0.04	-0.15	-0.90	-	-	-	-0.001	-0.04	0.01

Tableau (III.10) : Les moments magnétiques totaux et partiels m_s (μ_B) calculés pour l'alliage $Fe_2Co_xNi_{1-x}Si$ dans les deux types de structures $L2_1$ et X_A pour les différentes valeurs x ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

Composés $Fe_2Co_xNi_{1-x}Si$	m_s (μ_B) Nos calculs	Tot			Fe			Co			Ni			Si		
		LSDA	GGA	LSDA+U	LSDA	GGA	LSDA+U	LSDA	GGA	LSDA+U	LSDA	GGA	LSDA+U	LSDA	GGA	LSDA+U
	X															
$L2_1$	X=0	2.06 3.15[24]	3.20	4.05	0.86 1.48[24]	1.44	1.91	-	-	-	0.43 0.4[24]	0.55	0.52	-0.03 - 0.18[24]	-0.07	-0.1
	X=0.25	3.14	3.66	4.71	1.22	1.48	2.03	1.61	1.86	1.93	0.55	0.60	0.54	-0.04	-0.07	-0.09
	X=0.5	3.52	3.93	5.13	1.26	1.47	2.06	1.66	1.80	1.95	0.56	0.59	0.52	-0.04	-0.06	-0.08
	X=0.75	3.77	4.17	5.47	1.25	1.44	2.05	1.66	1.79	1.94	0.49	0.53	0.52	-0.03	-0.04	-0.05
	X=1	4.04	4.41	5.78	1.25	1.41	2.02	1.63	1.78	1.93	-	-	-	-0.03	-0.04	-0.05
X_A	X=0	4.30 4.40 [24] 4.51 [24] Exp 4.37[23] 4.10 [14] Exp 4.46[14]	4.82	5.25	1.42(A) 2.29(B) 1.62 (A) [24] 2.58 (B) [24]	1.79(A) 2.60(B) 1.58 (A) [23] 2.48 (B) [23] 1.61 (A) [14] 2.58 (B) [14]	1.95(A) 2.88(B)	-	-	-	0.31 0.24 [24]	0.46 0.35 [23] 0.34[14]	0.48	-0.01 -0.06[24]	-0.01 -0.02 [23] -0.02[14]	-0.02
	X=0.25	4.32	4.94	5.34	1.40(A) 2.38(B)	1.70(A) 2.62(B)	1.85 (A) 2.88 (B)	1.08	1.21	1.22	0.36	0.46	0.51	-0.01	-0.01	-0.03
	X=0.5	4.53	5.08	5.387	1.39(A) 2.42(B)	1.66(A) 2.64(B)	1.77 (A) 2.86 (B)	1.11	1.23	1.24	0.36	0.46	0.51	-0.01	-0.01	-0.03
	X=0.75	4.65	5.09	5.25	1.35(A) 2.47(B)	1.57 (A) 2.65 (B)	1.64 (A) 2.86 (B)	1.05	1.16	1.13	0.35	0.40	0.51	-0.01	-0.02	-0.04
	X=1	4.70 4.99 [24] Exp 5.00 [24] 4.88 [47] Exp	4.96 5.00[47]	5.01	1.25(A) 2.50(B) 1.38 (A) [24] 2.82 (B) [24]	1.38(A) 2.65(B)	1.35 (A) 2.84 (B)	0.99 0.92 [24]	1.06	1.01	-	-	-	-0.02 -0.1[24]	-0.02	-0.05

III.5.1. Les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x = 0-1$)

D'après nos résultats (Voir Tableau (III.9)), la valeur expérimentale du moment magnétique total du Fe_2MnSi trouvé par Luo et al [24] est seulement $2 \mu_B$ par molécule alors que nos calculs prédisent une valeur de $3 \mu_B$, malgré que cette valeur est en accord avec le moment magnétique total calculé par d'autres groupes et par différentes méthodes de calcul [24,27, 28, 47]. Ce qui signifie que cet écart par rapport à l'expérience ne peut être attribué aux particularités de la méthode théorique. Par contre, cette réduction peut être due au désordre dans les sites atomiques de la structure de l'alliage. Cet écart par rapport à la valeur expérimentale est bien expliqué dans la réf [24]. Pour le composé parent Fe_2CrSi , son moment magnétique total prédit est de $2.00 \mu_B$ (Voir Tableau (III.8)) ce qui est similaire à la valeur rapportée dans les travaux [24,36, 37] et en bon accord avec le moment magnétique de saturation mesuré à 5K [24].

On voit d'après les Tableaux (III.8) et (III, 9), qu'avec le passage de la structure de type Cu_2MnAl au type Hg_2TiCu , le moment magnétique total augmente pour toutes les concentrations x sauf $x = 1$ (pour les composés parent Fe_2CrSi et Fe_2MnSi) (à l'exception pour Fe_2CrSi calculé par la LSDA).

Pour le composé parent Fe_2MnSi ou Fe_2CrSi ($x=1$), dans la structure de type- Hg_2TiCu , le moment magnétique provient principalement de Fe (B), et Mn (C) ou Cr (C) n'a qu'un faible moment, qui est aligné antiparallèlement à celui de Fe. Nos résultats utilisant la LSDA + U montrent l'existence d'une grande différence entre les valeurs calculées et les moments magnétiques observés pour Fe_2NiSi . Cependant, il n'est pas clair si les échantillons rapportés de manière expérimentale ont cristallisé dans la structure CuHg_2Ti (supposée dans les calculs), ou dans tout autre type de désordre, ou aux valeurs utilisées dans le présent travail, qui sont Fe (A) = 0,132 Ry et Fe (B) = 0,171 Ry et Ni (C) = 0,21 Ry, fournissant des valeurs assez bonnes pour les moments magnétiques.

Le moment magnétique total prédit de Fe_2CoSi est de $4.96 \mu_B$ ($5.01 \mu_B$) calculé par GGA (LSDA+U) respectivement. Ce résultat concorde bien avec le moment magnétique de saturation mesuré à 5K [24]. On voit d'après le Tableau (III.10) qu'en changeant la structure du type Cu_2MnAl au type Hg_2TiCu , le moment magnétique total augmente pour toutes les concentrations x sauf pour $x = 0.75$ et $x=1$ calculé par LSDA+U.

Dans les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, on voit clairement que le moment magnétique atomique dans la phase de type- Hg_2CuTi provient principalement du Fe-A et surtout les atomes de Fe-B. L'étendue de l'hybridation avec

l'atome du groupe principal Z(Si) est responsable de la divergence dans les moments magnétiques de Fe-A et Fe-B. Les plus petits moments de Fe-A peuvent être attribués à la réduction des moments magnétiques intrinsèques par hybridation avec l'atome Z [23,14].

Les moments magnétiques partielles de l'atome Fe (B) sont supérieurs à celles des atomes Fe (A). Les travaux de H.C Gupta et al [23] ont expliqué les moments magnétiques locaux différents pour deux atomes Fe (A) et Fe (B) dans la structure Hg₂CuTi-type par les environnements atomiques différents, c'est-à-dire, l'atome Fe (A) a quatre atomes de Fe (B) les plus proches voisins et quatre atomes de Si aussi bien que six atomes de Ni ou Mn tandis que l'atome Fe (B) a quatre atomes de Fe (A) les plus proches voisins et quatre atomes de Ni ou Mn aussi bien que six atomes de Si [23].

Pour les alliages Fe₂Mn_xNi_{1-x}Si (0 ≤ x ≤ 1), aucun moment magnétique localisé sur les atomes B n'est observé. L'existence d'un moment localisé sur les atomes B n'est pas une condition nécessaire pour l'apparition du ferromagnétisme demi-métallique dans les composés d'Heusler à base de Fe₂ (le cas de Fe₂MnSi). L'application de LSDA + U augmente les valeurs du moment magnétique total et donc la contribution de chaque atome.

III.5.2. Application de la règle de Slater Pauling aux alliages Fe₂YxNi_{1-x}Si (Y=Mn, Cr, Co) avec 0 ≤ x ≤ 1

L'explication détaillée de l'origine du magnétisme des alliages d'Heusler est très compliquée mais leurs moments magnétiques varient de façon régulière en fonction de leurs nombre d'électrons de valence et de leurs structures cristallines suivant la règle de Slater-Pauling généralisé (en magnéton de Bohr μ_B) équivalente au comportement Slater-Pauling pour les alliages binaires des métaux de transition [48], par l'équation suivante,

$$M_{\text{tot}} = n_v - 24 \quad (\text{III.3})$$

Où n_v et le nombre cumulé des électrons de valence, pour les métaux de transition utilisés dans notre étude, le Manganèse Mn contribua dans cette formule avec 7 électrons de valence des orbitales 3d⁵ et 4s². L'atome Fe avec 8 électrons de valence des orbitales 3d⁶ et 4s². Le Chrom Cr contribua avec 6 électrons de valence des orbitales 3d⁵ et 4s¹, le Nickel contribua dans cette formule avec 10 électrons de valence des orbitales 3d⁸ et 4s². L'atome de Co contribua avec 9 électrons de valence des orbitales 3d⁷ et 4s². Enfin, l'atome Si avec 4 électrons de valence des orbitales 3s², 3p².

Le chiffre 24 provient du total 6 fois le nombre d'atomes de l'alliage (quatre atomes) est c'est le total des orbitales remplis au dessous du niveau de Fermi comme déjà discuté dans le chapitre des généralités sur les alliages d'Heusler. À partir de cette règle on peut prédire la valeur du moment magnétique et savoir même si la demi-métallité dans les demi-métaux est dans la partie des spins minoritaires (dn) ou l'inverse (si le M_{tot} est négatif), reste à noter que cette règle est surtout pour les composés ternaires et qu'elle ne peut pas être très exacte pour les dérivés d'alliages quaternaires [49,50], un peu plus de détail sur l'application de cette règle est trouvé dans le travail de H.C. Kandpal et al [10].

III.5.2.a. L'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$

❖ Les composés parents (Fe_2MnSi et Fe_2NiSi)

- ❖ Le composé parent d'Heusler Fe_2MnSi a 27 électrons de valence et le moment magnétique total prédit est $3 \mu_B$ pour toutes les approches (GGA, LSDA, LSDA+U). Ces résultats concordent avec la règle de Slater-Pauling. Les calculs prévoient que le Fe_2MnSi est un ferromagnétique demi-métallique.
- ❖ Le composé parent Fe_2NiSi a 30 électrons de valence et le moment magnétique total est $2.06 \mu_B$, $3.20 \mu_B$, et $4.05 \mu_B$ calculé par LSDA, GGA, et LSDA+U, respectivement, dans la phase $L2_1$ et $4.30 \mu_B$, $4.82 \mu_B$, $5.25 \mu_B$ dans la phase X_A . On peut voir que ces résultats ne concordent pas avec la règle de Slater-Pauling de $M_t = Z-24$, qui prédit que le moment magnétique est $6 \mu_B$, comme celle observée dans les alliages d'Heusler à base de Co_2Fe où les moments moléculaires de Co_2FeAl et de Co_2FeSi sont d'environ $5 \mu_B$ et $6 \mu_B$, respectivement [51,52]. Le même résultat a été observé expérimentalement et théoriquement pour ce composé par les travaux de [34] et [23] donc les calculs prédisent que ce composé est un métal ferromagnétique.

❖ Les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$

Dans les composés d'Heusler X_2YZ , le moment magnétique de spin par molécule devient strictement un entier pour les ferromagnétiques demi-métalliques. Cependant, cette situation change pour les composés avec occupations de sites non entiers, comme les composés quaternaires stabilisés dans la phase $L2_1$ [53, 54, 34, 28]. Le moment peut devenir non-entier selon la composition, même pour un état demi-métallique. Si le moment magnétique total obtenu de la règle Slater-Pauling est proche de l'obtenu à partir des mesures expérimentales, il s'agit d'une indication du caractère demi-métallique du composé comme cela a été observé dans nos alliages.

Pour les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$), on constate que les moments magnétiques totaux pour les deux phases ne concordent pas avec la règle de Slater Pauling ($M_t = Z-24$). Cette tendance est sémiilaire comparant avec les travaux de la référence [53], pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Ga}_x$ les travaux de S. S. Pedro et al [53] expriment le désaccord entre les valeurs du moment magnétiques total calculées expérimentalement et celles qui sont calculées par la règle de Slater Pauling. Ces divergences peuvent être attribuées à un désordre atomique partiel dans la structure.

En raison du nombre total d'électrons $3d$ de Ni comparés à Mn, la substitution partielle de Ni avec Mn peut être considérée comme un dopage du système avec des trous qui peuvent changer les propriétés structurales, magnétiques et de transport [32]. Toutefois, la substitution de Ni par Mn dans l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ a entraîné une fois la réduction des moments magnétiques totaux et une autre fois l'augmentation de ces derniers. Cependant, il n'est pas clair si les échantillons rapportés expérimentalement cristallisés dans la structure CuHg_2Ti (supposée dans les calculs Fe_2NiSi), ou tout autre type de structure.

III.5.2. b. L'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$

❖ **Le composé parent Fe_2CrSi ($X=1$) :** On observe que le composé (parent) d'Heusler Fe_2CrSi a 26 électrons de valence et le moment magnétique total est $2 \mu_B$ (la structure $L2_1$) calculé par les approches (GGA, LSDA+U). Ces résultats concordent avec la règle de Slater-Pauling. Les calculs prévoient que le Fe_2CrSi est un ferromagnétique demi-métallique avec une orientation parallèle.

❖ **Les alliages $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$**

Dans le présent travail, la distribution du moment magnétique de spin obtenue dans la phase de type- Hg_2CuTi montre clairement qu'à partir de $x=0.5$ jusqu'à $x=1$ calculé par GGA et LSDA+U sont en bon accord avec la règle de Slater Pauling comme montre la Figure (III.11).

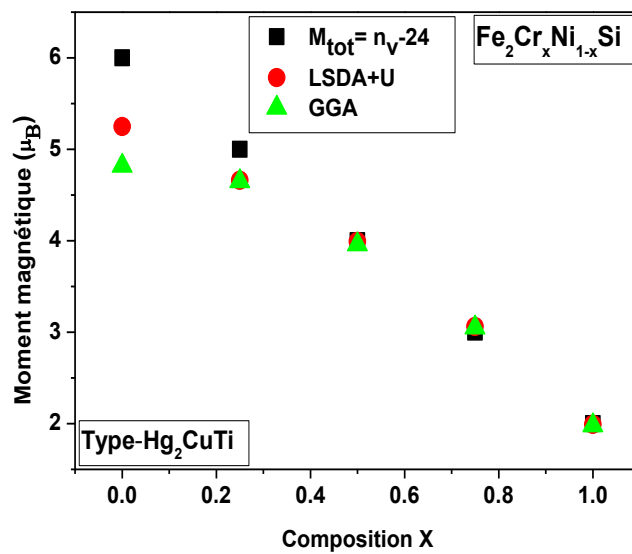


Figure (III.11) : Moment magnétique total en fonction de la composition x de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, calculé par GGA et LSDA+U et comparé par la courbe de Slater Pauling dans la phase de type- Hg_2CuTi .

III.5.2.c. L'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)**❖ Le composé parent Fe_2CoSi**

Le composé (parent) d'Heusler Fe_2CoSi à 29 électrons de valence et le moment magnétique total est de 4.96 (5.01) μ_B calculé par les approches GGA (LSDA+U) respectivement, pour la phase de type-Hg₂CuTi. Cette valeur ne vérifie pas la règle de Slater-Pauling, qui lui confère un caractère plus proche à un demi-métal.

Dans le présent travail, la distribution du moment magnétique de spin obtenue dans la phase X_A et la phase $L2_1$ montre clairement que ces matériaux ne sont pas en bon accord avec la règle de Slater Pauling. Nos résultats sont en bon accord avec les travaux théoriques et expérimentales [24, 27, 28, 47], [14, 24, 23], [24, 36, 37] et [24,44] pour les composés parents Fe_2YSi (Y=Mn, Ni, Cr, et Co) respectivement. Concernant les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$), nous avons présenté uniquement nos résultats dans les deux phases cela est dû à l'absence des travaux sur ces matériaux.

III.6. Propriétés électroniques

III.6. 1. Structure de bandes électroniques

Le calcul de la structure électronique joue un rôle important dans la détermination des propriétés magnétiques des composés d'Heusler et, en particulier, dans la prédiction du ferromagnétisme demi-métallique. En utilisant des calculs de la structure électronique, on peut concevoir des matériaux pour des applications spintroniques spécifiques.

Pour cela, nous étudions les structures de bandes des alliages quaternaires $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$). Les calculs de la structure de bandes ont été effectués dans la base de DFT dans les approximations LSDA et GGA. Par conséquent, les calculs de la structure de bandes doivent être effectués très soigneusement. Pour certains composés, les propriétés magnétiques ne peuvent pas être expliquées correctement. La raison a été trouvée dans une sous-estimation de la corrélation électronique. Nous avons également utilisé les calculs LSDA + U pour rendre compte de ce terme. En plus les approches EVGGA et mBJ (GGA, LSDA) ont été réalisées. Ces deux dernières sont utilisées dans le but d'améliorer les valeurs des gaps. Et pour confirmer la demi-métallicité de certains alliages nous avons besoin de calculer le spin gap qui est la différence entre le niveau de Fermi et le maximum de la bande de valence.

Les calculs ont été réalisés en utilisant les paramètres cristallins optimisés par nos calculs. Les bandes d'énergie donnent des énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semiconducteurs, le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction qui sont séparées par une bande interdite ou gap. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

III.6.1.a. L'études des alliages $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ avec ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

Les alliages $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ sont ferromagnétiques. Nous avons donc calculé la structure de bande (BS) pour les spins majoritaires et minoritaires à $T=0$ K pour les deux types de structures, type- Cu_2MnAl et type- Hg_2CuTi et pour les différentes approximations GGA, LSDA et LSDA+U. Vu la différence envisagé entre les approches LSDA et GGA (LSDA+U) l'orsque $x=0.5, 0.75$, et 1, pour la structure de type $-\text{Cu}_2\text{MnAl}$, nous avons prouvé (confirmé) cette différence dans le calcul de la densité d'état. Les

Figures (III.12) et (III.13) illustrent la structure de bandes calculées pour la bande de spins majoritaires et la bande de spins minoritaires des alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) respectivement, dans le type-Cu₂MnAl calculée par l'approximation LSDA+U.

Pour le type-Cu₂MnAl et d'après nos résultats obtenus nous constatons que pour les électrons de spins majoritaires (Spin up) la structure de bandes des électrons majoritaires montre un caractère métallique dans toute la gamme x pour les deux alliages ($\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$) calculée par les différentes approximations (GGA, LSDA, LSDA+U).

La situation est assez différente pour la bande de spins minoritaires (Figure (III.12) et (III.13)), la structure de bandes des électrons minoritaires montre un caractère métallique dans la gamme $0 \leq x \leq 0.25$. Pour $x=0.5$ la structure de bandes montre un pseudo gap au niveau de Fermi pour les deux alliages (voir les Figures (III.12) et (III.13)) et pour $0.75 \leq x \leq 1$ où E_F apparaît dans la bande interdite, donc les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$, Fe_2MnSi , $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$ et Fe_2CrSi pour les électrons minoritaires sont des semi-conducteurs à bande interdite indirecte, l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$ ($\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$) et le composé Fe_2MnSi (Fe_2CrSi) possèdent un gap indirect, le premier suivant la direction $\Gamma \rightarrow R$ ou le maximum de la bande de valence se situe au point Γ et le minimum de la bande de conduction est au point R (le cas de $x=0.75$), le deuxième suivant la direction $\Gamma \rightarrow X$ ou Le maximum de la bande de valence se situe au point Γ et le minimum de la bande de conduction est au point X (le cas de $x=1$).

Par contre les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Si}$ ($x=0.5$) possèdent un pseudo gap. Le gap calculé est d'environ 0,11 (0,56) eV pour $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$ et 0.12 (0.38) eV pour $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$ en utilisant GGA (LSDA+U) respectivement. Pour $x=1$ (Fe_2MnSi et Fe_2CrSi), il est d'environ 0.50 (0.86) eV pour Fe_2MnSi et d'environ 0.52 (0.72) eV pour Fe_2CrSi en utilisant GGA (LSDA+U) respectivement.

Pour les deux alliages ($\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$), ce gap est absent en utilisant l'approximation LSDA, qui indiquent l'existence d'une densité d'états (DOS) dans l'état minoritaire au niveau de Fermi dans les cas de $x = 0,75$ et 1, ceci est dû à des bandes 3d moins dispersives. Dans ce cas, la méthode LSDA + U qui prend en compte l'interaction de Coulomb sur le site améliore de manière significative les propriétés électroniques et magnétiques. On voit aussi que le paramètre U ouvre l'écart d'énergie dans l'état de spin minoritaire. Généralement, la largeur de la bande interdite augmente avec l'inclusion de U dans le schéma LSDA. Cependant, le gap existait déjà pour les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$, Fe_2MnSi et $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$, Fe_2CrSi lors de l'utilisation de GGA pour les calculs. Cela

signifie que U ne crée pas le ferromagnétisme demi- métallique mais confirme la propriété demi- métallique des deux alliages. Ces résultats suggèrent que la substitution partielle des atomes de Mn ou Cr aux atomes de Ni est efficace dans l'apparition de la demi-métallicité dans les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ de type Cu_2MnAl . Nous concluons que les alliages d'Heusler à base de Fer tel que $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$, Fe_2MnSi , $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$ et Fe_2CrSi dans le type Cu_2MnAl montrent une véritable demi-métallicité.

Pour les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Si}$, les états majoritaires et minoritaires des électrons montrent des intersections avec le niveau de Fermi (voir Figures (III.12) et (III.13)), montrant un caractère métallique pour les deux orientations de spin. Ces alliages présentent une région de très faible densité d'états minoritaires au lieu d'un véritable intervalle ; pseudo gap. Ces alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Si}$ d'Heusler ferromagnétique montrent fausse demi-métallicité à $T=0\text{ K}$, ils sont presque demi-métalliques. Le même résultat a été trouvé par les calculs de M. Belkhouane et al [27] qui ont étudié le quaternaire $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ et ceux de Galanakis et al [51] qui a également trouvé un très petit DOS de la partie minoritaire au niveau de Fermi et pas un véritable écart. Récemment, Shan et al [55] ont démontré expérimentalement la demi-métallicité de $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ à température ambiante. L'étude expérimentale de Shan et ses collaborateurs [55], nous a permis de calculer ces alliages (le cas de $x=0.5$) avec les approximations, EV-GGA et mBJ (GGA). Nos résultats trouvés par l'approche mBJ-GGA donne un écart de 0.17 et 0.15 eV pour $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Si}$ respectivement et la polarisation est de 98 % et 99.60 % respectivement et le calcul de spin gap donne des valeurs négatives ce qui confirme que nos alliages sont plus proche à la demi-métallicité.

En même temps, et d'après les figures, on voit clairement que les bandes de spins majoritaires et les bandes de spins minoritaires montrent des intersections avec le niveau de Fermi dans le cas de $x=0$ et 0.25 et avec l'augmentation de la composition de Mn ou Cr le niveau de Fermi coupe la bande de valence de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Si}$ ($\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Si}$), puis il se situe approximativement au sommet de la bande de valence dans le cas de $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$ ($\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$), et enfin il se déplace vers le centre de l'intervalle d'énergie lorsque $x=1$ comme illustré sur les Figures (III.12) et (III.13).

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le niveau de Fermi de $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$ se situe au sommet de la bande de valence. Par conséquent, leurs demi-métallicité est facilement détruite par l'excitation thermique. Nous avons souligné que la demi-métallicité de ces alliages d'Heusler à base de Fe_2 est très sensible à l'ordre atomique.

Les bandes majoritaires autour du niveau de Fermi sont dues à la forte hybridation des états d des atomes de Fe, Mn, Cr et Ni. L'origine du gap dans l'état de spins minoritaires est discuté sur l'hybridation $d-d$ entre les atomes de métaux de transition qui joue un rôle important dans l'origine de ce gap, dans le type Cu_2MnAl , I. Galankchi et al [51] expliquent que l'origine de cet écart découle essentiellement de l'hybridation covalente entre les états " d " des atomes de Fe, Mn, Cr et Ni (Dans nos cas) ce qui conduit à la formation de liaison liantes et antiliante avec un espace entre les deux.

Selon Galanakis et ses collaborateurs [51] l'origine du gap dans le cas des alliages Full-Heusler est établie par l'hybridation entre les orbitales plus proches voisins Mn (Cr)-Mn (Cr)- $3d$ et aussi entre les orbitales plus proches voisins Fe-Mn (Cr)- Ni- $3d$. Il est bien connu que dans l'hybridation entre les atomes à haute valence, les liaisons des hybrides sont principalement localisées, tel que Fe, tandis que les états antiliants inoccupés sont principalement sur le métal de transition à faible valence, comme Mn (Cr). C'est clair que les états Fe, Mn (Cr) et Ni- $3d$ se comportent différemment. Le Fe- $3d$ les états sont presque complètement occupés et ne montrent aucuns échanges. Par conséquent, les atomes de Fe ont seulement de petits moments et contribuent peu au magnétisme.

On peut dire que les alliages d'électrons à haute valence comme dans le cas des électrons de valence de l'atome Mn ou Cr le gap augmente linéairement lorsque l'on remplace le Ni par Mn ou Cr, le déplacement du gap vers le niveau de Fermi a été observé dans les calculs dans le cas ($x=0.75$ et 1). Il convient également de noter que le remplaçant de Ni par Mn ou Cr conduit à l'apparition d'un gap, ce dernier augmente à partir de $x=0.75$ jusqu'à $x=1$) ou on peut conclure qu'avec l'augmentation de la composition x des atomes Mn ou Cr, les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0,0.25,0.5,0.75,1$) changent la nature d'un métal ($x=0,0.25,0.5$) à un demi-métal ($X=0.75,1$).

Les résultats numériques relatifs aux gaps énergétiques des composés ternaires et leurs alliages sont indiqués dans le Tableau (III.11), lequel contient également des données expérimentales et théoriques sur les composés ternaires. Les résultats obtenus sur les alliages constituent une prédiction de leurs propriétés électroniques, du fait de l'absence dans la littérature de travaux théoriques et expérimentaux sur ces alliages.

Tableau (III.11) : Les valeurs du gap énergétique pour les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ dans la phase de type-Cu₂MnAl

Alliages	X	Eg (eV)					
		GGA	EVGGA	LSDA	LSDA+U	mBJ(GGA)	mBJ(LSDA)
$\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ (Type-Cu ₂ MnAl)	X=0.75	0.11	0.20	/	56	0.47	0.49
	X=1	0.50 0.507 [32] 0.58 [27]	0.71	/ 0.56 [24]	0.86	0.94	0.78
$\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ (Type-Cu ₂ MnAl)	X=0.75	0.12	0.21	/	0.38	0.44	0.50
	X=1	0.52 0.55 [37] 0.54 [36]	0.64	/ 0.42 [24]	0.72	1.07↓ (Γ-x) 0.42↑ (Δ-x)	1.06↑ (Γ-x)

Pour les composés ternaires, précisément Fe_2MnSi , on notera que nos résultats obtenus par GGA sont en accord avec les travaux expérimentaux et théoriques de Luo et ses collaborateurs [24] et d'autres travaux théorique [27,32]. Pour le composé Fe_2CrSi , on constate que la valeur du gap d'énergie obtenue par les approximations GGA, EV-GGA et LSDA+U est sur-estimée en comparaison avec la valeur trouvée par les travaux de Luo et ses collaborateurs et les résultats de la GGA en bon accord avec les références [36,37].

D'après nos résultats concernant l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$ ($\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$) on note que l'approche mBJ (LSDA) confirme les résultats trouvés pour le gap calculé par GGA et LSDA+U et qui est absent par la LSDA, dans ce cas on peut dire que la mBJ (LSDA) donnent des résultats plus importants pour cet alliage et pour le composé Fe_2CrSi mais on ne peut pas conclure son efficacité pour les alliages d'Heusler. Le cas de Fe_2CrSi , on a trouvé que ce composé est un semi-conducteur dans les deux directions (↑up est ↓ dn) calculé par mBJ-GGA. Ce résultat est en désaccord avec les autres travaux.

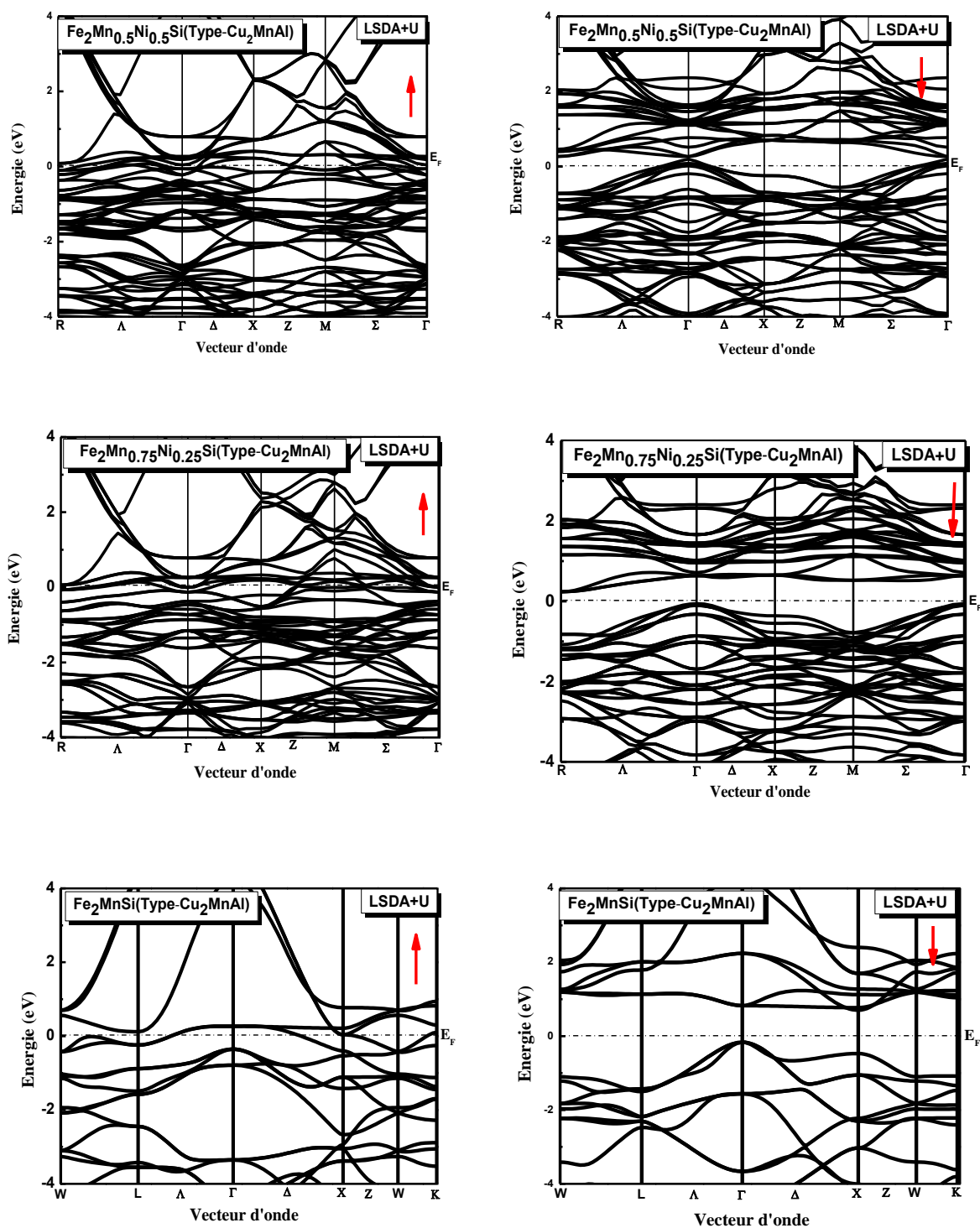


Figure (III.12) : Les structures de bandes d'énergie (\uparrow et \downarrow) calculées pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0.5, 0.75, 1$) dans la phase stable du type- Cu_2MnAl avec l'approximation LSDA+U.

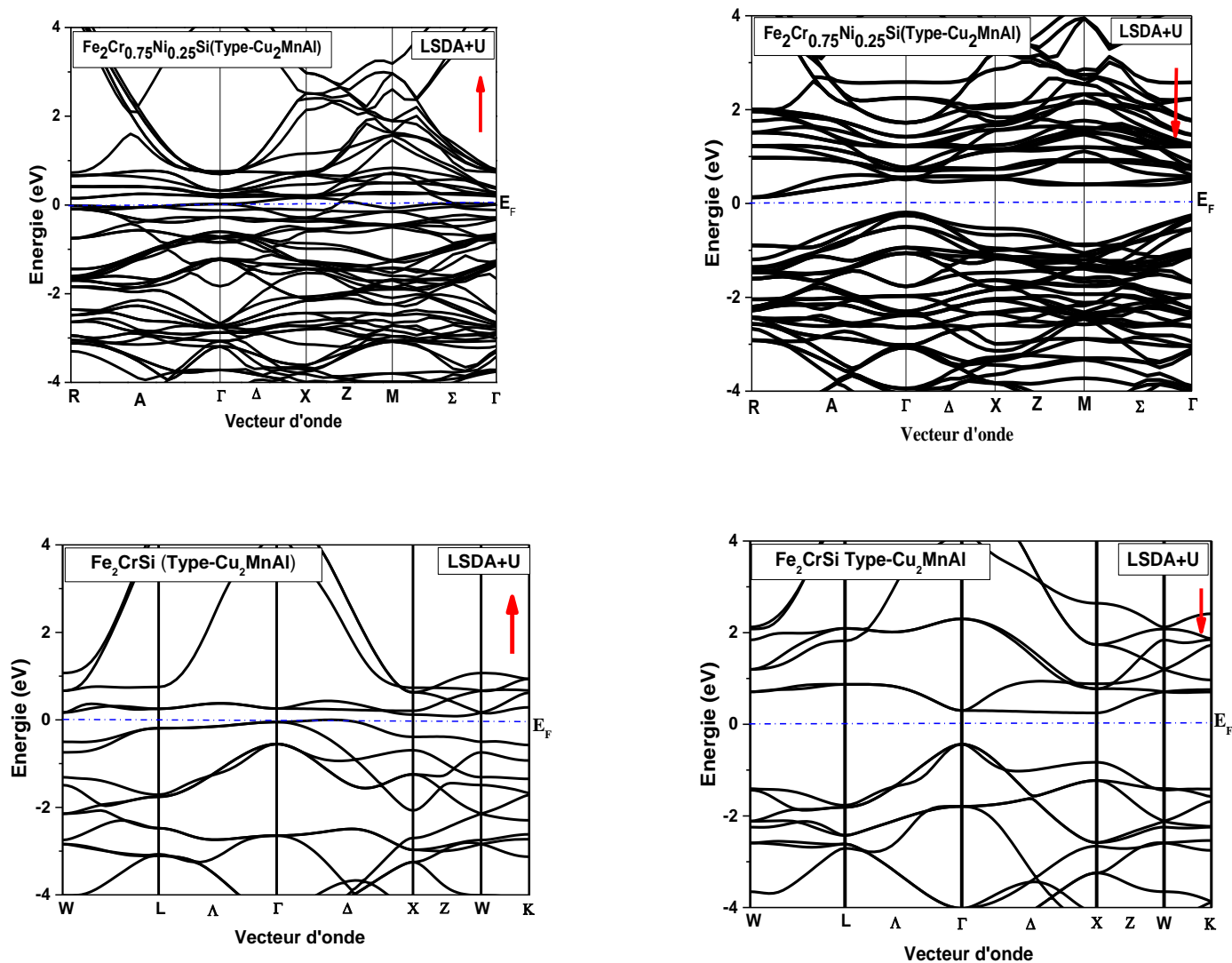


Figure (III.13) : Les structures de bandes d'énergie (\uparrow up et \downarrow dn) calculées pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x= 0.75, 1$) dans la phase stable du type- Cu_2MnAl avec l'approximation LSDA+U.

Nous avons calculé la structure de bandes des alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans le type Hg_2CuTi par les différentes approximations (GGA, LSDA, LSDA+U) et à cause de la similarité des résultats pour les deux alliages, nous avons présentés les résultats de l'approximation LSDA+U des alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25$) et $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5$), chaque alliage de son état stable.

La Figure (III.14) illustre la structure de bandes calculée pour la bande des spins majoritaires et la bande des spins minoritaires de (a) $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25$) et (b) $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5$), dans leurs états stables de la phase de type Hg_2CuTi calculée par l'approximation LSDA+U.

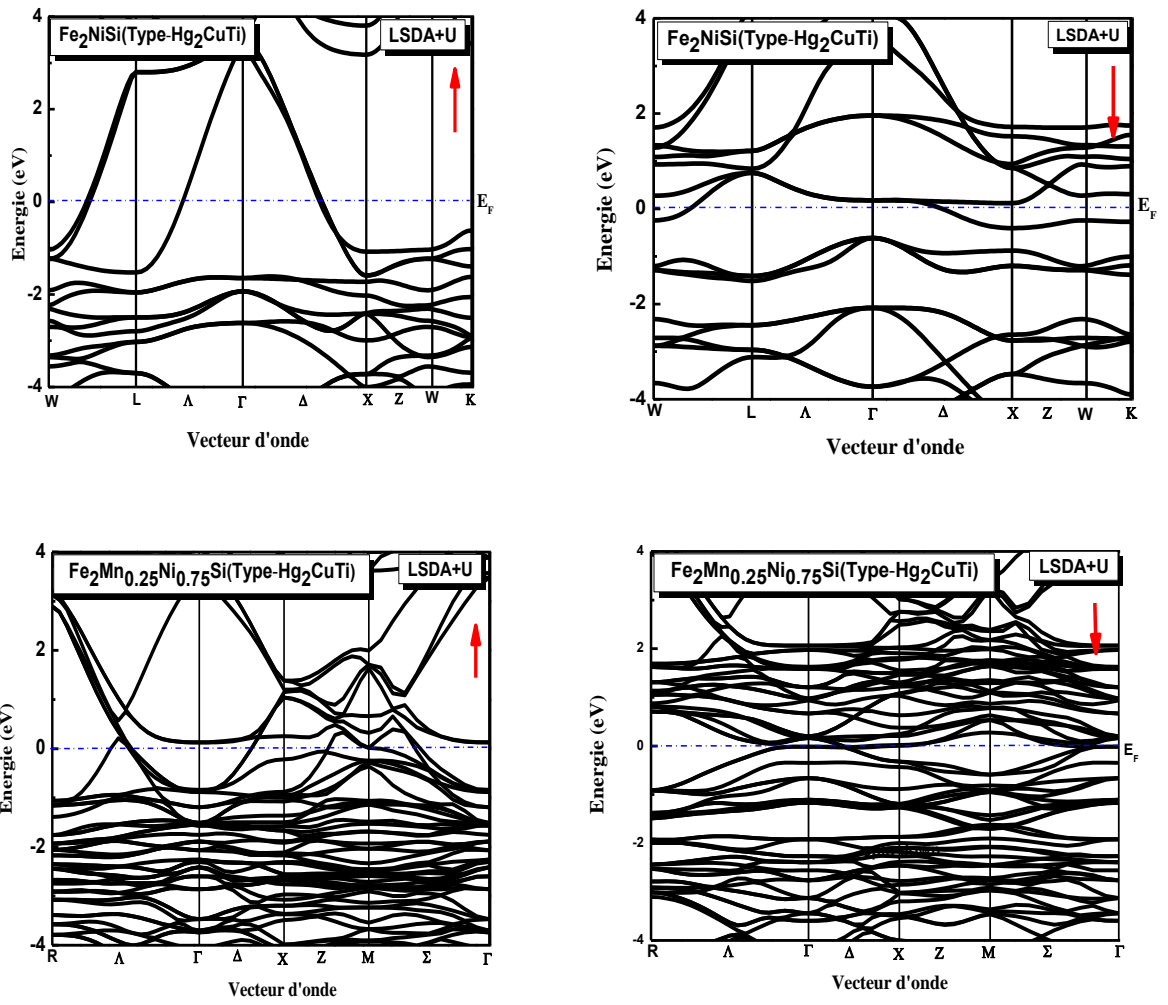
D'après nos résultats obtenus nous constatons que pour les électrons de spins majoritaires et minoritaires ($\text{up}\uparrow$ et $\text{dn}\downarrow$) la structure de bandes des électrons majoritaires et minoritaires montre un caractère métallique pour les deux alliages $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5$), et $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0, 0.25$).

Pour le type- Hg_2CuTi les densités d'états calculées présentés dans cette étude (Tableaux (III.12) et (III.13)), montrent le comportement faux demi-métallique des composés Fe_2MnSi et Fe_2CrSi (un caractère faux demi-métallique) avec une très faible densité d'états électronique au niveau de Fermi calculée par LSDA+U.

Le composé Fe_2NiSi se comporte comme un métal dans les deux types de structures $L2_1$ et X_A . Nos résultats concordent bien avec les travaux expérimentaux et théoriques de Luo et ses collaborateurs [24], et les travaux théoriques de H.C. Gupta et ses collaborateurs [23].

En résumé que pour les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0.75, 1$), les résultats indiquent que ce sont des demi-métaux ferromagnétiques (HMF) où les électrons au niveau de Fermi sont polarisés à 100 % dans la phase $L2_1$. L'effet du type de structure sur la nature demi-métallique des alliages d'Heusler est considérable. Ceci est dû à la sensibilité de la bande interdite pour les états de spins minoritaires aux changements dans l'hybridation des orbitales atomiques en raison de changements dans les positions atomiques.

(a)



(b)

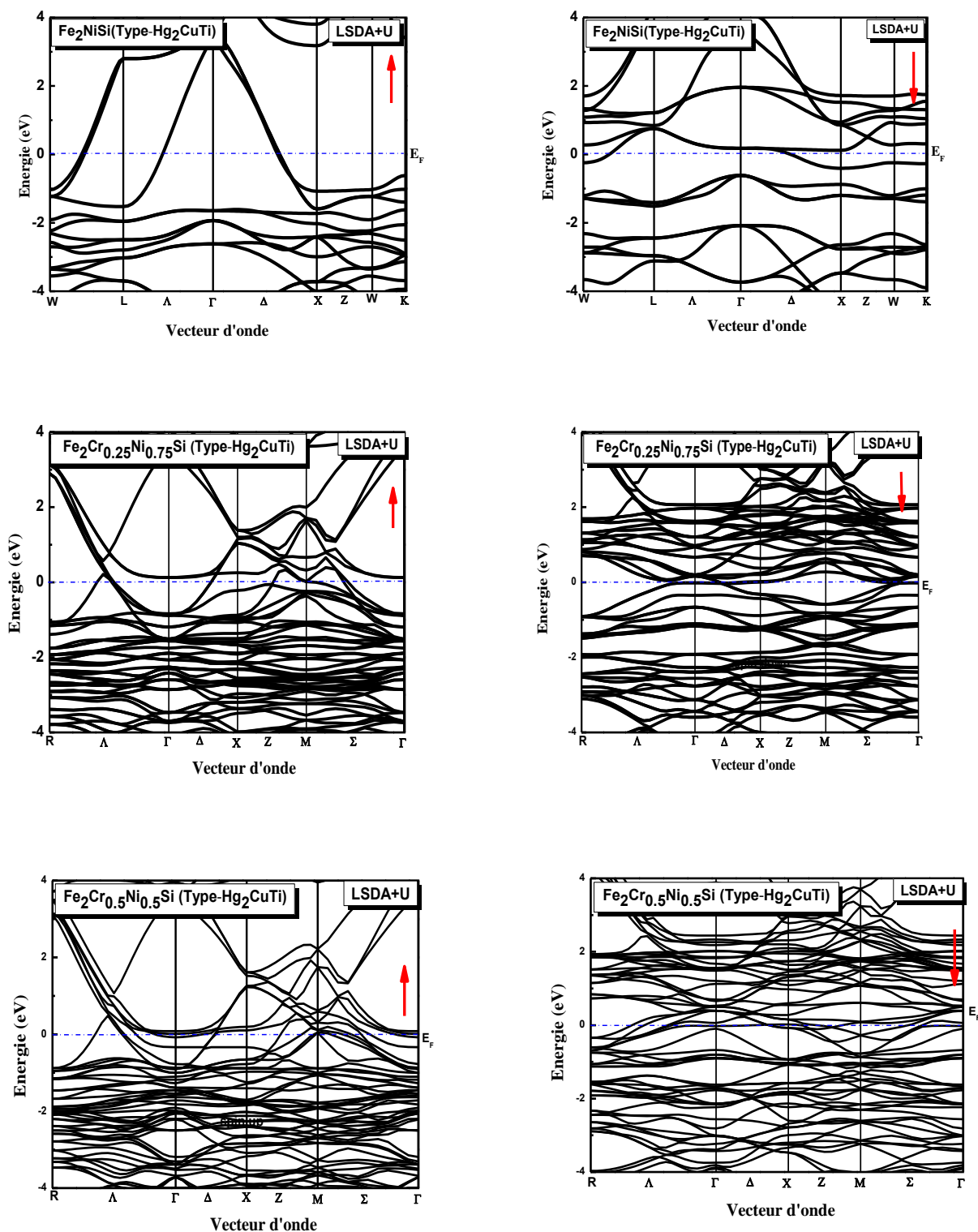


Figure (III.14) : Les structures de bandes d'énergie (\uparrow up et \downarrow dn) calculées pour (a) l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x = 0, 0.25$) et (b) l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x = 0, 0.25, 0.5$) dans la phase stable de type-Hg₂CuTi avec l'approximation LSDA+U

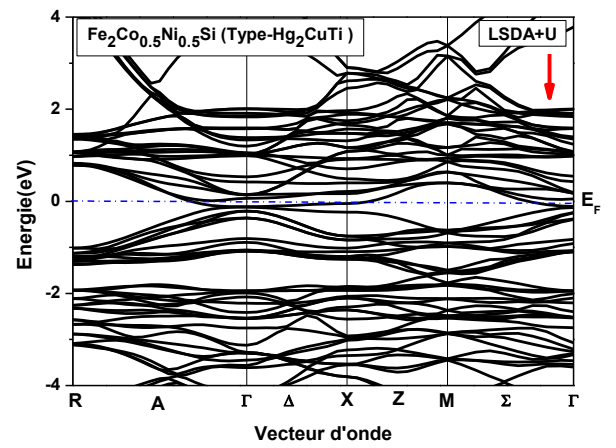
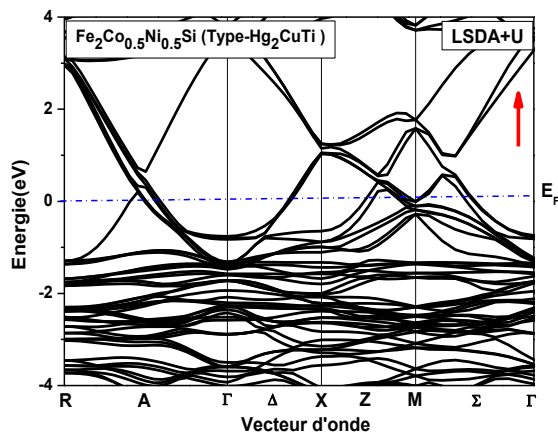
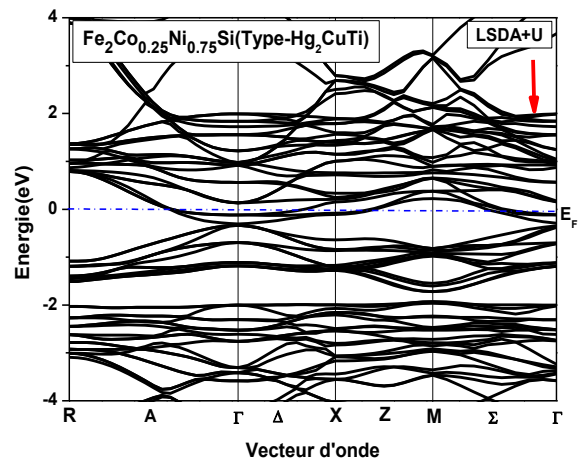
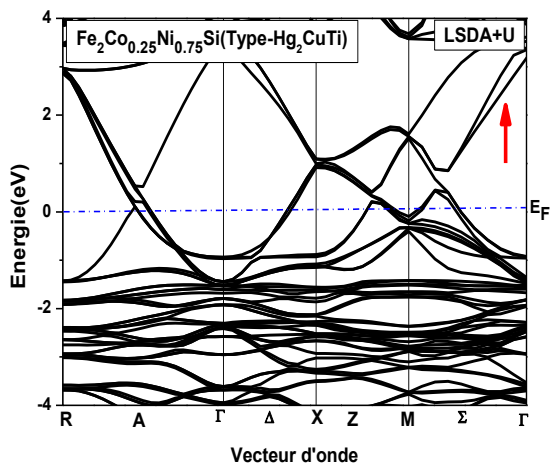
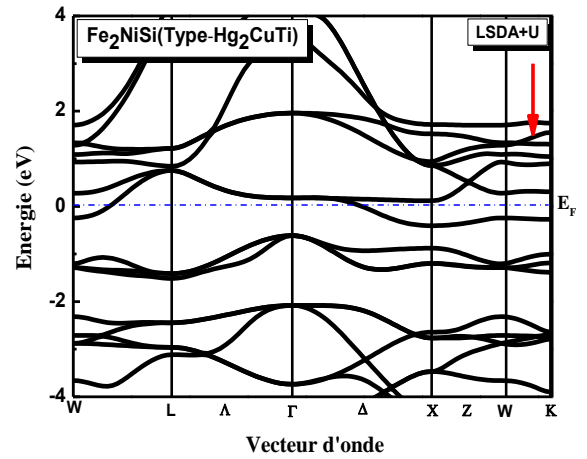
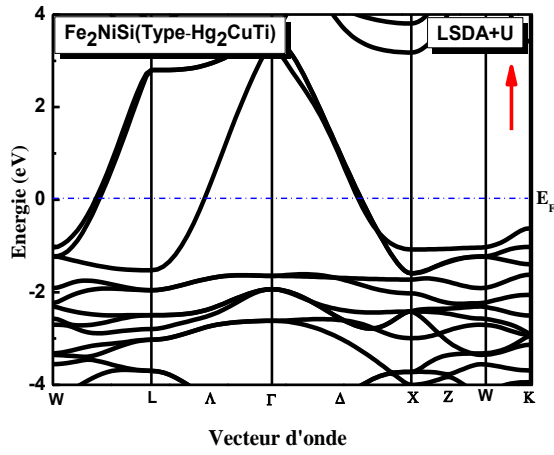
III.6.1.b. L'étude de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

Les alliages $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) sont ferromagnétiques. Nous avons donc calculé la structure de bandes (BS) dans les deux orientations de spins majoritaires et minoritaires aux conditions ambiantes pour les différentes approches (GGA, LSDA, LSDA+U)

Les structures de bandes obtenues pour chaque alliages par l'utilisation des approximations LSDA, GGA et LSDA+U, dans les deux types de structures ont des allures très similaires avec seulement un léger déplacement de quelques bandes, exception pour le composé Fe_2CoSi calculé par l'approche LSDA+U dans l'états de spins minoritaires pour la phase X_A , nous avons présenté les résultats de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) calculés par la LSDA+U pour les deux phase X_A (la phase stable) et la phase de type- Cu_2MnAl .

La structure de bandes calculée pour la bande de spins majoritaires et la bande de spins minoritaires de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) dans les deux types de structures X_A et $L2_1$, montre un caractère métallique pour les deux orientations de spins, dans toute la gamme x et nous avons présenté uniquement les résultats de la phase la plus stable (Figure (III.15)).

Le calcul de la densité d'états identifie le comportement faux demi- métallique pour le composé Fe_2CoSi (une faible densité dans l'état minoritaires). Ce composé est plus proche à un demi-métal, et la polarisation de spin est obtenue (92 %) calculée par l'approche LSDA+.U (Voir le Tableau (III.14) et la Figure (III. 15)).



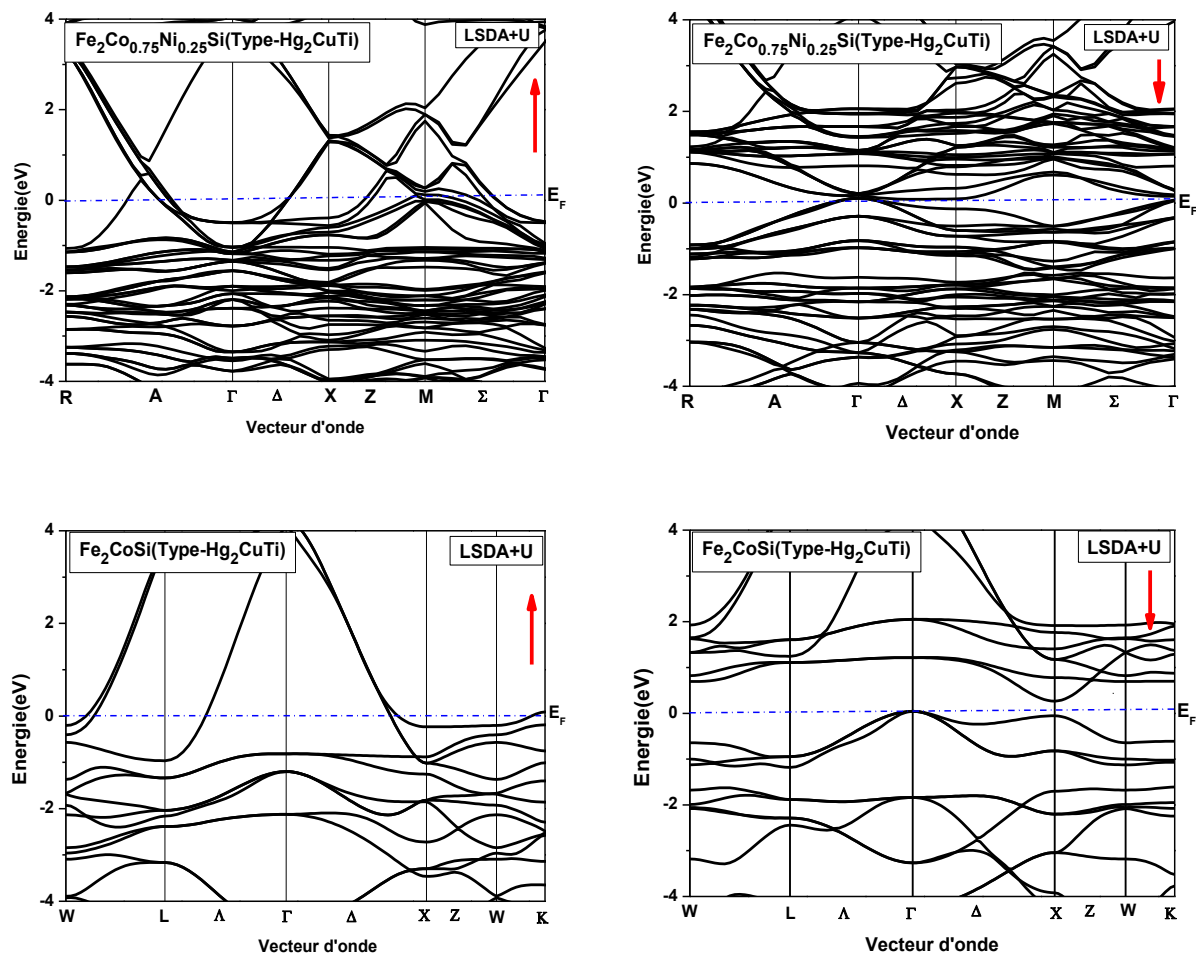


Figure (III.15) : Les structures de bandes d'énergie (\uparrow up et \downarrow dn) calculées pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans la phase stable de type Hg_2CuTi avec l'approximation LSDA+U.

D'après nos résultats obtenus nous constatons que pour les électrons de spins majoritaires ($up\uparrow$) et minoritaires ($dn\downarrow$), la structure de bandes montre un caractère métallique dans toute la gamme x pour l'alliage $Fe_2Co_xNi_{1-x}Si$ calculée par les différentes approximations (GGA, LSDA et LSDA+U).

Pour le composé Fe_2CoSi , on observe une structure de bandes très particulière avec une propriété conductrice dans la majorité et une bande interdite (pas un véritable gap) dans l'état de spins minoritaires. Cette structure de bande particulière suggère qu'il existe une forte différence de conductivité pour les électrons de spins minoritaires et majoritaires. Dans les états majoritaires, les bandes traversent le niveau de Fermi (voir Figure (III.15)), ces bandes se dispersent fortement et contribuent principalement à la forte densité dans les états majoritaires. La situation est différente dans l'état de spins minoritaires peu de bandes plates semblent être simplement fermées à la suite de bandes touchant le niveau de Fermi aux points de haute symétrie (Γ) et la polarisation de spin calculée au niveau de Fermi E_F est de 92% calculé par la LSDA+U.

Luo et ses collaborateurs [24] ont étudié expérimentalement le composé Fe_2CoSi , ils ont noté que pour Fe_2CoSi , qu'il existe une bande interdite avec une petite quantité de DOS dans la bande de spins minoritaires autour du niveau de Fermi, ce niveau se situe au bord de l'écart d'énergie de sorte qu'aucune polarisation de spin élevée n'est obtenue (47 %). Même résultats ont été trouvés par les travaux de Hongzhi Luo et ses collaborateurs [56] (66.1 %). Les deux travaux mentionnent que ce composé est un métal ferromagnétique.

Y. Du et ses collaborateurs [34] ont étudié théoriquement l'alliage $Fe_2Co_{1-x}Cr_xSi$ et ils suggèrent que l'alliage $Fe_2Co_{1-x}Cr_xSi$ lorsque $x=0$ est un demi métal avec un très petit gap calculé par GGA+U, ils ont trouvé que la valeur de la bande interdite demi-métallique est 0.05 eV, par l'augmentation de la composition Cr, le gap s'élargit.

L'étude est différente par les travaux expérimentaux et théorique de la référence [44], ils ont mentionné que les calculs de premiers principes révèlent que Fe_2CoSi a une structure de bande très particulière avec une propriété conductrice dans la majorité et une bande interdite presque nulle dans l'orientation de spins minoritaires (Voir Figure (III.16) (a)). Cette structure de bande particulière suggère qu'il existe une forte différence de conductivité pour les électrons de spins minoritaires et majoritaires. Suivant la classification de Wang et ses collaborateurs [57], le comportement à bande interdite nulle des électrons minoritaires convertit le caractère semi-conducteur avec un intervalle nul [58], en un ferromagnétique demi-métallique sans intervalle. Néanmoins, ils ont prouvé que la polarisation de spin calculée au niveau de Fermi est toujours 100% et le moment

magnétique calculé comme étant égal à $5 \mu_B$, comme observé expérimentalement. Ce genre des matériaux est défini comme un demi-métal à intervalle nul [44].

C'est pour cette raison nous avons aussi calculé la structure de bande de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ dans la phase X_A , par les approches EV-GGA et mBJ (GGA), et d'après nos résultats trouvés, un excellent accord trouvé par la mBJ (GGA) et les travaux expérimentaux de la référence [44], concernant la polarisation du composé Fe_2CoSi .

Les résultats de l'approximation mBJ (GGA), montrent l'existence du gap pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ dans le cas ($x=0.75$ et 1) (Voir Figure (III.16) (b)).

On voit clairement que l'approche mBJ (GGA) ouvre l'écart d'énergie qui est absent par les autres approximations et donne des résultats plus important pour le composé Fe_2CoSi (P=100 %) et l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$ (P=100 %). Nos résultats par l'approche mBJ (GGA) pour le composé parent Fe_2CoSi concernant la polarisation est en excellent accord avec les travaux expérimentaux de la référence [44] mais en désaccord avec le gap trouvé.

On peut rien dire pour l'apparition du gap dans l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$ qui est calculé par la mBJ (GGA), car la réponse repose sur l'expérimental concernant nos cas. On peut dire que l'approche (mBJ) est très efficace, mais malheureusement on ne peut pas conclure son efficacité dans le cas de nos alliages puisqu'on ne dispose pas de résultats expérimentaux pour confirmer la validité de la méthode. Dans notre étude nous avons pu voir l'efficacité de cette méthode pour les alliages d'Heusler, même si ce potentiel dans sa formulation théorique ne tient pas compte de l'excitation des états électroniques. Il reste maintenant à comparer cette méthode sur le plan pratique et théorique avec d'autres approches correctives.

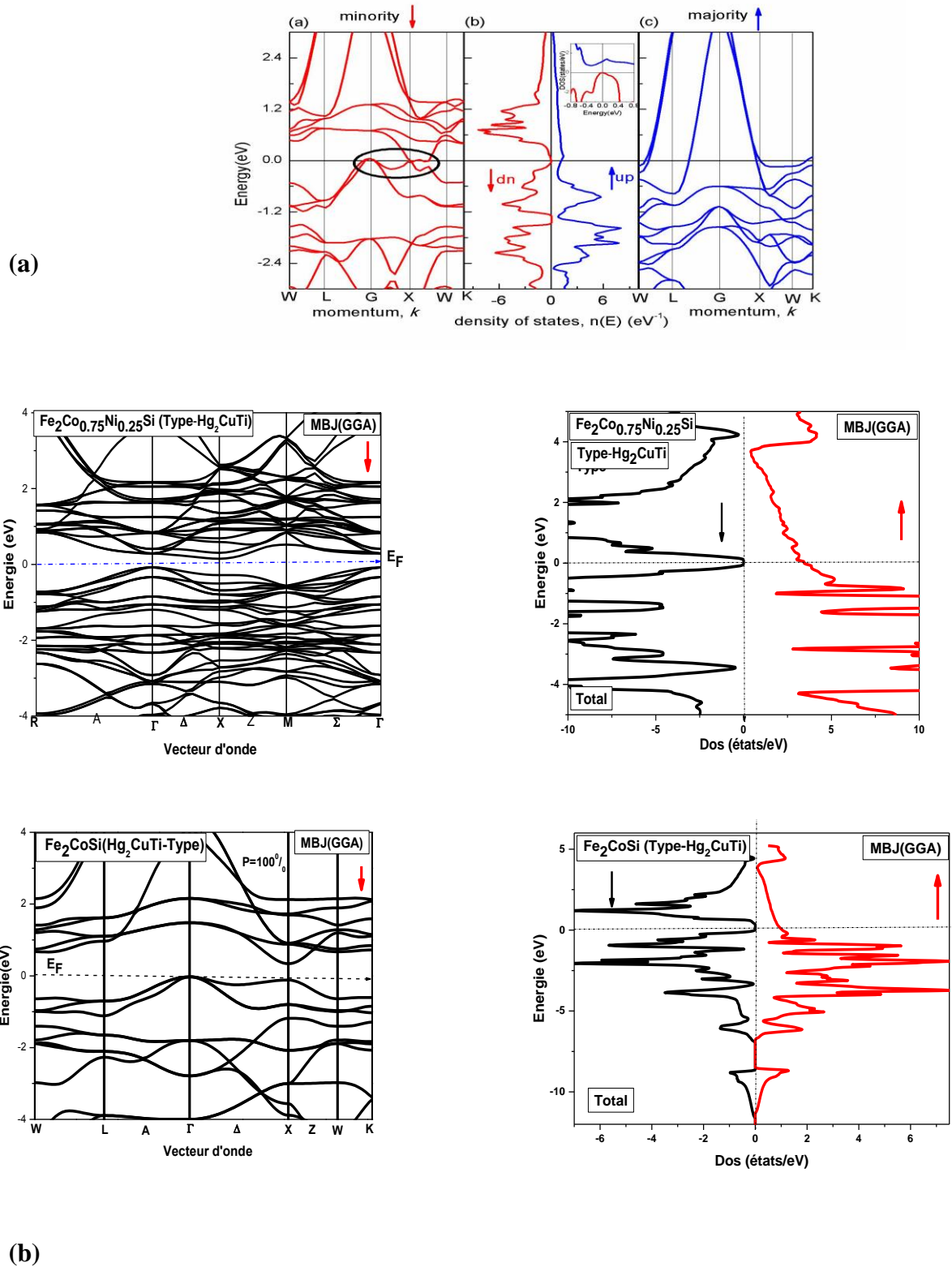


Figure (III.16) : La structure de bandes et la densité d'état total (up↑ et dn↓) de Fe₂CoSi dans la phase de type-Hg₂CuTi (a) [44], (b) l'alliage Fe₂Co_{0.75}Ni_{0.25}Si et Fe₂CoSi, nos calculs avec mBJ-GGA.

Une discussion plus détaillée pour mieux comprendre ces résultats nécessite une détermination de la source de chaque bande dans les deux directions ($up\uparrow$ et $dn\downarrow$) et ça viendra dans la discussion des résultats obtenus pour les densités des états totales et partielles.

III.7. Densité d'états

La densité d'états électroniques (DOS) est une grandeur essentielle pour calculer la distribution d'énergie des électrons dans les bandes de valence et de conduction. Le DOS est utilisé pour l'analyse visuelle rapide de la structure de bandes d'énergie et peut également aider à comprendre les changements de la structure électronique, lorsque la maille primitive est sous une contrainte externe. Il est souvent utile de savoir si les crêtes principales dans le DOS sont de caractère s , p , ou d . Les analyses des densités d'états partiels (PDOS), peuvent résoudre ce problème et permettant de calculer la contribution de chaque orbitale atomique à une bande d'énergie donnée.

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est intéressant de déterminer les spectres des densités d'états totales et partielles afin d'analyser et connaître le type d'hybridation et les états responsables de la liaison.

Dans notre étude, le calcul de la densité d'états apparaît comme un moyen de vérifier la validité des diagrammes de bandes sur toute la zone de Brillouin, et pas seulement sur des directions privilégiées. La densité d'états de chaque composé a été calculée par les approximations LSDA, GGA, et LSDA+U. Les densités d'états totales, calculées par les différentes approches LSDA, GGA, et LSDA+U pour les alliages $Fe_2Cr_xNi_{1-x}Si$, $Fe_2Mn_xNi_{1-x}Si$ dans la phase de type-Cu₂MnAl sont respectivement illustrées sur les Figures (III.17) et (III.18).

III.7.1. Les alliages $Fe_2Mn_xNi_{1-x}Si$ et $Fe_2Cr_xNi_{1-x}Si$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

Pour le type-Cu₂MnAl ; de la variation de DOS on peut observer que les bandes de valence de spins majoritaires et minoritaires s'éloignent du niveau de Fermi (le cas $x=0.75, 1$), alors que les bandes de conduction de spins minoritaires se déplacent vers le niveau de Fermi avec l'augmentation de x . Le changement de DOS entraîne différentes propriétés physiques. Ce changement est dû à l'augmentation du nombre d'électrons de valence avec l'augmentation de la concentration de Cr ou Mn. Ces électrons supplémentaires occupent la majorité des états et conduit à un basculement à la baisse des états majoritaires et minoritaires. Ce décalage vers le bas entraîne un changement de position du niveau de Fermi et donc un changement de la nature de l'alliage (le cas de $x=0.75$ et $x=1$).

On peut voir, aucun intervalle d'énergie au niveau de Fermi pour les états de spins majoritaires, ce qui indique que ces alliages présentent un caractère métallique dans cette direction (\uparrow up) dans les différentes approximations, exception pour le composé Fe_2CrSi calculé par la LSDA (un pseudo gap) on peut trouver un très petit DOS de spin-up au niveau de Fermi et pas un véritable gap (Voir Figure (III.18)).

Pour les états de spins minoritaires, on peut observer l'absence du gap au niveau de Fermi, pour les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ dans le cas ($x=0, 0.25, 0.5$) et l'existence de ce dernier dans le cas ($x=0.75, 1$), ce qui confirme le comportement demi-métallique trouvé pour les cas $x=0.75$ et $x=1$.

Pour les deux alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Si}$, nos résultats avec la LSDA+U indiquent l'existence d'une faible densité d'états (DOS) dans l'état de spins minoritaires au niveau de Fermi (un pseudo gap), ceci est dû à des bandes $3d$ moins dispersives, ces alliages ($x=0.5$) présentent un ferromagnétisme à faux caractère demi-métallique (Voir les Figures (III.17) et (III.18)).

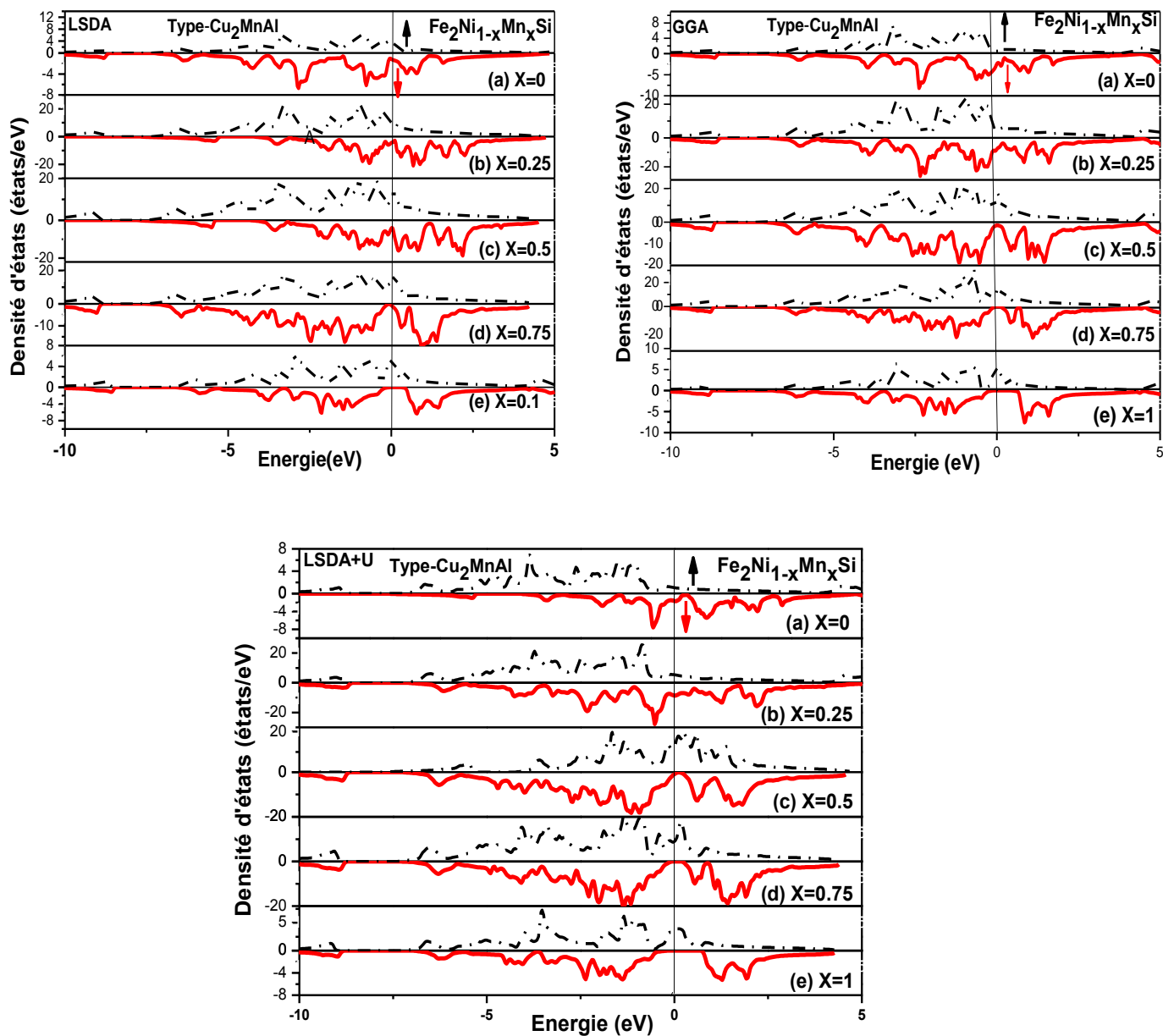


Figure (III.17) : La densité d'état total de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($X=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) (\uparrow up et \downarrow dn) calculée par LSDA, GGA et LSDA+U dans la phase de type- Cu_2MnAl

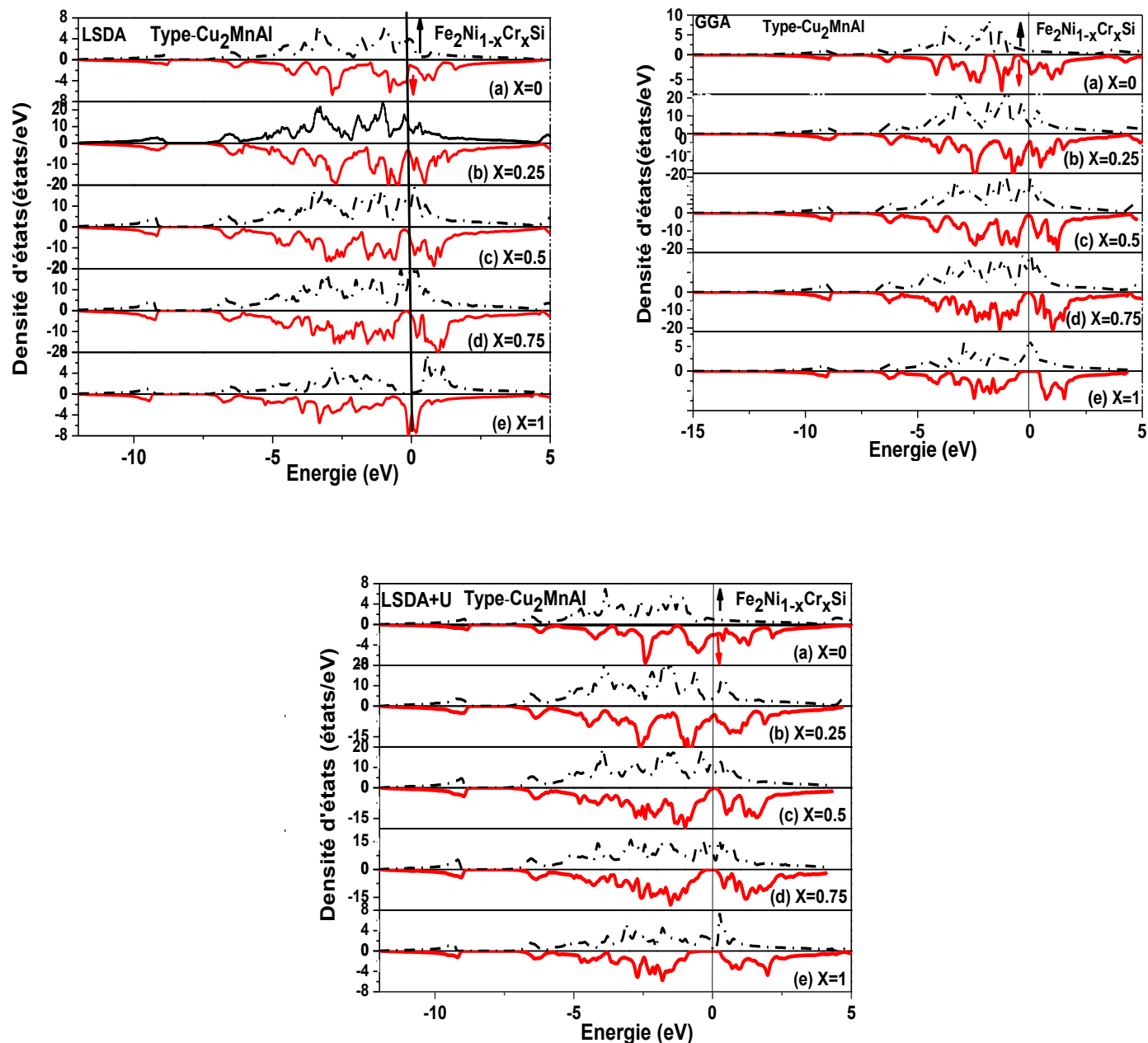


Figure (III.18) : La densité d'état total de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($X=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) (\uparrow up et \downarrow dn) calculée par LSDA, GGA et LSDA+U dans la phase de type- Cu_2MnAl

Les densités d'états partielles sont déduites à partir de la densité d'états totale, projetées sur les orbitales atomiques de chaque composé précisément (les états d). Pour la structure de type-Cu₂MnAl, les DOS totales et partielles (les états « d » des métaux de transition avec l'approximation LSDA+U des deux directions (spins up↑ et dn ↓) sont représentés sur les Figures (III.19) et (III.20) pour les alliages Fe₂Mn_xNi_{1-x}Si et Fe₂Cr_xNi_{1-x}Si ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) respectivement.

Pour une meilleure compréhension des états électroniques, les Figures (III.19) (a) et (b) décrivent les Dos partiels des états $3d$ de Fe, Ni, Mn (Cr), les états électroniques autour de E_F sont dominés par les états $3d$ des atomes de Mn (Cr), Fe et Ni, pour les états majoritaires les courbes Dos sont presque complètement occupés. Les courbes DOS pour les états minoritaires présentent deux pics supérieurs au niveau de Fermi pour le cas des composés parents (Fe₂MnSi et Fe₂CrSi) qui sont dus aux contributions à la fois de Mn (Cr), et Fe $3d$. Pour les orbitales de spin minoritaires, nous observons que les états d minoritaires de Mn (Cr) sont généralement déplacés vers des énergies plus élevées par rapport aux orbitales d de Fe en raison d'un fractionnement plus fort de l'échange au niveau des atomes de Mn (Cr). Par conséquent, les deux types d'orbitales d ne se mélangent que partiellement. Comme en témoigne le moment magnétique total entier de $3.00 \mu_B$ par cellule de Fe₂MnSi et de $2.00 \mu_B$ pour Fe₂CrSi. La substitution de l'atome Ni par l'atome Mn (Cr) modifie légèrement la position de niveau de Fermi (E_F) et la bande interdite.

Pour $x=0.5$, les états de spins majoritaires et minoritaires réduisent le niveau de Fermi. Ces alliages appartiennent à la catégorie des faux demi-métaux et ne sont pas de véritables matériaux demi-métalliques. Pour ($x=0.75, 1$) les niveaux de spins majoritaires sont partiellement remplis et il existe un écart en cas de spins minoritaires. Par conséquent, les alliages de $x=0,75$ et $x=1$ présentent une véritable nature demi-métallique et sont de type demi-métal [59,60]. Notre observation pour ($x=0.5$) pour les deux alliages est en accord avec les travaux de Kandpal et ses collaborateurs [10] et Ram et ses collaborateurs [61] ayant classifié Co₂CrGa dans le faux demi-métal. Le DOS au niveau de Fermi est élevé pour les alliages Fe₂Mn_xNi_{1-x}Si et Fe₂Cr_xNi_{1-x}Si ($x=0.5, 0.75, 1$). Il est dominé à la fois par les deux atomes Fe (A, C), Mn ou Cr des orbitales d . Il est clair que, pour $x=0.5, 0.75$ et $x=1$ dans les états ferromagnétiques, la bande de spin majoritaires est fortement métallisée tandis que la bande de spins minoritaires présente un écart semi-conducteur au niveau de Fermi (le cas de $x=0.75$ et 1). Il en résulte une polarisation de spin augmente pour le Fe₂Mn_{0.5}Ni_{0.5}Si (81%) et (94%) pour Fe₂Cr_{0.5}Ni_{0.5}Si calculé par LSDA+U et complète 100% pour l'alliage Fe₂Mn_{0.75}Ni_{0.25}Si (Fe₂Cr_{0.75}Ni_{0.25}Si) et le composé Fe₂MnSi

(Fe₂CrSi), et il rend les alliages demi-métalliques ferromagnétiques. Le DOS partiel se caractérise par un grand partage d'échange des états *3d* des atomes de Mn ou Cr, ce qui conduit aux grands moments magnétiques sur leurs sites dans les cas ($x=0.5, 0.75, 1$), 2.57 μ_B , 2.66 μ_B , 2.75 μ_B pour l'atome Mn et de 1.35 μ_B , 1.68 μ_B , et 1.96 μ_B pour l'atome Cr dans les alliages Fe₂Mn_xNi_{1-x}Si ($x=0.5, 0.75, 1$) et Fe₂Cr_xNi_{1-x}Si ($x=0.5, 0.75, 1$) respectivement en utilisant la LSDA+U.

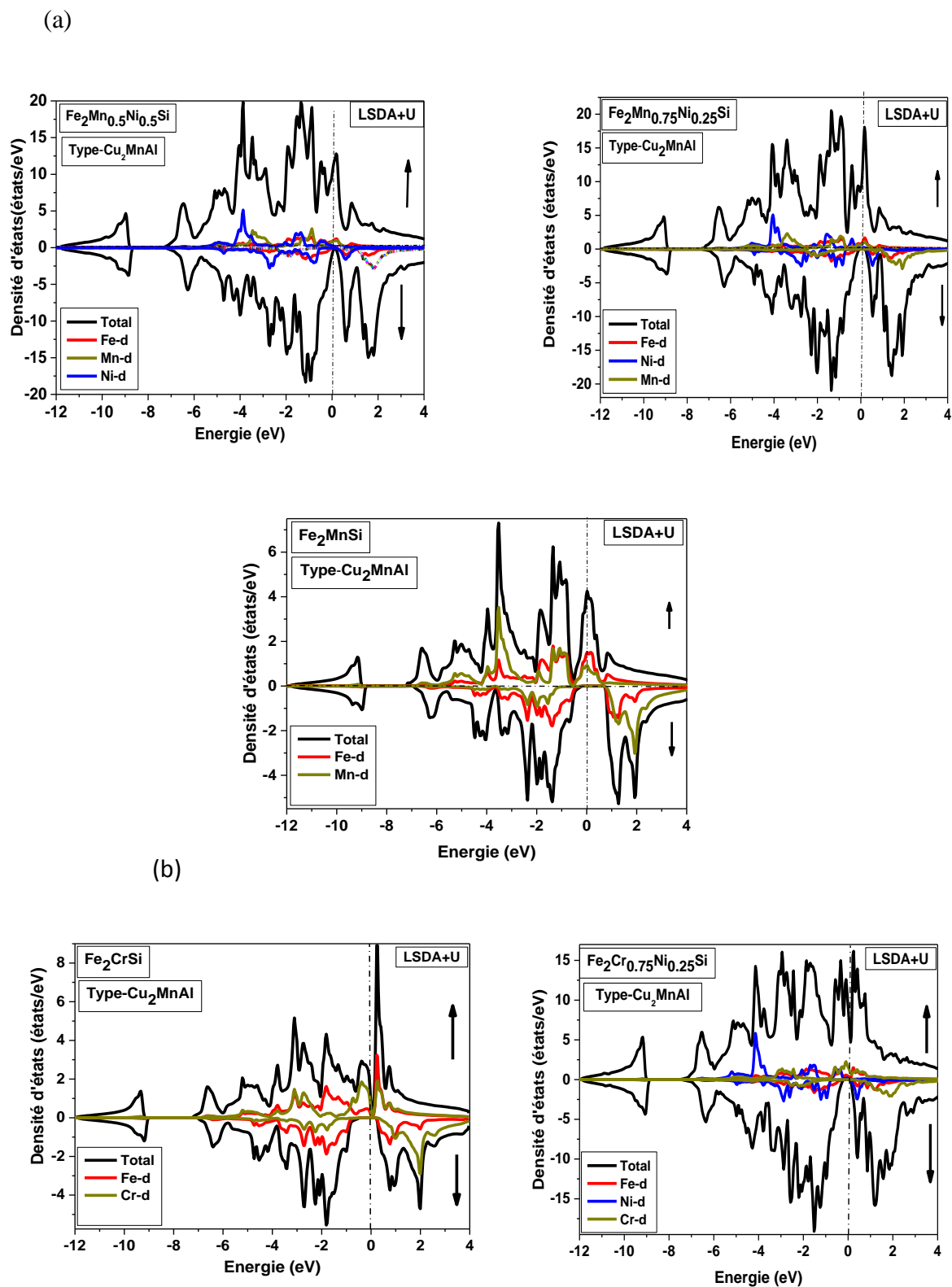


Figure (III.19) : Le DOS total et partiel pour (a) $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et (b) $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ dans la phase stable de type- Cu_2MnAl calculé par LSDA+U. Le graphe est mis à l'échelle pour 0 eV au niveau de Fermi (E_F).

Nous avons tracé le Dos total et partiel pour les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ pour l'état stable de chaque alliage dans la phase de type-Hg₂CuTi par les approches GGA, LSDA et LSDA+U, les courbes sont presque similaires à l'exception pour les composés parents Fe_2MnSi (Fe_2CrSi) calculée par la LSDA+U, nous avons présenté les résultats qui sont obtenus par l'approche LSDA+U pour les deux alliages (Voir Figure (III.20) (a) et (b)).

Les densités d'état totales et partielles calculées pour les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, et $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, par l'approximation LSDA+U sont montrées dans la Figure (III.20) (a et b). On peut observer l'absence du gap au niveau de Fermi, pour tous les composés, ce qui confirme le comportement métallique ferromagnétique trouvé par toutes les approximations (GGA, LSDA, LSDA+U).

Le calcul de la densité d'états identifie le comportement faux demi métallique (une très faible densité d'état au niveau de Fermi dans l'état de spins minoritaires pour les composés parents Fe_2MnSi et Fe_2CrSi , dans la phase de type-Hg₂CuTi et pas un véritable écart calculé par la LSDA+U.

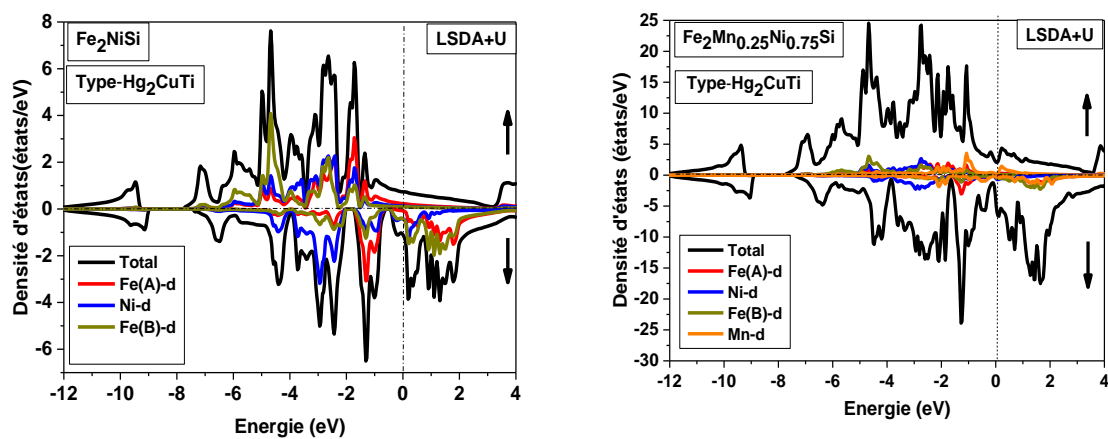
Skaftouros et al [62] ont présenté des arguments intéressants sur les hybridations possibles entre les orbitales d des métaux de transition dans le cas des composés d'Heusler inverse de X_2YZ , exemple, les composés d'Heusler à base de Sc [63]. Selon leurs déclarations, la même symétrie des atomes X (1) et Y entraîne l'hybridation de leurs orbitales d créant cinq liaisons d ($2 \times eg$ par exemple et $3 \times t2g$). Par la suite, les cinq états de liaison X (1) -Y d s'hybrident avec l'orbital d des atomes X (2) et créent des états de liaison et anti-liaison à nouveau [62]. (Dans notre cas X (1) c'est Fe (A) et X (2) c'est Fe (B)).

D'après les travaux de H.C Capta et ses collaborateurs [23], explique l'alignement ferromagnétique des moments de spin Fe-I et Fe-II dans cette phase et précisément pour le composé parent Fe_2NiSi , que nous avons calculé la densité d'états totale et partielle (DOS), présentée sur la Figure (III.20) (a) et (b) du composé Fe_2NiSi , le site Fe-II ($1/4, 1/4, 1/4$) a Huit atomes $3d$ comme les plus proches voisins dans un sous-réseau bcc, donc son DOS partiel montre une structure à deux pics (liaison et anti-liaison) séparée par une région de DOS faible en raison de l'effet du champ de cristal. Les atomes Fe-I et Si dans les sites $(0, 0, 0)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$, respectivement, ont quatre Fe et quatre Si comme les plus proches voisins. Donc, des états supplémentaires apparaissent entre les pics de liaison et anti-liaison. Les moments les plus petits de Fe-I peuvent être attribués à la réduction des moments magnétiques intrinsèques en hybridant avec les atomes de Si.

En résumé pour les deux types de phases

- Pour les alliages $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0,75$) on confirme l'absence du gap d'énergie dans la phase de type Hg_2CuTi et l'existence de ce dernier dans la phase de type Cu_2MnAl .
- Pour les composés parents Fe_2CrSi et Fe_2MnSi , on observe l'apparition d'un pseudo gap dans la phase de type Hg_2CuTi et confirme l'existence de ce dernier dans la phase de type Cu_2MnAl .

(a)



(b)

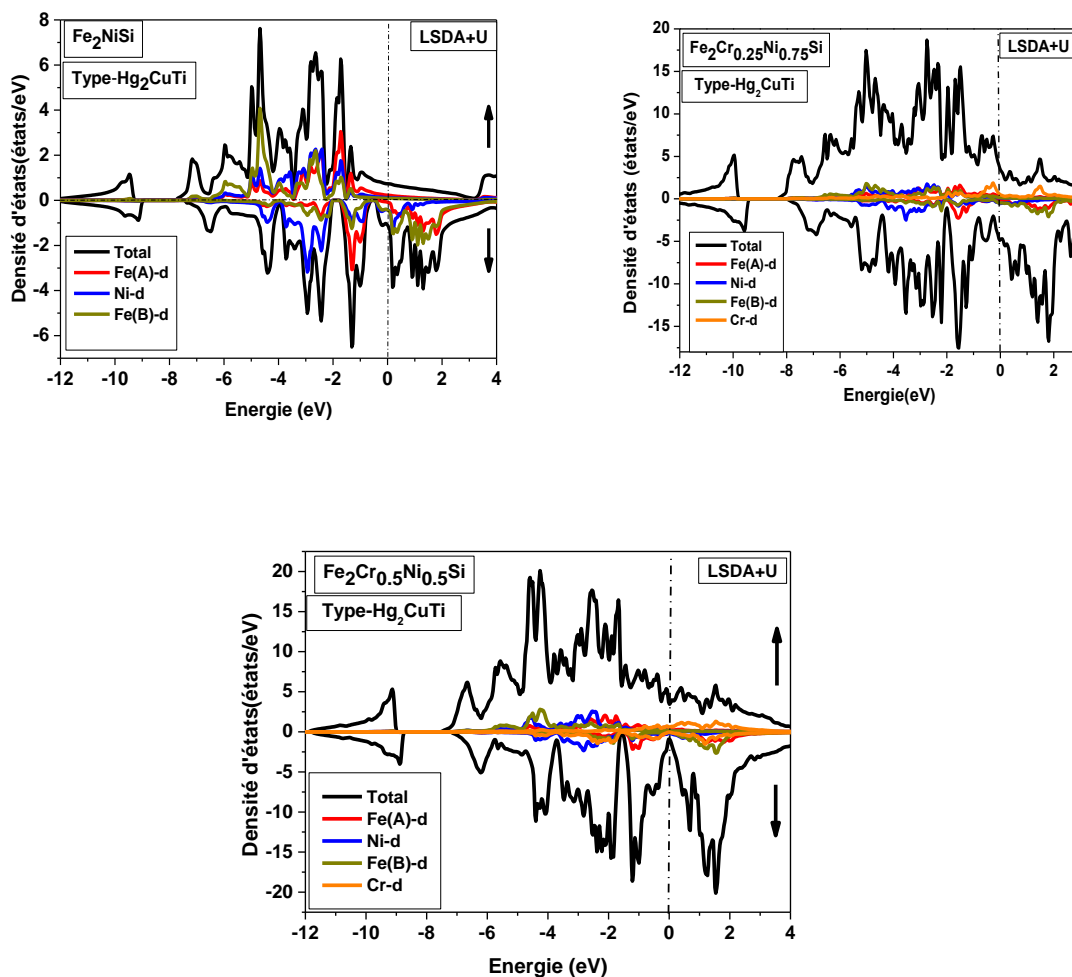


Figure (III.20) : La densité d'états total et partielle de $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ (a) et $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ (b) dans la phase la plus stable de type- Hg_2CuTi calculée par LSDA+U.

III.7.2. L'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

Nous avons étudié l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ dans les deux types de structure, la phase $L2_1$ et la phase X_A et nos résultats prédisent que tous ces alliages sont plus stables dans la phase X_A , la densité d'états de chaque composé a été calculée par les approximations LSDA, GGA, et LSDA+U, les courbes sont similaires avec quelques différences dans les détails (exception pour le composé Fe_2CoSi nous avons trouvé un pseudo gap par l'approche LSDA+U. Les densités d'états totales et partielles projetées, calculées par la LSDA+U pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) sont respectivement illustrées sur la Figure (III.21).

On peut voir, aucun intervalle d'énergie au niveau de Fermi pour les états de spins majoritaires et de spins minoritaires, ce qui indique que cet alliage présente un caractère métallique ferromagnétique dans les deux phases et avec les différentes approximations à l'exception du composé Fe_2CoSi calculé par LSDA+U dans la direction de spins minoritaires (la phase X_A comme nous l'avons mentionné précédemment), d'après la Figure (III.21) on peut voir un pseudo gap pas un vrai gap ce qui dit que ce composé est plus proche à un demi métal.

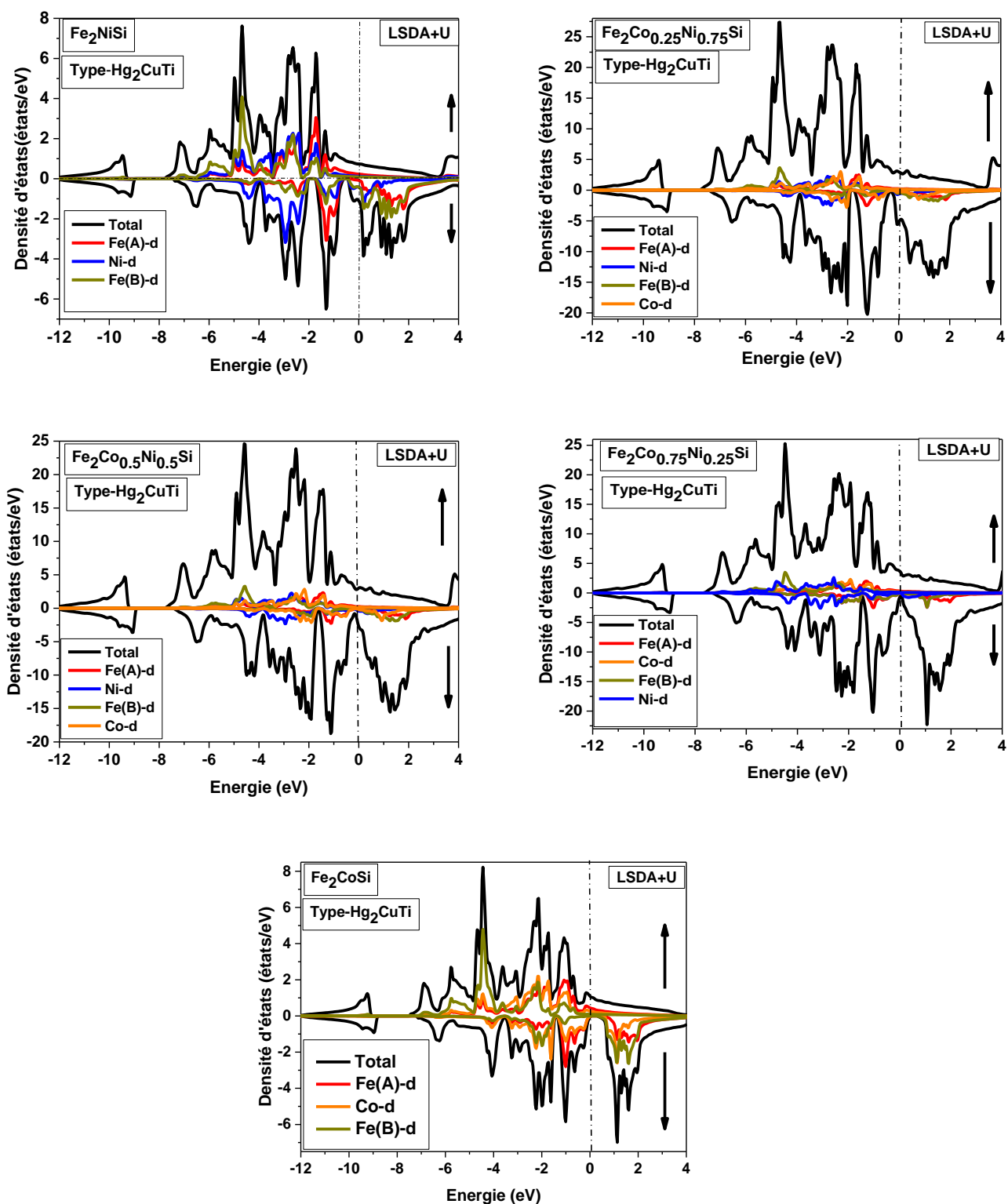


Figure (III.21) : Le DOS total et partiel pour $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ dans la phase stable de type Hg_2CuTi calculé par LSDA+U. Le graphe est mis à l'échelle pour 0 eV au niveau de Fermi (E_F).

III.8. Demi-métallicité et polarisation en spin

Les Tableaux (III.12) -(III.14) représentent les valeurs des polarisations calculées par les différentes approximations GGA, LSDA et LSDA+U pour les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ respectivement.

III.8.1. Les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ avec ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

Pour le type- Cu_2MnAl , les résultats de nos calculs de la polarisation sont faits à l'aide de la relation (I.1) regroupés dans les Tableaux (III.12) et (III.13), d'où nous pouvons donc dire que la polarisation de spin au niveau de Fermi sont 33%, 23%, 81%, 100%, 100% et 33%, 14.43%, 94%, 100%, 100% pour $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ respectivement calculée par la LSDA+U pour les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ respectivement. On voit clairement que la polarisation de spin augmente avec l'addition de l'atome Mn ou Cr à partir de $x = 0.5$ jusqu'à $x=1$ dans les différentes approches.

La valeur de la polarisation la plus basse est attribuée à $x= 0.25$ pour les deux alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, cela peut être expliqué à l'effet de la préférence des sites des atomes de transition sur la structure électronique et la demi-métallicité de ces alliages. Ce qui indique que cet alliage n'est pas un demi-métal, cela est dû par le fait que l'état de spins minoritaires est plus au moins peuplés par rapport aux autres composés. La valeur de la polarisation des alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Si}$ est 81% et 94%, les résultats confirment que ces alliages sont plus proche aux demi- métaux. Étant donné que la polarisation est lié fortement au résultat du gap en constate que celle calculé avec la GGA (LSDA+U) est plus parfaite (polarisation à 100%) que celle de la LSDA (le cas de 0.75 et 1), et que le dopage avec le chrome (Cr) ou manganèse (Mn) améliore jusqu'à avoir une polarisation complète, ou on peut dire que pour $x=0.75$ et 1 la valeur de polarisation est 100% ce qui indique que ces matériaux sont parfaitement des demi-métaux ferromagnétiques.

S. V. Karthik et ses collaborateurs [64] ont trouvé des résultats un peu plus basse que celle calculés théoriquement cela est dû essentiellement au désordre du positionnement entre les atomes de transition qui réduit la polarisation à 30% avec seulement 10% de désordre [65] et à la séparation entre ces phases ordonnées et désordonnées qui peuvent exister en même temps ce qui influe au moment magnétique totale par des couplages antiferromagnétiques et la création de différentes orbitales moléculaires ce qui aboutissent à une forte influence sur le gap, synonyme du changement dans la polarisation.

Pour les composés ternaires en allant de $x=0$ (Fe_2NiSi) vers $x=1$ (Fe_2MnSi), nos résultats sont en bon accord avec les travaux expérimentaux et théoriques de Luo Hongzhilet al [24]. Pour les alliages nous avons présenté uniquement nos résultats, nous pouvons donc aussi dire que les composés sont des métaux ($x=0, 0.25, 0.5$) avec une faible polarisation et avec l'augmentation de la composition de l'atome Mn ou Cr deviennent des demi-métaux ($x=0.75, 1$) ou la polarisation est complète.

Les alliages dans le type Hg_2CuTi sont des métaux dans toute la gamme de concentration x avec une valeur modérée de la polarisation. Concernant les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$ (Fe_2MnSi) et $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$ (Fe_2CrSi), on voit que la polarisation de ces composés 1.4% (97 %) et 13% (95 %), respectivement calculée par la LSDA+U, si on compare ces valeurs avec celles qui sont trouvées dans la structure $L2_1$ on trouve que la polarisation augmente de 1.4% à 100%, pour $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$ et de 97% à 100% pour le Fe_2MnSi et de 13% à 100% pour $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$ et de 95% à 100% calculée par l'approche LSDA+U, en allant de la structure X_A vers la structure $L2_1$ respectivement. Ceci est dû à la sensibilité de la bande interdite pour les états de spins minoritaires et aux changements dans l'hybridation des orbitales atomiques en raison de changements dans les positions atomiques.

Pour le composé ternaire $x=0$ (Fe_2NiSi) nos résultats sont sur-estimé par la GGA (LSDA) et sous -estimé par la LSDA+U en comparaison avec les travaux de Luo Hongzhilet al [24].

III.8.2. L'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

Les valeurs de Polarisation sont représentées dans le Tableau (III.14). On peut constater que, pour les alliages étudiés, la polarisation de spin augmente dans la structure de type Cu_2MnAl , et la plus haute valeur est 62 % pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$.

Pour la structure Hg_2CuTi , on observe que la substitution de l'atome Ni par Co donne une polarisation de 92 % pour le composé Fe_2CoSi . La faible valeur de la polarisation de spin pour quelques alliages peut être expliquée par l'absence du gap dans la bande des spins minoritaires), comme on peut le voir clairement dans la densité d'états électroniques.

On peut dire que le dopage par une faible valeur des électrons de valence dans Fe_2CoSi peut être un moyen possible de synthétiser de nouveaux demi-métaux.

Les résultats qui sont obtenus par la GGA sont en bon accord avec les travaux de [24] et ceux rapportés dans la référence [56], pour l'approche mBJ-GGA ces résultats sont en très bon accord avec les travaux expérimentaux de la référence [44]

On conclut que les alliages dans le type Hg_2CuTi sont des métaux ferromagnétiques dans toute la gamme de concentration x avec une valeur modérée de la polarisation (P) diminue rapidement avec l'augmentation de la composition Mn_x ou Cr_x , une valeur inférieure à 50% pour $x = 0,25$ dans les deux types de structures. Dans le type Cu_2MnAl , on constate qu'avec l'augmentation de la composition en Mn_x ou Cr_x , la valeur P augmente, indiquant la demi-métallicité des alliages pour $x = 0,75$ et $x = 1$. Les différentes variations de P avec la concentration x dans les alliages peuvent être expliquées à partir de leurs structures électroniques. Dans ces alliages, il est avantageux que le P soit sensible au type de structures.

Tableau (III.12) : Les valeurs de polarisations P calculées par la LSDA, GGA et LSDA+U de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ dans les deux types de structures, type- Cu_2MnAl et type- Hg_2CuTi .

Notre travail		$N_{E_F} \uparrow$ (états/Ry)			$N_{E_F} \downarrow$ (états/Ry)			$P \%$		
Alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$		GGA	LSDA	LSDA+U	GGA	LSDA	LSDA+U	GGA	LSDA	LSDA+U
Type - Cu_2MnAl	X=0	8.47	52.38	14.14	30.33	16.34	28.21	56	52 75.1 [24]	33
	X=0.25	71.82	125.37	74.87	102.44	68.17	118.91	17	29	23
	X=0.5	187.36	151.62	134.26	19.40	28.31	13.43	81	68	81
	X=0.75	161.82	152.57	130.70	0	9.69	0	100	88	100
	X=1	0.01	65.51	59.49	0	0.43	0	100	99 100 [24] 100 [47]	100 100[47]
Type - Hg_2CuTi	X=0	12.48	15.31	9.97	46.34	53.77	14.76	57	56 46.5 [24]	19
	X=0.25	58.14	54.27	28.49	82.58	132.08	55.87	14	46	32
	X=0.5	74.35	175.28	56.47	49.26	103.49	76.36	20	26	15
	X=0.75	211.66	166.67	60.25	28.06	73.94	58.53	76	38	1.4
	X=1	57.67	44.86	71.25	8.54	11.68	1.03	74	58	97

Tableau (III.13) : Les valeurs de polarisations P calculées par la LSDA, GGA et LSDA+U de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ dans les deux types de structures type- Cu_2MnAl et type- Hg_2CuTi .

Notre travail		$N_{E_f} \uparrow$ (états/Ry)			$N_{E_f} \downarrow$ (états/Ry)			$P \%$		
		GGA	LSDA	LSDA+U	GGA	LSDA	LSDA+U	GGA	LSDA	LSDA+U
Alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$										
Type- Cu_2MnAl	X=0	8.47	52.38	14.14	30.33	16.34	28.21	56	52 75.1[24]	33
	X=0.25	45.52	101	49.45	52.09	92.10	66.14	6.74	4	14.43
	X=0.5	252.20	148.80	106.50	21.47	114.46	3.29	84	13	94
	X=0.75	381.32	238.65	122.60	0	31.12	0	100	77	100
	X=1	58.79	2.49	0.15	0	93.55	0	100 100 [37] 97 [47]	86 100[24]	100 97[47]
Type - Hg_2CuTi	X=0	12.48	15.31	9.97	46.34	53.77	14.76	57	56 46.5 [24]	19
	X=0.25	71.45	108.14	46.23	97.29	109.19	64.35	15	0.48	16
	X=0.5	95.12	72.93	43.75	63.23	104.98	15.52	20	18	48
	X=0.75	30.99	121.72	25.90	33.66	57.78	33.39	4	35	13
	X=1	26.32	17.73	28.50	13.06	24.67	0.68	34	16	95

Tableau (III.14) : Les valeurs de polarisations P calculées par la LSDA, GGA et LSDA+U de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ dans les deux types de structures, type- Cu_2MnAl et type- Hg_2CuTi .

Notre travail		$N_{E_f} \uparrow$ (états/Ry)			$N_{E_f} \downarrow$ (états/Ry)			$P\%$		
Alliage		GGA	LSDA	LSDA+U	GGA	LSDA	LSDA+U	GGA	LSDA	LSDA+U
Type - Cu_2MnAl	X=0	8.47	52.38	14.14	30.33	16.34	28.1	56	52 75.1 [24]	33
	X=0.25	36.98	81.89	51.47	159.59	171.15	118.19	62	35	39
	X=0.5	35.87	38.57	43.85	137.11	191.06	110.19	58	66	43
	X=0.75	41.34	41.34	40.26	194.23	208.19	172.16	65	67	62
	X=1	10.85	14.03	11.36	26.15	3.65	46.79	41	58	61
Type- Hg_2CuTi	X=0	12.48	15.31	9.79	46.34	53.77	14.76	57	56 46.5 [24]	19
	X=0.25	56.77	62.97	40.60	107.41	154.16	71.68	31	42	28
	X=0.5	51.69	62.58	41.86	71.56	109.23	37.59	16	27.15	5
	X=0.75	59.49	64.92	49.14	35.08	75.10	9.50	25	07.27	67
	X=1	16.52	18.73	14.79	2.08	7.95	0.62	78 100 (mBJGGA) (Nos calculs) 100 [44]	40 47 [24] 66 [56]	92

III.9. Propriétés optiques

III.9.1. Introduction

L'étude des propriétés optiques d'un matériau peut se réaliser en étudiant sa réponse à différentes sollicitations extérieures. Expérimentalement, lorsque l'excitation est électrique, nous parlons d'électroluminescence, lorsqu'elle est optique, nous parlons de photoluminescence et lorsqu'elle est réalisée en bombardant l'échantillon par un faisceau d'électrons nous parlons de cathodoluminescence. Dans ce qui suit nous allons particulièrement nous intéresser à la réponse d'un système au rayonnement lumineux et voir les propriétés optiques qui en résultent.

Les interactions rayonnement-matière et plus particulièrement lorsqu'il y a échange d'énergie, comme c'est le cas dans les composants optoélectroniques, la représentation corpusculaire du rayonnement est mieux adaptée. Einstein a suggéré que l'énergie du rayonnement n'était pas étalée dans tout l'espace mais concentrée dans certaines régions se propageant comme des particules qu'il a appelé des photons. L'énergie du photon est donnée par :

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (\text{III.4})$$

III.9.2. Transitions optiques

Les électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction et vice versa grâce à l'énergie thermique apportée par l'extérieur. Une partie de cette énergie est amenée par l'interaction des électrons avec l'énergie électromagnétique environnante, plus précisément avec les photons. En effet, un électron de la bande de conduction ayant une énergie E_1 peut redescendre dans la bande de valence des états libres d'énergie E_2 en émettant de manière spontanée un photon d'énergie : $h\nu = E_1 - E_2$ ou à l'inverse un électron peut passer de la bande de valence à la bande de conduction en absorbant un photon. Le passage d'un électron d'une bande à une autre par émission de photon est appelé communément une recombinaison radiative (recombinaison d'un électron avec un trou). Lors d'une recombinaison radiative il y a conservation de l'énergie et conservation du vecteur d'onde. Le vecteur d'onde d'un photon $k = E / \hbar c$ est très faible comparé au vecteur d'onde d'un électron. Dans le cas des matériaux à gap indirect, lorsqu'un électron émet un photon il doit émettre ou absorber une vibration du réseau appelée phonon d'énergie E_{ph} . En effet le phonon peut avoir un vecteur d'onde du même ordre de grandeur que celui des électrons. Il permet ainsi le passage de l'électron du bas de la bande de conduction au haut de la bande de valence (Figure (III.22) droite). Au cas des composés à gap direct. Ils sont beaucoup plus adaptés à l'optoélectronique car le taux

d'émission de photons est beaucoup plus important dans ces matériaux. En effet, dans un gap direct le processus d'émission fait intervenir uniquement un photon contrairement au composé à gap indirect où un phonon puis un photon intervient. Ce processus est moins probable [66].

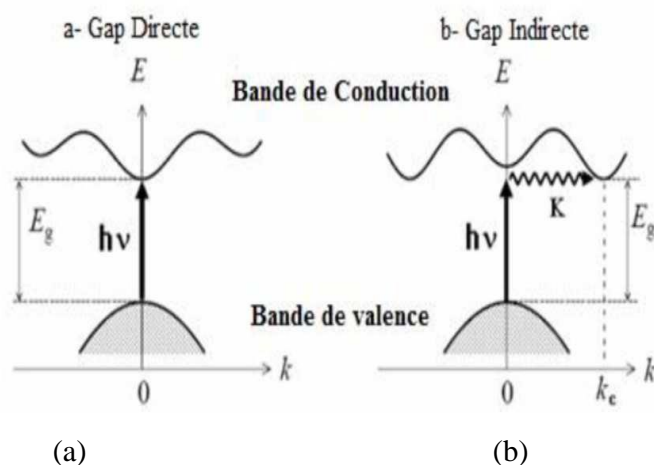


Figure (III.22) : Transitions inter bandes a- Gap Directe b- Gap Indirecte [66].

Les transitions électroniques sont couplées aux transitions vibrationnelles des systèmes, ce qui se reflète dans les spectres d'absorption et d'émission. L'absorption se fait vers n'importe quel état vibrationnel de l'état électronique final, alors que l'émission se fait à partir du plus bas état vibrationnel de l'état électronique excité.

III.9.2.a. Propriétés Optiques

Les propriétés optiques des matériaux se manifestent sous forme d'interaction du rayonnement avec les électrons qui sont interprétés selon trois processus :

-Absorption fondamentale : Lorsque le photon absorbé provoque un saut d'électron d'un état occupé de la bande de valence vers un état vide de la bande de conduction, on dit qu'il y a absorption.

-Emission spontanée : Lorsqu'un électron de la bande de conduction retombe spontanément sur un état vide de la bande de valence, il y a émission spontanée.

-Emission stimulée : Si le photon absorbé induit la transition d'un électron de la bande de conduction vers un état vide de bande de valence avec émission d'un photon, l'émission est dite stimulée.

Dans cette partie, nous verrons que notre connaissance du comportement des électrons va jusqu'à nous expliquer la réflexion de la lumière par certains solides, alors que quelques-uns l'absorbent et que d'autres sont transparents. Elle nous apporte aussi l'explication pour certains solides de pouvoir sous certaines conditions, émettre de la lumière.

Plusieurs domaines dans lesquels la lumière réagit avec la matière sont évidemment d'intérêt pratique. L'étude des propriétés optiques des solides (absorption, réflexion, transmission...) a été prouvée pour être un outil puissant pour la compréhension de la structure électronique et atomique de ces matériaux. L'absorption optique est souvent utilisée pour déterminer expérimentalement l'énergie du gap des semi-conducteurs et isolants. Ceci est effectué par une interpolation des données du spectre d'absorption en fonction de l'énergie des photons. Par ailleurs, la DFT permet de calculer toutes les propriétés optiques, à savoir l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption, qui se déduisent de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$. Cette dernière est-elle même déterminée à partir de la densité conjointe d'états « Joint Density of States ».

Les propriétés optiques linéaires sont déterminées par la fonction diélectrique complexe :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III. 5})$$

$\varepsilon(\omega)$ décrit la réponse de la polarisation du système à un champ électromagnétique externe avec un petit vecteur d'onde. Le champ électromagnétique mène à la transition entre les états occupés et inoccupés. Les spectres d'excitation peuvent être décrits comme une densité conjointe des états entre les bandes de valence et de conduction.

Dans notre cas puisque le spin \uparrow (partie majoritaires) montre la nature métallique, nous avons besoin de caractériser complètement les propriétés optiques linéaires en incluant le terme Drude (transitions intrabande) [67]. Donc la transition intrabande est prise en considération car elle est spécifique pour les métaux.

La fonction diélectrique des métaux à une contribution des deux transitions électroniques intrabande (intra) et interbande (inter) voir Figure (III.23) [68].

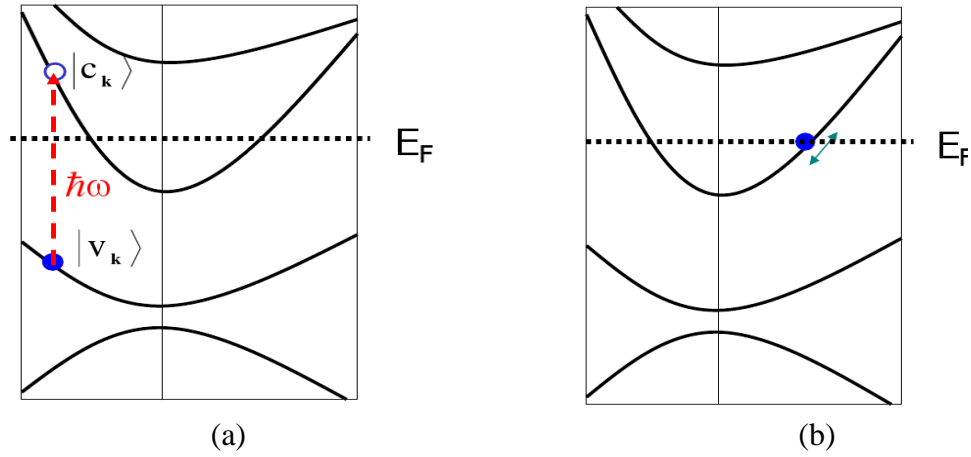


Figure (III.23) : Illustrations des transitions (a) interbandes et (b) intrabandes [68].

Par conséquent, la fonction diélectrique totale est la somme des termes intrabandes et interbandes

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\text{intra}}(\omega) + \epsilon_{\text{inter}}(\omega) \quad \text{(III. 6)}$$

La partie intra, $\epsilon_{\text{intra}}(\omega)$ de la fonction diélectrique a été obtenue à partir d'un schéma de modèle simple de Drude [69]

$$\epsilon_{\text{intra}}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad \text{(III. 7)}$$

Où ω_p et γ sont la fréquence du plasma [70], et le paramètre d'amortissement dû à la dispersion des électrons, respectivement

On peut obtenir ω_p à partir de la structure de bande électronique, alors que γ peut être obtenu à partir des données expérimentales ou à partir d'un calcul d'ordre supérieur [71].

La partie inter de la fonction diélectrique est comme suit :

$$\epsilon_{\text{inter}}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega) \quad \text{(III. 8)}$$

(Où ϵ_1 est la partie réelle et ϵ_2 est la partie imaginaire) a été obtenue à partir du calcul de la structure de bandes électroniques.

La partie imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique est donnée par l'équation [72, 73] :

$$\epsilon_{2\text{inter}}(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\epsilon_0} \sum_{k,V,C} \left| \langle \psi_k^c | \hat{u} \times r | \psi_k^v \rangle \right|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - E) \quad \text{(III. 9)}$$

Où Ω est le volume de la cellule unitaire, ψ_K^c et ψ_K^v sont les fonctions d'ondes de l'électron dans la bande de conduction et de valence au point k , respectivement.

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ est calculée à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ par la transformation de Kramers-Kronig [74]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III.10})$$

La connaissance de ces deux parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique permet de calculer les fonctions optiques importantes comme la réflectivité, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction [69].

$$R(\omega) = \frac{n+iK-1}{n+iK+1} \quad (\text{III. 11})$$

$$I(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{III. 12})$$

$$n(\omega) = (1/\sqrt{2}) \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{III. 13})$$

$$K(\omega) = I(\omega)/2\omega \quad (\text{III. 14})$$

III.9.3. Détermination de la fonction diélectrique par le code Wien2k

Pour bien représenter les propriétés optiques, il est nécessaire d'utiliser un échantillonnage le plus fin possible de la zone de Brillouin. A cet effet, après calcul de la structure électronique par auto-cohérence (« self consistent field », SCF), le calcul des valeurs propres E_i et des vecteurs propres correspondants φ_{ik} est effectué pour un très grand nombre de points k .

Nous allons maintenant détailler la méthode utilisée dans Wien2k pour le calcul de la fonction diélectrique en nous aidant de la Figure (III.24). La routine « optic » calcule pour chaque point k et pour chaque combinaison de bande occupée/bande vide, les composantes de la matrice du moment dipolaire $\langle \varphi_{f,k} | e_{h,p} | \varphi_{i,k} \rangle$. Le calcul des composantes de ε_2 et l'intégration sur la zone de Brillouin sont effectués par la routine « joint ». Notons qu'il est possible de choisir les bandes pour lesquelles nous calculons les transitions possibles. Après détermination du caractère orbitalaire de chaque bande, il est possible de séparer les différentes composantes du spectre de ε_2 . Ceci n'est valable que dans le cas où les caractères des bandes sont bien séparés.

L'application de la formule de Kramers- Kronig pour le calcul des composantes de ε_1 est effectuée par la routine « kram ». C'est à ce niveau que l'on donne la valeur de « l'opérateur ciseau » Δc . Cette valeur est déterminée par la différence de gap optique

mesuré et de gap optique calculé. Il est aussi possible d'ajouter un élargissement Lorentzien, qui rend compte de l'élargissement expérimental avec le logiciel Wien2k. En encadre les différentes routines du programme et à droite la formule utilisée.

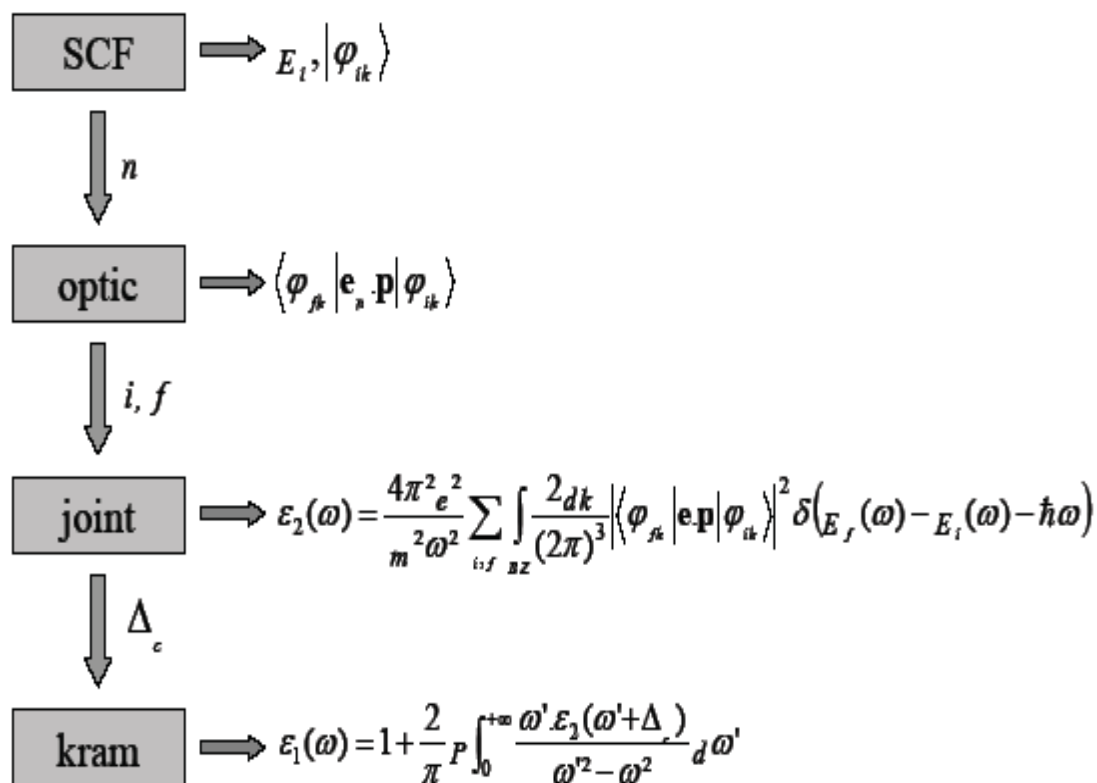


Figure (III.24) : Schéma des différentes étapes de calcul de la constante diélectrique complexe

Les propriétés des alliages d'Heusler $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{N}_{1-x}\text{Si}$ ($\text{Y} = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Co}$), ayant des spectres de bandes différents, ont été étudiées. Le but de l'étude est de trouver des caractéristiques communes ou des différences dans l'optique des alliages d'Heusler avec des structures de bandes différentes.

Il est bien connu que les propriétés optiques des métaux dans différentes gammes spectrales sont déterminées par différents mécanismes d'absorption. Dans la gamme des basses énergies (longueurs d'onde infrarouges), l'absorption intrabande des porteurs de charge (contribution de Drude) est le mécanisme principal d'absorption. La contribution est déterminée par les paramètres des électrons de conduction : par la fréquence du plasma ω_p et par la fréquence de relaxation γ . Dans les domaines visible et ultraviolet, les propriétés optiques sont déterminées par des transitions électroniques interbandes, nous fournissant des informations sur le spectre de la bande. Les deux mécanismes pourraient coexister dans certaines gammes spectrales. Les mesures optiques dans la gamme IR (infrarouges), nous permettent de déterminer l'amplitude des écarts à basse énergie dans le spectre de la bande d'énergie [75]. La manifestation typique de la métallicité dans les propriétés optiques des solides dans la région IR des spectres est une valeur négative de $\epsilon_1(\omega)$ qui augmente en valeur absolue en même temps que la conductivité optique avec une diminution de l'énergie des photons [76].

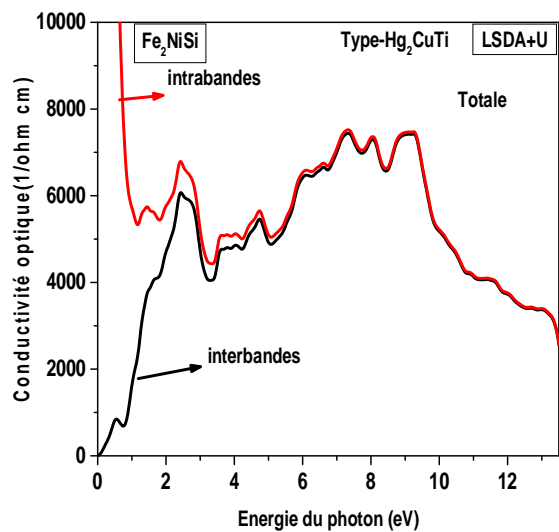
Nous avons calculé la conductivité optique pour les états majoritaires et minoritaires pour les composés parents Fe_2NiSi (métal), et Fe_2MnSi (demi-métal), chaque composé dans son état stable, par les transitions intrabandes et interbandes et nous avons les comparés avec les travaux expérimentaux sur les alliages d'Heusler [75]. Nous présentons les spectres optiques dans la gamme d'énergie jusqu'à 12 eV (Voir Figure (III.25 (a) et (b)). Un comportement différent des propriétés optiques dans la gamme IR a été observé. Pour le composé Fe_2NiSi , on voit clairement que la conductivité optique totale pour les transitions intrabandes diminue puis elle augmente à partir de 1eV. La croissance du type Drude de la conductivité optique est considérable dans la gamme IR. Et il existe certains maximums dus à l'absorption entre les bandes. On voit deux pics d'absorption, le premier pic situé à l'énergie 1.3 eV et correspond à la partie minoritaires des transitions intrabandes, le deuxième pic est situé à l'énergie 2.3 eV et provient des états minoritaires des transitions interbandes, d'autre part les transitions interbandes sont plus élevés dans la région infrarouge et la région visible et ultraviolet (voir Figure III.25 (a)), nos résultats trouvés pour la région infrarouge pour les transitions intrabandes sont en bon accord avec les travaux

travaux expérimentaux de K.A. Fomina et ses collaborateurs [75] sur les composés métalliques Fe_2TiAl et Co_2TiAl .

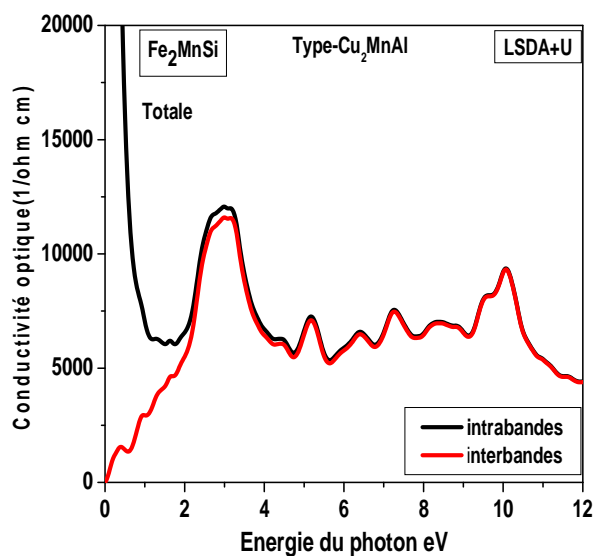
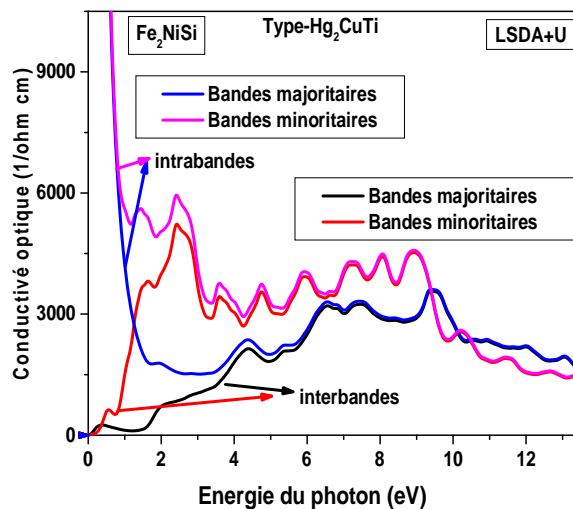
Selon les résultats de nos calculs, concernant l'étude du composé Fe_2MnSi , les caractéristiques principales des spectres d'absorption optique (Figure (III.25)(b)) sont le niveau élevé d'absorption interbandes et l'absence de la conductivité optique dans l'intervalle infrarouge, précisément dans l'intervalle de 0.1 eV jusqu'à 0.06 eV, on voit clairement que la conductivité optique est négligeable dans la gamme x au basse énergie (Région infrarouge) et l'augmentation considérable pour les transitions interbandes. D'après nos résultats, l'origine du pic d'absorption principale est de 2–4 eV dans le spectre de la conductivité optique calculé et il est formé par les excitations électroniques dans les bandes minoritaires qui correspondent à des transitions interbandes et intrabandes. Nos résultats sont en excellent accord avec les travaux expérimentaux précédents [75-78], ils ont trouvé que la croissance du type Drude de la conductivité optique dans la gamme IR est nulle (l'absence des transitions intrabandes dans la région infrarouge), ils ont expliqué ce comportement anormal des alliages étudiés est déterminé par les états électroniques proches au niveau de Fermi (E_F).

L'analyse des résultats expérimentaux et leurs comparaisons avec les calculs de la structure de bandes, elle permet de conclure que les caractéristiques communes des propriétés optiques et électroniques des alliages d'Heusler sont causées par les particularités de leurs structures électroniques. Les alliages, qui ne sont pas HMF (demi-métaux ferromagnétiques), présentent un comportement métallique avec des propriétés optiques électroniques typiques des métaux. Les alliages, qui sont HMF (demi-métaux ferromagnétiques) ou faux demi-métaux, ont des propriétés anormales, qui peuvent être qualitativement expliquées comme suit [75] :

Les alliages HMF (demi-métaux ferromagnétiques) ont une densité élevée d'états d des atomes X et Y au niveau de E_F et dans les environs de E_F dans la sous-bande d'électrons avec $\text{spin}\uparrow$ (majorité). Les états électroniques dans cette sous-bande apportent la contribution principale aux transitions interbandes dans la gamme IR, mais ne contribuent pratiquement pas à la conductivité statique. Il n'y a presque aucune contribution dans l'autre sous-bande électronique avec $\text{spin}\downarrow$ (minoritaires). Par conséquent, les transitions entre les bandes ne se produisent qu'aux énergies supérieures à la valeur de l'intervalle des semi-conducteurs [75]. C'est pour cette raison, nous avons pris comme considérations les transitions interbandes pour étudier nos alliages.



(a)



(b)

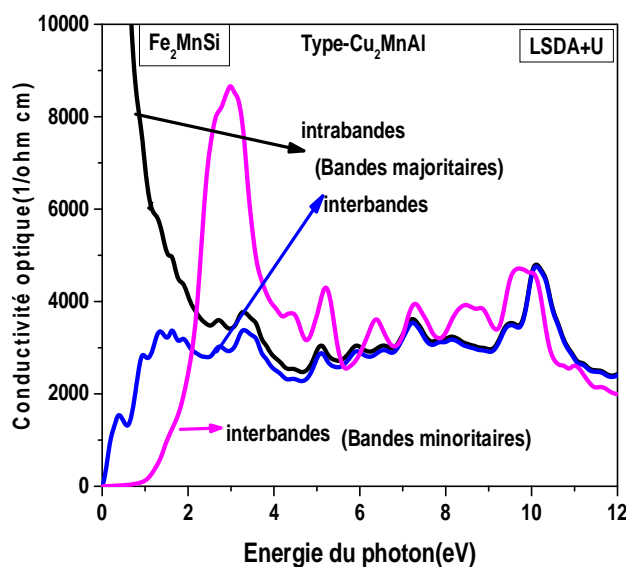


Figure (III.25) : Variation de la conductivité optique en fonction de l'énergie (a) pour le composé Fe_2NiSi dans la phase X_A et (b) pour le composé Fe_2MnSi dans la phase $L2_1$, pour les deux régions intra et inter bandes avec LSDA+U.

Pour décrire le comportement des alliages d'Heusler $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, et $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) soumis à l'effet d'une excitation extérieure (lumière), nous avons calculé la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$. Pour caractériser toutes ces propriétés optiques, il suffit de calculer la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique. Afin de déceler toutes les transitions optiques possibles, nous avons utilisé un nombre de 20000 de points k dans la zone de Brillouin, parce que le calcul de ces propriétés exige un grand nombre de valeurs propres correspondant à des vecteurs propres. En utilisant les paramètres des réseaux optimisés, les calculs ont été effectués en utilisant l'approximation LSDA+U dans une gamme d'énergie allant de 0 à 12 eV.

III.9.4. La partie imaginaire de la fonction diélectrique

La fonction diélectrique optique aide à obtenir plus en vue dans la structure électronique. Nous avons pris comme considération les régions inter-bandes comme nous l'avons mentionné précédemment.

Les Figures (III.26)-(III.28) reportent l'évolution de la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe $\epsilon_2(\omega)$, dans la gamme d'énergie [0-12] eV pour les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, et $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ chaque alliage dans son état stable.

L'analyse des densités d'états et des structures de bandes d'énergie nous permet d'identifier les origines des pics de la partie imaginaire de la fonction diélectrique et à partir de ces courbes qui reflètent l'absorption du matériau, nous pouvons obtenir les différentes transitions inter-bandes.

III.9.4. a. l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

Comme la transition dipolaire électrique conserve le spin (les transitions se font entre électrons de même spin), nous avons tracé les réponses optiques correspondant aux électrons de spins \uparrow (majoritaires) et \downarrow (minoritaires). Les résultats de calculs de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie de photon (ω), dans la gamme d'énergie allant de 0 à 12 eV pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ dans l'intervalle de son stabilité pour la phase de type- Hg_2CuTi ($x=0, 0.25$) est illustrée sur la Figure (III.26)

L'analyse de ces spectres montre l'existence des pics d'absorption. Pour le composé Fe_2NiSi nous avons identifié quatre pics d'absorption, indiqués par b1, b2, b3 et b4, situés aux énergies : 0.48, 1.47, 2.40 et 3.98 eV. Les deux premiers pics (b1 et b2) sont trouvés dans la région infrarouge alors que les pics (b3 et b4) sont trouvés dans la région visible. Ces pics correspondent à des transitions électroniques de spin \downarrow (l'état minoritaire), et on

voit aussi qu'il y a quelques bosses situées sur les épaules droites du $\varepsilon_2(\omega)$. Pour l'alliage ($x=0.25$) la courbe montre l'existence d'un seul pic d'absorption, il est noté par b1 et situé à l'énergie 0.35 eV. Ce pic provient principalement à des transitions entre les électrons de spins majoritaires.

Nous procéderons de la même manière pour traiter la réponse optique de $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0.5, 0.75, 1$) à l'état ferromagnétique dans la phase stable de type- Cu_2MnAl qui est donnée sur la Figure (III.26).

Notre analyse de $\varepsilon_2(\omega)$ pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Si}$ montre que les contributions dominantes aux pics d'absorptions b1 et b2 situés aux énergies 0.10 et 1.03 eV proviennent principalement de l'électron d'excitations dans les bandes de spin majoritaires alors que les deux pics b3 et b4 à 1.56 et 2.68 eV sont complètement formés par les excitations électroniques dans les bandes minoritaires, et que le seuil d'absorption (premier point critique) de la fonction diélectrique dans l'état minoritaire pour cet alliage se produit à l'énergie 2.17 eV, ce point représente les transitions optiques directes entre le plus haut de la bande de valence vers l'état le plus bas de la bande de conduction qui correspond au pseudo gap direct ($\Gamma \rightarrow \Gamma$).

D'après la Figure (III.26) et précisément l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$ et le composé parent Fe_2MnSi , nous constatons que dans les états minoritaires l'absorption commence aux énergies 0.59 et 0.87 eV respectivement. Par identification avec la structure de bandes, ces énergies correspondent aux gaps optiques indirects (Γ -R) et (Γ -X) respectivement qui représentent la transition optique entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Le maximum de l'absorption pour les deux composés $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$ et Fe_2MnSi est situé à basse énergie qui est inférieure à 1eV.

Pour le composé Fe_2MnSi , et d'après la figure on voit clairement l'existence de quatre pics d'absorption nommés b1, b2, b3 et b4 situés aux énergies 0.16, 0.88, 2.61, et 5.16 eV, l'origine de ces pics c'est les transitions électroniques de pour le b1 et b2 et les transitions électroniques pour l'état minoritaire pour b3 et b4.

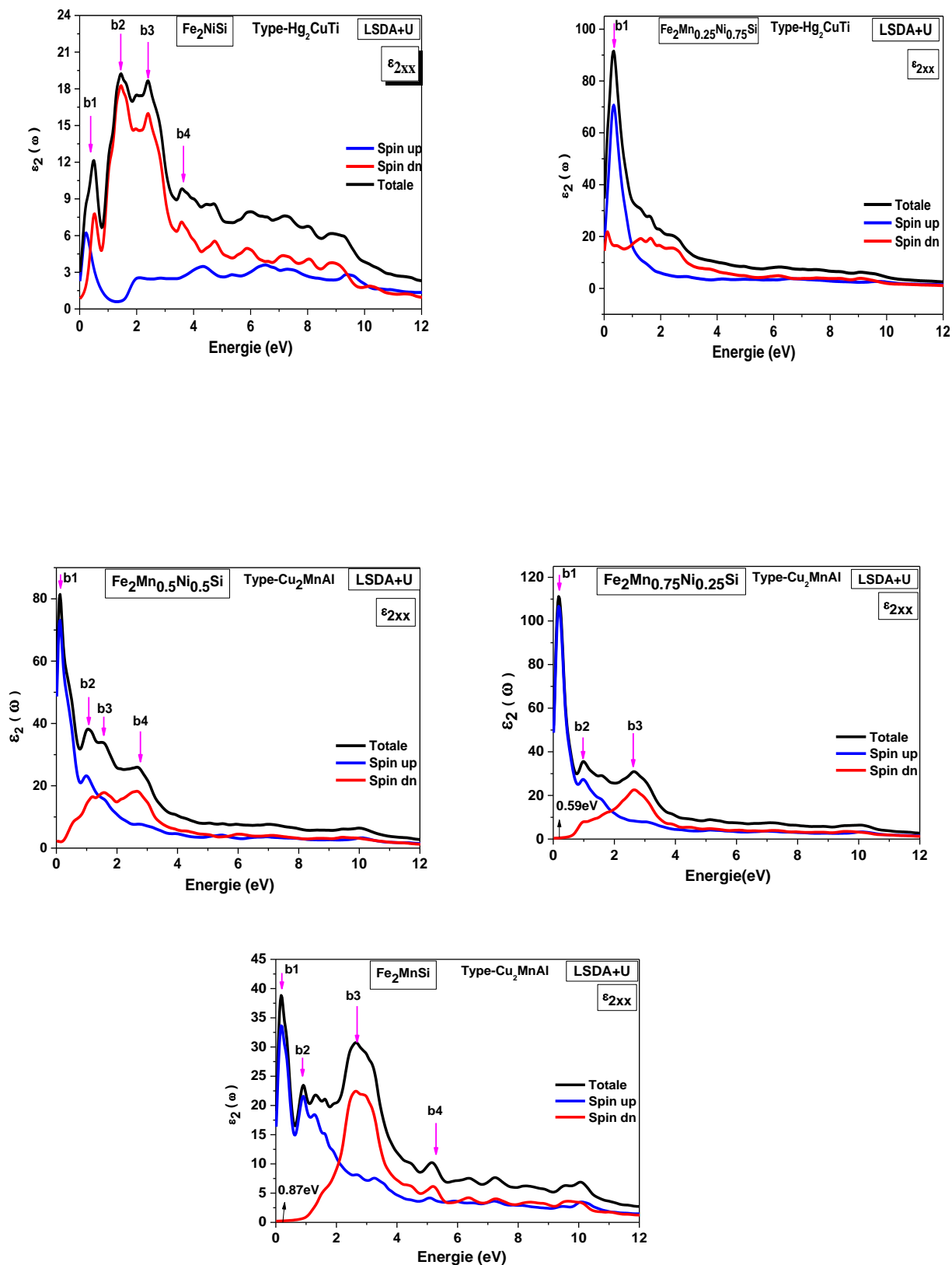


Figure (III.26) : Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans son état stable avec LSDA+U.

❖ **III.9.4. b. l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)**

Les résultats de calculs de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5$) dans son état stable dans la phase de type-Hg₂CuTi sont illustrés dans la Figure (III.27).

L'allure des courbes de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ est différente en comparant avec l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ dans la phase de type-Hg₂CuTi. Pour $x=0$ l'étude est déjà faite, la courbe de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Si}$ montre l'existence d'un seul pic d'absorption situé à 0.26 eV, et il est dû à des transitions électroniques de la partie majoritaire.

Alors que pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Si}$ contient deux pics d'absorption b1 et b2 situés aux énergies 0.35 et 1.53 eV respectivement et ils correspondent aux transitions électroniques de la partie majoritaire.

Pour le type-Cu₂MnAl l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ est stable pour ($x=0.75$ et 1) calculé par LSDA+U. Notre analyse de $\epsilon_2(\omega)$ montre qu'il convient de souligner que l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$ et le composé parent Fe_2CrSi affichent quatre pics et cinq pics d'absorptions respectivement qui ont résulté à des transitions inter-bandes dans les états majoritaire et minoritaires. Les pics qui sont situés à des énergies inférieures à 1 eV proviennent de l'électron d'excitation dans les bandes de spins majoritaires alors que les pics qui sont supérieures à 2 eV sont complètement formés par les excitations électroniques dans les bandes minoritaires. Nous constatons que l'absorption dans l'état minoritaire pour les deux alliages $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$ et Fe_2CrSi commence aux énergies 0.40 et 0.24 eV Figure (III.27). Par identification avec la structure de bandes, ces énergies correspondent aux gaps optiques indirects ($\Gamma \rightarrow \text{R}$) et ($\Gamma \rightarrow \text{X}$) respectivement. Le maximum de l'absorption pour les deux alliages est situé à des énergies 0.16 et 0.57 eV.

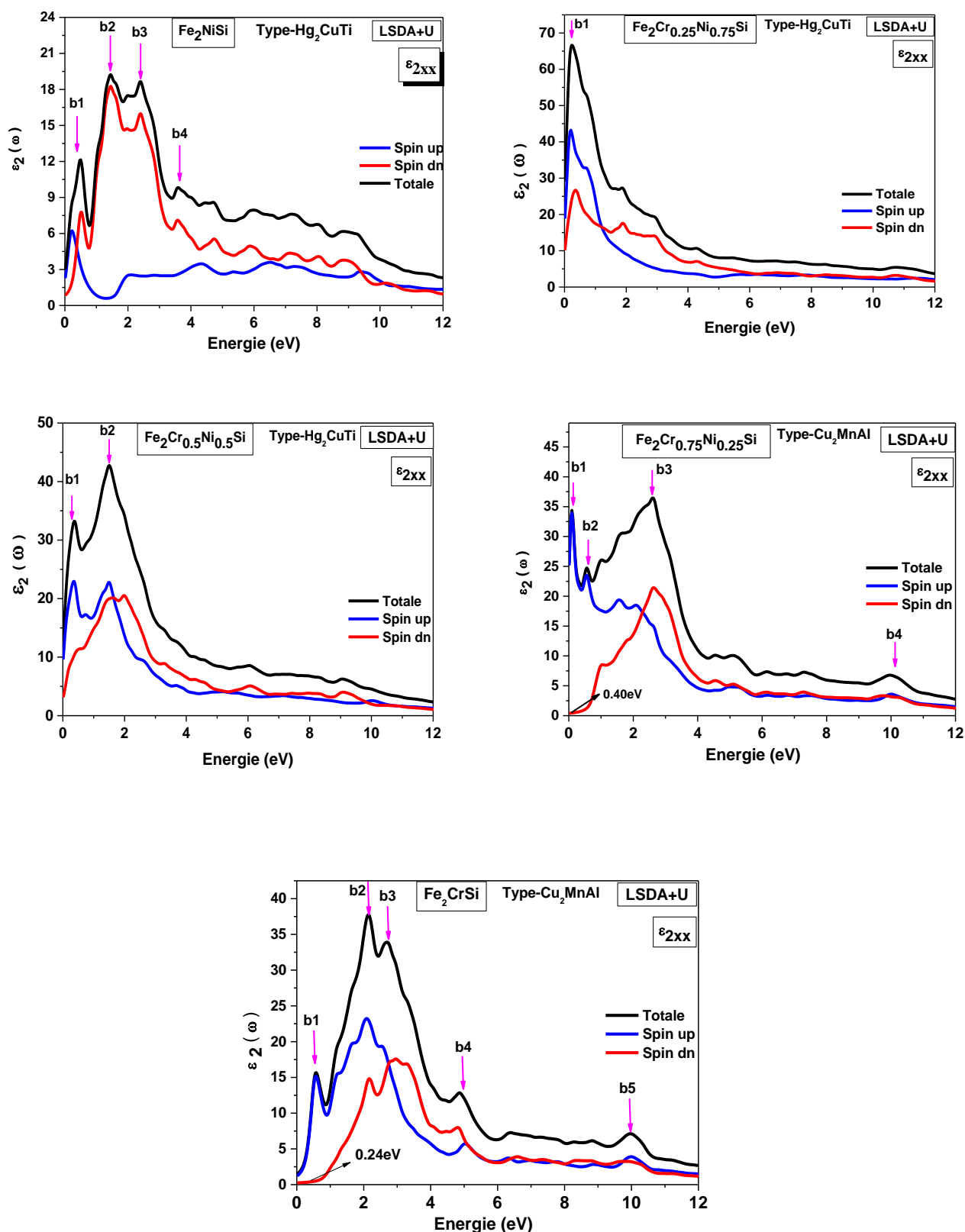


Figure (III.27) : Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans son état stable avec LSDA+U.

Nous avons remarqué que le contenu de Nickel (Ni) varie dans $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$) ce qui provoque un changement dans la structure électronique dans l'état majoritaire et minoritaire (métallique et semi-conducteur), et donc les transitions optiques varient lorsque nous passons de $x=0$ à $x=1$. Ces transitions optiques sont responsables des structures spectrales en $\varepsilon_2(\omega)$. Afin d'identifier ces structures spectrales, nous devons examiner la magnitude des éléments de la matrice optique. Les structures observées de ε_2 correspondent aux transitions qui ont de grands éléments de matrice optique. Les pics optiques sont causés par les transitions dipolaires électriques entre les bandes de valence et les bandes de conduction. On peut également voir que le bord de l'absorption optique pour ε_2 de l'état minoritaire (le cas de $x=0.75$ et 1) varie entre 0.57 (0.40 eV) pour $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$ ($\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$) et 0.89 (0.24) eV pour Fe_2MnSi (Fe_2CrSi) respectivement. Nous pouvons conclure que la variation du contenu de Ni provoque le bord de l'absorption optique pour se déplacer vers des énergies plus hautes entraînant une augmentation du gap optique ($x=0.75$ et 1). Nous remarquons que tous les alliages présentent des petits pics dans la région ultraviolet.

En résumé que les gaps optiques que nous avons trouvés concernant les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ que ($x=0.75$ et 1) correspondent aux transitions interbandes dans l'état minoritaire pour la région infrarouge. Nos calculs sont confirmés par les travaux expérimentaux et théoriques [75] et [77], sur les composés X_2YZ ($x = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Y} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ti}, \text{Z} = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Si}$) et le composé Co_2CrGa , respectivement, ils ont prouvé expérimentalement que les transitions optiques qui correspondent au pseudo gap ou au vrai gap correspondent aux transitions interbandes et l'absence des transitions intrabandes dans la région infra-rouge à basse énergie.

III.9.4.c. L'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

Dans le cas de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$), nos résultats structuraux montrent la stabilité de ces alliages dans la phase de type- Hg_2CuTi pour toute la gamme x , c'est pour cette raisons nous avons étudié ces propriétés optiques dans cette phase.

Nous donnons sur la Figure (III.28), la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie de photon $\epsilon_2(\omega)$ de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ dans la phase de type- Hg_2CuTi . On note que ces spectres optiques sont similaires avec des petites différences (la position et la hauteur des pics), sauf pour le composé parent Fe_2NiSi comme nous l'avons mentionné précédemment.

On voit clairement que ces alliages en allant de $x=0.25$ à $x=1$ montrent l'existence de deux pics d'absorptions, le pic maximum est situé aux basses énergies et il provient principalement aux transitions électroniques pour l'état majoritaire alors que le deuxième pic se trouve dans la région visible est situé aux énergies près de 2 eV et il correspond à des transitions électroniques de la partie minoritaire.

Nous remarquons aussi que le composé parent Fe_2CoSi présente un petit pic dans la région UV (Ultraviolet) (entre 6.5 et 10 eV).

En résumé que pour le faux gap optique que nous avons trouvé concernant le composé parent Fe_2CoSi dans la phase de type $-\text{Hg}_2\text{CuTi}$ corespond aux transitions interbandes dans l'état minoritaire. Nos calcules sont confirmé et il est en excellent accord avec les travaux expérimentaux et théoriques sur les alliages d'Heusler qui sont plus proche à la demi -métallicité [75,77].

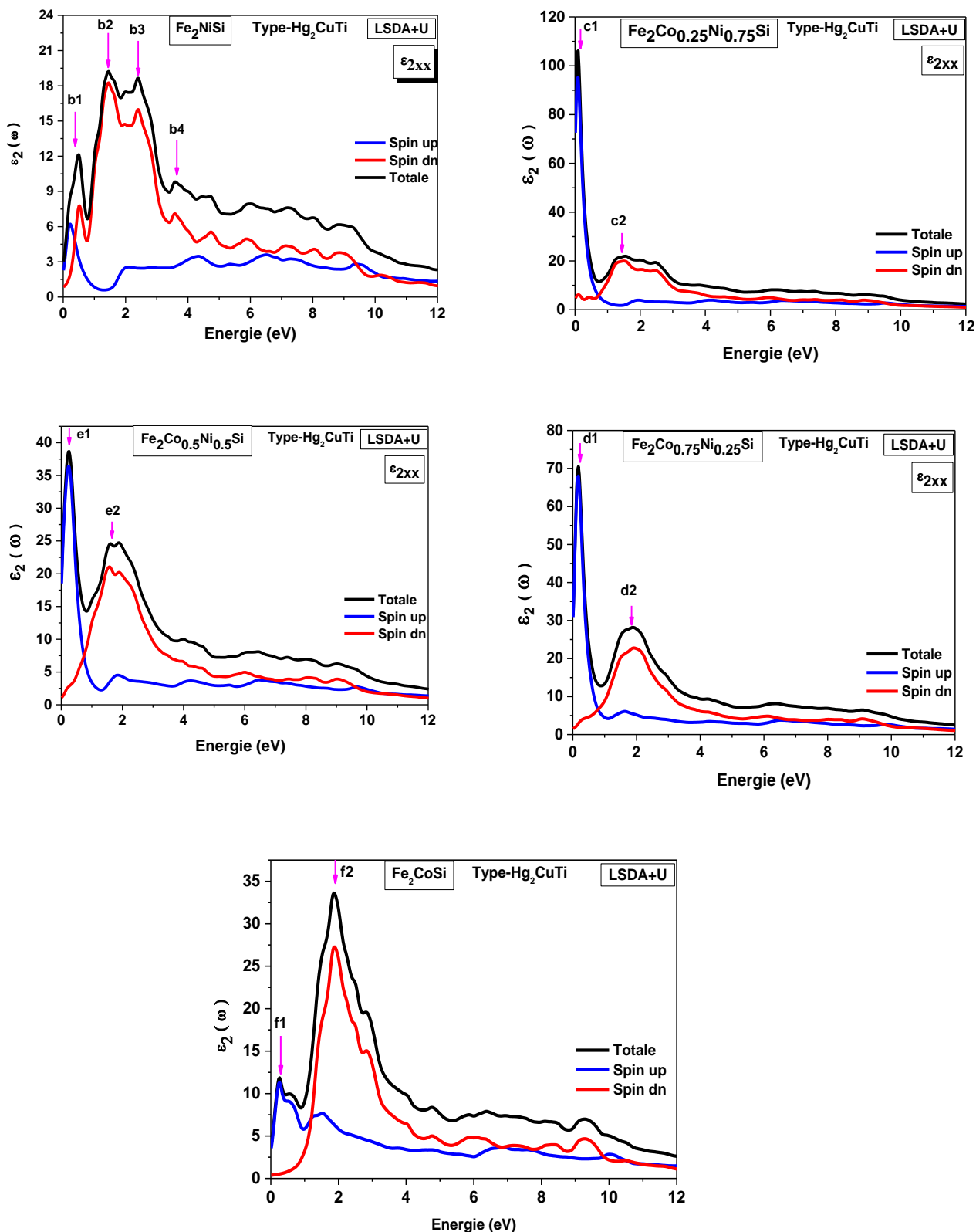


Figure (III.28) : Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage Fe₂Co_xNi_{1-x}Si (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) dans son état stable avec LSDA+U.

III.9.5. Partie réelle de la fonction diélectrique et indice de réfraction

La partie réelle de la fonction diélectrique est obtenue à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ au moyen des transformations de Kramers-Kronig [74]. La variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) est représentée sur les Figures (III.29) (a), (b) et (c) respectivement.

III.9.5.1. Partie réelle de la fonction diélectrique

III.9.5.1.a. Les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

Nous procéderons de la même manière pour traiter la réponse optique des alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ dans la phase de type- Hg_2CuTi , dans l'état ferromagnétique (FM). Les figures montrent que les spectres optiques sont différents par rapport aux composés parents Fe_2NiSi et Fe_2CoSi avec des petites différences.

Le composé parent Fe_2NiSi , c'est le composé commun pour les trois alliages, comme nous avons mentionné précédemment, on voit clairement (voir Figure (III.29) (a)) que les spectres optiques correspondent à la structure de type Hg_2CuTi (même si le terme de Drude n'était pas inclus dans le spectre optique calculé). Selon les résultats de nos calculs, la figure montre qu'à partir des valeurs $\varepsilon_1(\omega)$ de la partie réelle diminue au premier temps puis elle augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons, atteint le pic majeur et devient nulle à l'énergie 2.96 eV. Après avoir traversé un minimum, puis elle augmente à nouveau atteint un deuxième pic, et elle s'annule pour la 2ème fois à l'énergie 7.36 eV puis le spectre devient négatif.

L'origine du pic intense dans le spectre optique calculé est formé par les excitations électroniques dans les bandes minoritaires.

Alors que pour le composé Fe_2CoSi (Voir Figure (III.29) (c)). La structure de ce composé a un pic d'intensité élevé autour de 1.26 eV. On voit clairement que les spectres optiques correspondent à la structure de type Hg_2CuTi selon les résultats de nos calculs, l'origine du pic d'absorption principal par les excitations électroniques est les bandes minoritaires. La partie réelle de la fonction diélectrique (totale) s'annule à l'énergie 2.86 eV pour ce composé. Le pic ayant l'intensité la plus élevée est observé dans le composé Fe_2CoSi .

Pour les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0.25$) et $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0.25, 0.5$) les spectres optiques sont presque similaires, et la remarque la plus importante est l'absence des pics

d'absorptions, ces figures montrent que, même si l'absorption d'énergie est minimale pour la région visible de ces alliages, elle est également négligeable pour les énergies plus élevées.

La partie réelle de la fonction diélectrique s'annule à l'énergie 2.57 eV pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Si}$, et à environs 2.86 et 2.24 eV pour $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x= 0.25, 0.5$) respectivement (voir Figure (III.29) (a) et (b)).

Alors que pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$), la Figure (III.29) (c) montre que les spectres optiques sont similaires avec la présence des pics d'absorptions, qui sont principalement dus aux excitations électroniques de la partie minoritaire,

Les figures montrent aussi qu'à partir des valeurs $\epsilon_1(\omega)$ la partie réelle diminue, atteint un minimal puis elle augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons, atteint le pic majeur et devient nulle. Après avoir traversé un minimum, la partie dispersive $\epsilon_1(\omega)$ atteint de nouveau le zéro pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) à environs 2.85, 2.93, et 2.62 eV respectivement.

Pour la phase de type- Cu_2MnAl , on note que les spectres optiques représentés sur les Figures (III.29) (a) et (b) sont similaires avec des petites différences. Ces figures montrent que, même si l'absorption d'énergie est minimale pour la région visible de ces alliages, elle est également négligeable pour les énergies plus élevées, c'est-à-dire pour les énergies de la région UV (Ultraviolet). Le même comportement a été observé pour les travaux de Rakesh Jain et al [79] sur les alliages d'Heusler Co_2TiZ ($Z = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$).

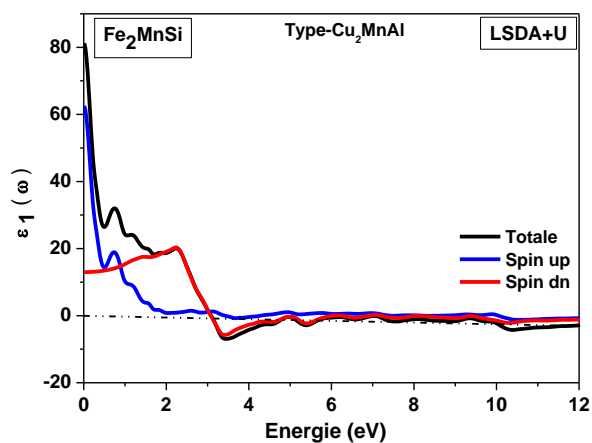
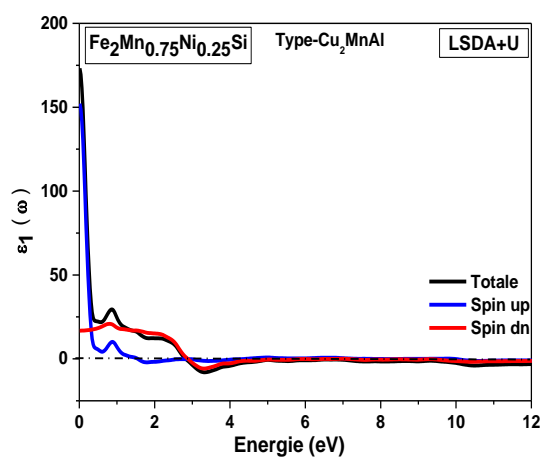
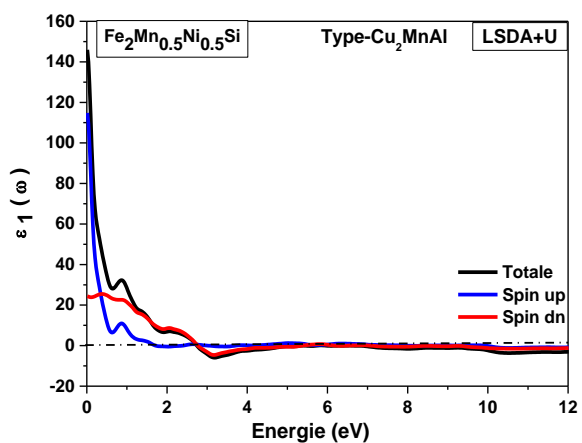
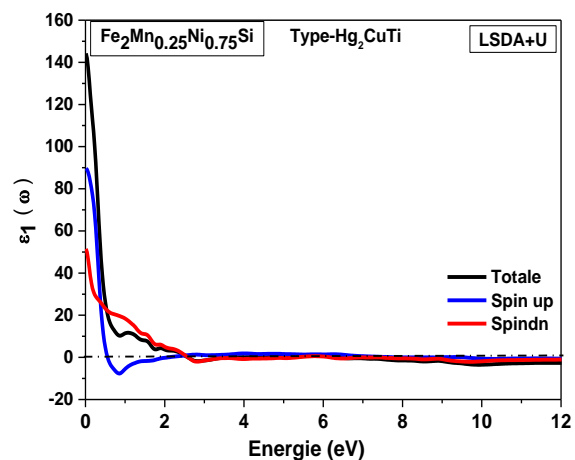
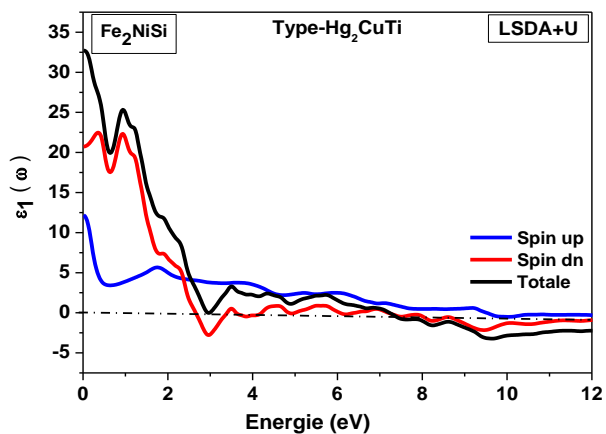
Les figures montrent aussi les résultats calculés de la partie réelle (dispersive), $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique des alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ respectivement dans la phase de type- Cu_2MnAl . Le passage à zéro des spectres signifie l'inexistence de la diffusion. Nous avons remarqué que pour tous ces alliages la fonction s'annule, où la dispersion à ces valeurs énergétiques est nulle.

La partie dispersive $\epsilon_1(\omega)$ atteint de nouveau le zéro pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0.5, 0.75, 1$), à environ 2.72, 2.81 et 3.43 eV respectivement et pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ à environ 2.73 et 2.96 eV pour $x= 0.75$ et 1 respectivement.

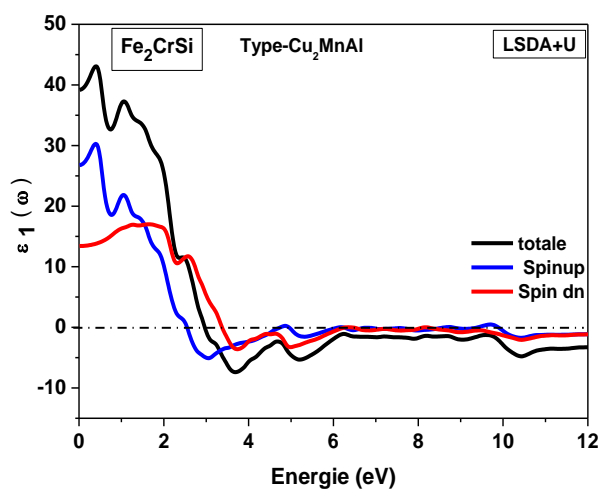
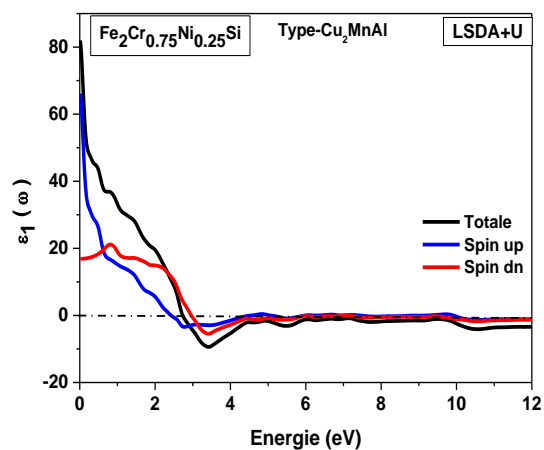
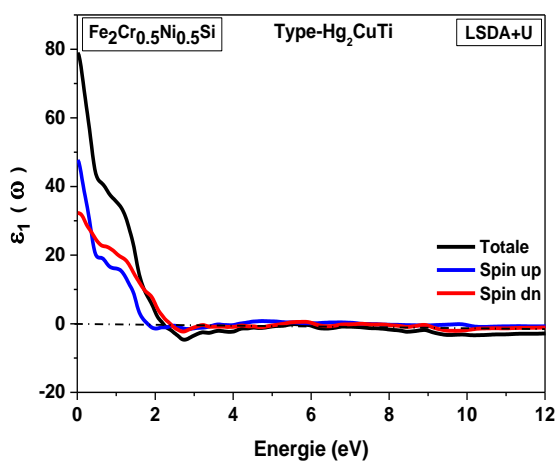
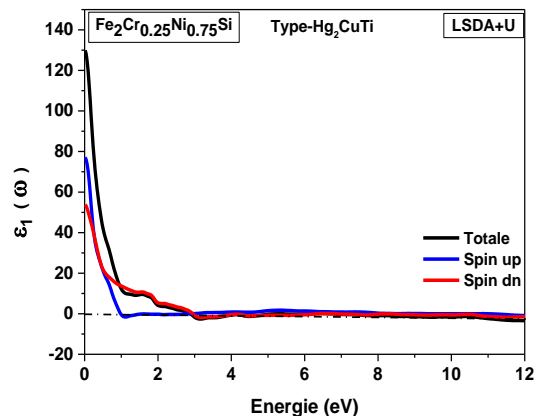
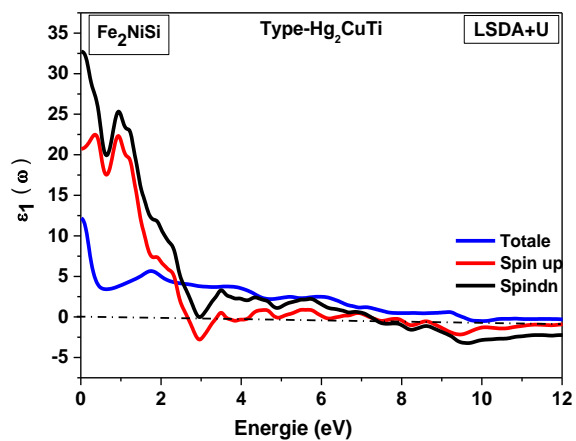
On voit clairement sur les Figures (III.29) (a) et (b) et précisément les composés Fe_2MnSi et Fe_2CrSi qu'à partir des valeurs $\epsilon_1(\omega)$ la partie réelle diminue puis elle augmente avec une petite augmentation de l'énergie des photons qui est inférieur à 1eV, atteint les pics majeurs et devient nulle. Après avoir traversé un minimum, pour le composé parent Fe_2MnSi . L'allure est différente concernant le composé Fe_2CrSi , la figure montre qu'à partir des valeurs $\epsilon_1(\omega)$, la partie réelle augmente avec l'augmentation de l'énergie des

photons (inferieur à 1eV), atteint les pics majeurs puis elle diminue et elle augmente à nouveau et devient nulle. Après avoir traversé un minimum. Le pic ayant l'intensité la plus élevée est observé dans les composés parents Fe_2MnSi et Fe_2CrSi en comparant avec les autres alliages.

(a)



(b)



(c)

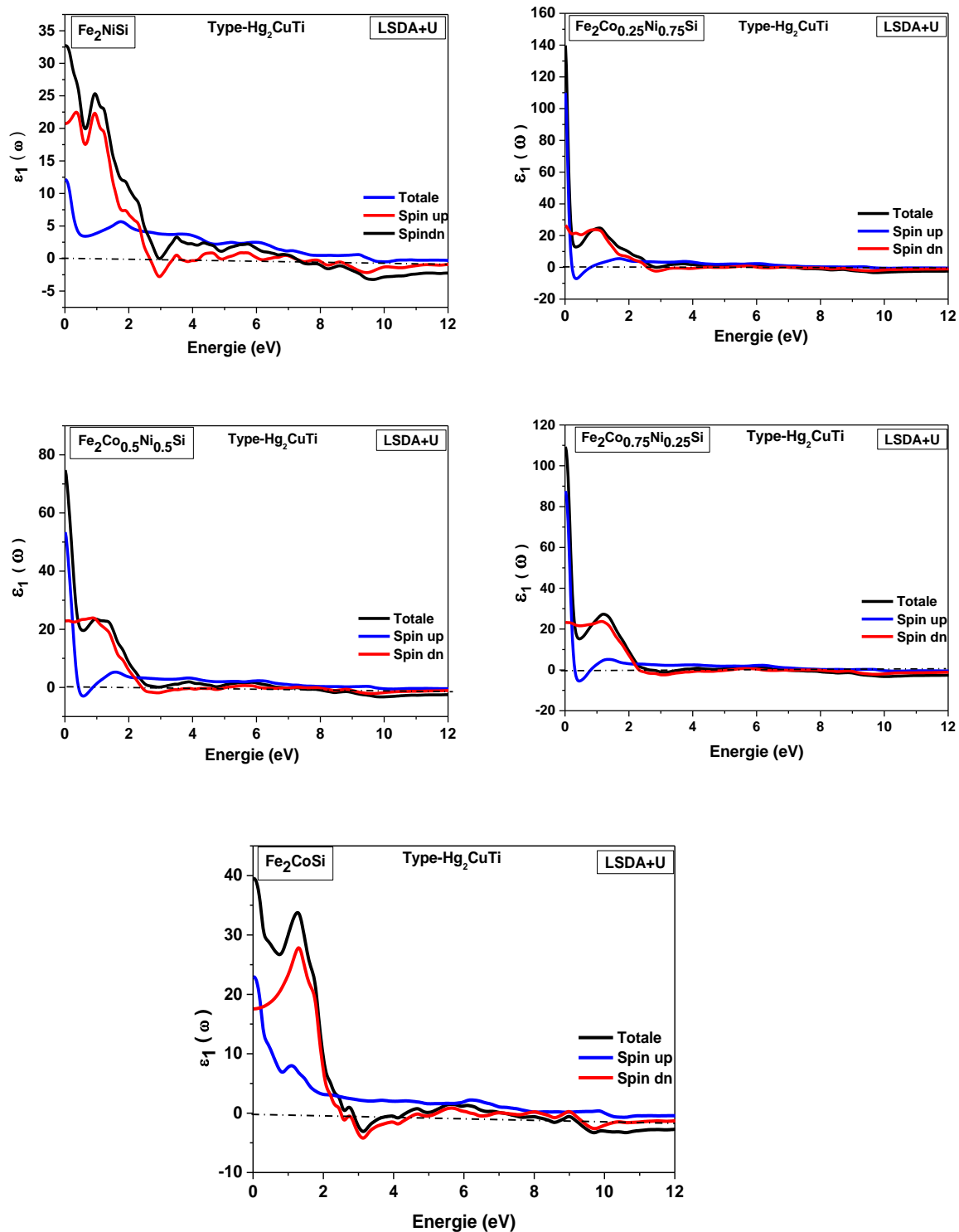


Figure (III.29) : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les alliages ; (a) $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, (b) $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et (c) $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, chaque alliage dans son état stable avec LSDA+U.

La constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ est obtenue comme la limite de la partie réelle de la fonction diélectrique près des énergies nulles. On note que le petit gap d'énergie donne une grande valeur de $\varepsilon_1(0)$, ceci peut être expliqué par le modèle de Penn [80] donné par l'expression:

$$\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2 \quad (\text{III.15})$$

Il est clair que $\varepsilon_1(0)$ est inversement proportionnelle à E_g . On peut déterminer le gap à partir de cette expression en utilisant les valeurs de $\varepsilon_1(0)$ et l'énergie de plasma ω_p .

En utilisant les parties imaginaires et réelles obtenues de la fonction diélectrique dépendante de la fréquence on peut estimer d'autres propriétés optiques telles que le coefficient d'absorption $I(\omega)$ et les spectres de réflectivité $R(\omega)$.

Du point de vue des applications de l'indice de réfraction est une propriété optique très importante. Cette valeur détermine la quantité de lumière qui sera réfléchi lors de l'atteinte de l'interface, ainsi que l'angle critique de la réflexion interne totale dans des dispositifs optiques tels que les cristaux photoniques, les guides d'ondes et les cellules solaires [78].

L'indice de réfraction qui décrit le comportement d'une onde électromagnétique dans un milieu a été calculé. Les spectres sont représentés sur la Figure (III.30) et (III.31)) pour les deux alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ respectivement où l'on peut observer que l'indice de réfraction suit généralement la forme de la partie réelle à laquelle, il est lié par la partie réelle de la fonction diélectrique. L'indice de réfraction statique calculé $n(0)$ est résumé dans le même Tableau avec $\varepsilon_1(0)$.

Les constantes diélectriques statiques $\varepsilon_1(0)$ à partir de la limite de la fréquence nulle et $n(0)$ ont été calculées et elles sont listées dans les Tableaux (III.15), (III.16) et (III.17) pour les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) respectivement.

III.9.5.2. L'indice de réfraction

III.9.5.2.a. L'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

La Figure (III.30) montre l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ dans son état stable, dans la gamme ($x=0, 0.25$) de la phase de type Hg_2CuTi . Les spectres de l'indice de réfraction des composés sont similaires. Pour la

concentration ($x=0.25$), la courbe de variation de l'indice de réfraction dans la gamme d'énergie [0-12] eV présente un maximum à une énergie de 0.96 eV pour le composé parent Fe_2NiSi , ce maximum provient de l'état minoritaire, on remarque aussi que la valeur de l'indice de réfraction diminue avec l'augmentation de la fréquence puis elle augmente dans l'intervalle de l'énergie (8-10 eV) et présente également un comportement non linéaire.

Pour l'alliage ($x= 0.5, 0.75, 1$) de type Cu_2MnAl l'analyse de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie montre qu'il a une valeur maximale dans la partie minoritaire aux énergies 0.38, 0.81 et 2.27 eV respectivement et dans la partie majoritaire tel que ($x= 0.5, 0.75$ et 1) à environ 0.87, 0.87, et 0.75 eV respectivement, puis diminue pour atteindre la valeur la plus basse aux énergies autour de 12.0 eV. La valeur de l'indice de réfraction diminue avec l'augmentation de la fréquence et présente également un comportement non linéaire.

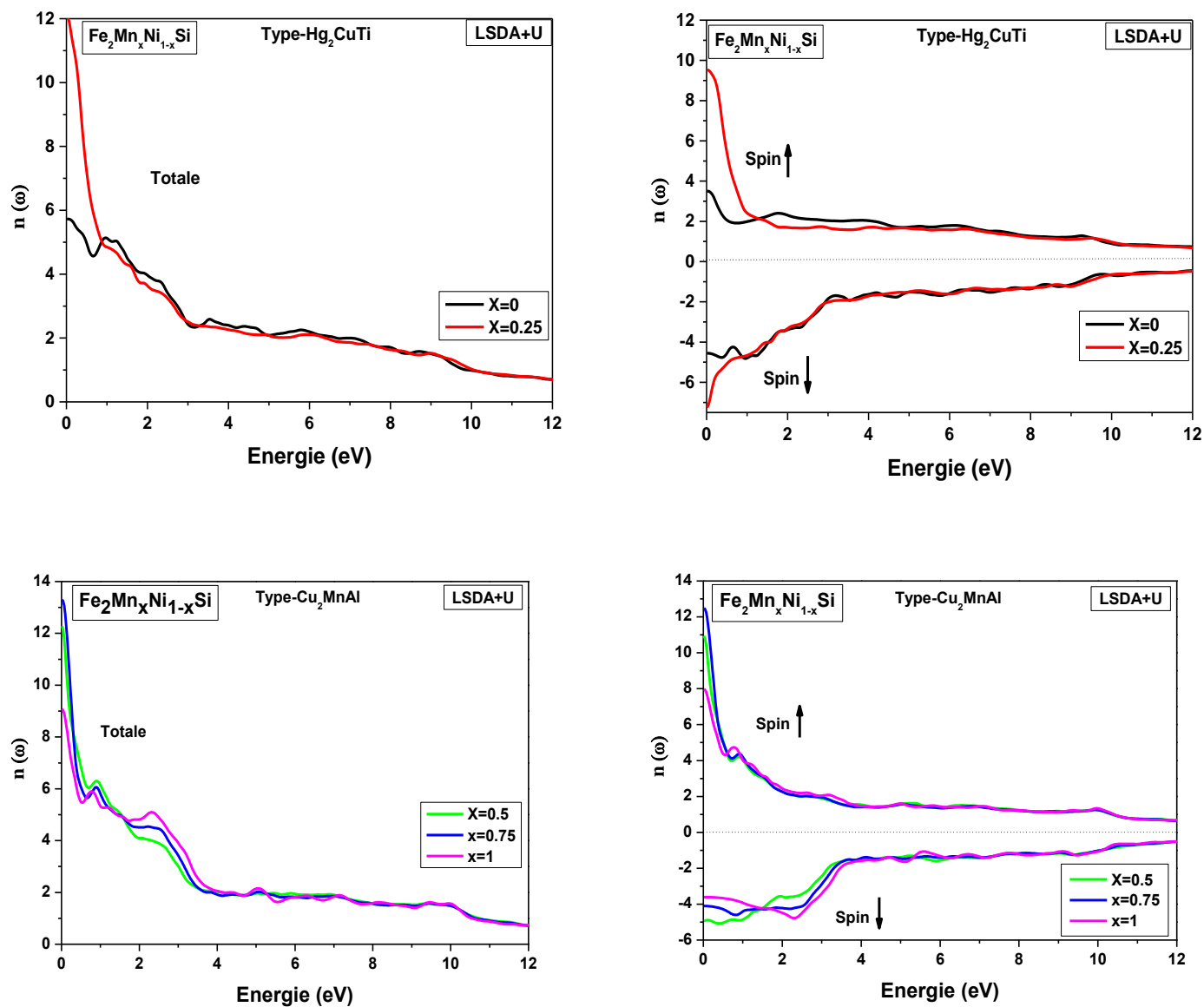


Figure (III.30) : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans son état stable avec LSDA+U.

Tableau (III.15) : $\varepsilon_1(0)$ calculé et $n(0)$ ($\uparrow up$ et $\downarrow dn$) de l'alliage $Fe_2Mn_xNi_{1-x}Si$ ($x= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans son état stable avec GGA, LSDA et LSDA+U.

Notre travail		$\varepsilon_1(0)$			$n(0)$		
Alliage $Fe_2Mn_xNi_{1-x}Si$		GGA $\uparrow up$ $\downarrow dn$	LSDA $\uparrow up$ $\downarrow dn$	LSDA+U $\uparrow up$ $\downarrow dn$	GGA $\uparrow up$ $\downarrow dn$	LSDA $\uparrow up$ $\downarrow dn$	LSDA+U $\uparrow up$ $\downarrow dn$
Type- Cu_2MnAl	X=0	/	/	/	/	/	/
	X=0.25	/	/	/	/	/	/
	X=0.5	/	106.1 31.27	114.81 24.33	/	10.59 5.59	10.94 4.93
	X=0.75	187.7 21.21	208.60 23.62	152.1 16.82	14.03 4.60	14.86 4.86	12.48 4.10
	X=1	103.0 15.78	100.5 17.46	62.53 12.98	10.30 3.97	10.17 4.17	7.97 3.60
Type - Hg_2CuTi	X=0	14.20 29.76	23.53 44.95	12.17 20.72	3.77 5.47	4.86 6.76	3.50 4.55
	X=0.25	84.92 56.71	65.32 80.89	89.66 51.51	9.31 7.56	8.15 9.20	9.52 7.24
	X=0.5	55.71 63.19	/	/	7.48 7.97	/	/
	X=0.75	/	/	/	/	/	/
	X=1	/	/	/	/	/	/

III.9.5.2.b. L'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

Nous procéderons de la même manière pour traiter l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, dans la phase de type-Hg₂CuTi pour l'état stable ($x=0, 0.25, 0.5$) qui est donnée sur la Figure (III.31). D'après la figure, notre analyse pour chaque composé est comme suivie : Pour $x=0.25$, il est à noter que la valeur de l'indice de réfraction diminue et devient très faible à l'énergie 12eV. Alors que pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Si}$, la valeur de l'indice de réfraction diminue avec l'augmentation de la fréquence jusqu'à 8.5 eV, après il commence à augmenter jusqu'à 9 eV pour l'état minoritaire et 10 eV pour l'état majoritaire (dans la région ultra violet) puis elle diminue.

Pour le type-Cu₂MnAl, les spectres sont similaires avec de petites différences dans les détails. Les courbes de variation de l'indice de réfraction dans la gamme d'énergie [0-12] présentent un maximum aux énergies 0.81 et 2.03 eV dans la partie minoritaire pour les concentrations ($x= 0.75$ et 1), respectivement et à environ 0.38 eV dans l'état majoritaire. Pour le composé Fe_2CrSi , on voit clairement d'après la figure (III.31) que l'indice de réfraction dans l'état majoritaire diminue avec l'augmentation de l'énergie du photon pour atteindre la valeur la plus basse à l'énergie 12 eV et l'absence de la valeur maximal pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$ dans l'état majoritaire (Voir Figure (III.31)).

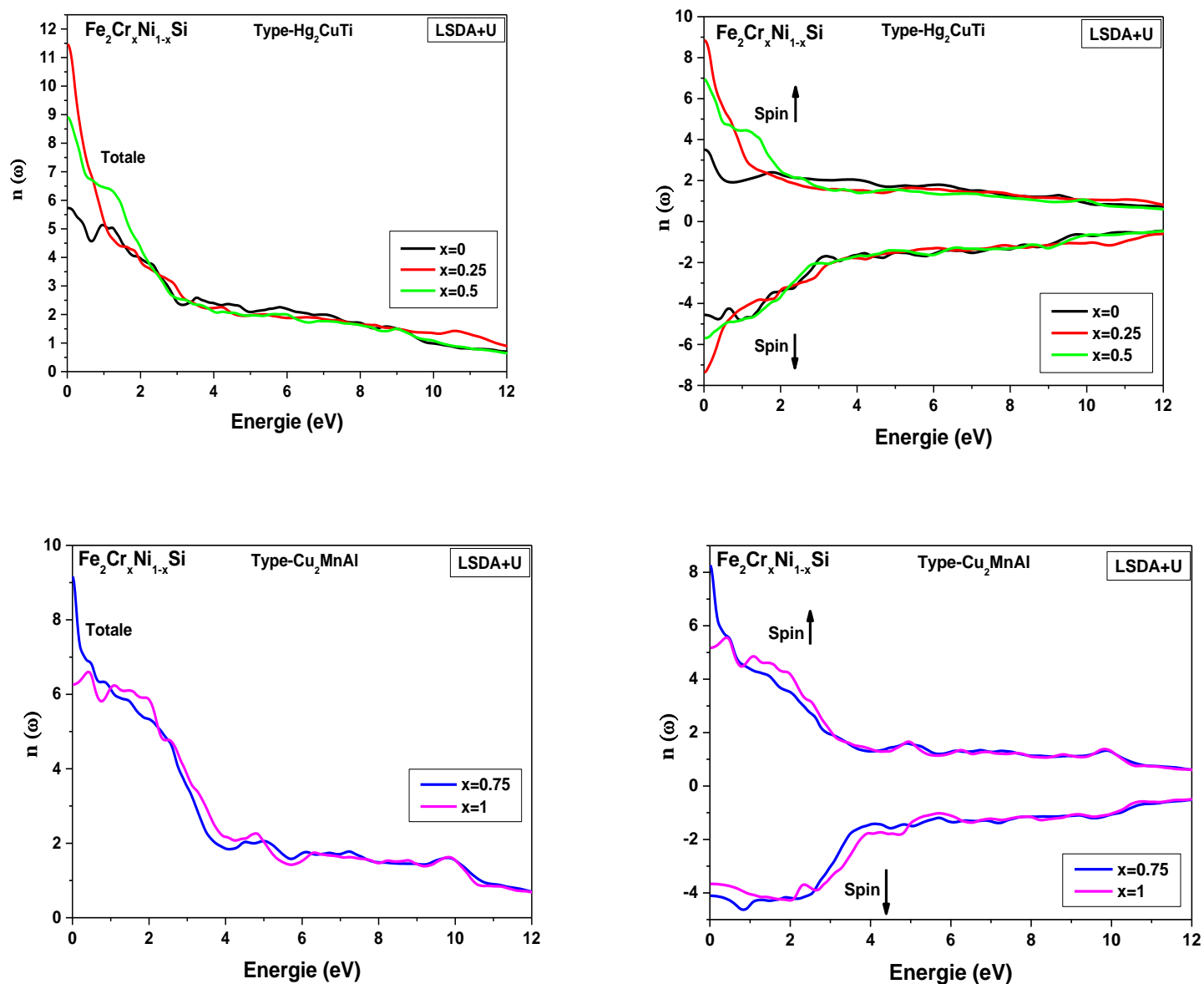


Figure (III.31) : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans son état stable avec LSDA+U.

Tableau (III.16) : $\varepsilon_1(0)$ calculé et $n(0)$ ($\uparrow up$ et $\downarrow dn$) de l'alliage $Fe_2Cr_xNi_{1-x}Si$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans son état stable avec GGA, LSDA et LSDA+U.

Notre travail		$\varepsilon_1(0)$			$n(0)$		
		GGA $\uparrow up$ $\downarrow dn$	LSDA $\uparrow up$ $\downarrow dn$	LSDA+U $\uparrow up$ $\downarrow dn$	GGA $\uparrow up$ $\downarrow dn$	LSDA $\uparrow up$ $\downarrow dn$	LSDA+U $\uparrow up$ $\downarrow dn$
Fe₂Cr_xNi_{1-x}Si	X=0	/	/	/	/	/	/
	X=0.25	/	95.06 69.68	/	/	10.00 8.4	/
	X=0.5	/	127 36.06	/	/	11.50 6.01	/
	X=0.75	/	192 26.58	66.12 16.87	/	14.40 5.16	8.27 4.10
	X=1	183 16.01	104 39.56	26.76 13.41	14.12 4.00	10.50 6.30	5.17 3.66
Type -Cu₂MnAl	X=0	14.20 29.76	23.53 44.95	12.17 20.72	3.77 5.47	4.86 6.76	3.50 4.55
	X=0.25	103 65.40	/	77.12 53.78	10.33 8.15	/	8.84 7.36
	X=0.5	81.93 53.42	/	47.75 32.25	9.22 7.35	/	6.94 5.08
	X=0.75	56.81 83.83	/	/	7.56 9.36	/	/
	X=1	/	/	/	/	/	/
Type- Hg₂CuTi	X=0	14.20 29.76	23.53 44.95	12.17 20.72	3.77 5.47	4.86 6.76	3.50 4.55
	X=0.25	103 65.40	/	77.12 53.78	10.33 8.15	/	8.84 7.36
	X=0.5	81.93 53.42	/	47.75 32.25	9.22 7.35	/	6.94 5.08
	X=0.75	56.81 83.83	/	/	7.56 9.36	/	/
	X=1	/	/	/	/	/	/

III.9.5.3.c. L'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

L'allure des spectres de l'indice de réfraction de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) montre un maximum de la valeur de cet indice pour toute la gamme x en comparaison avec les autres alliages, sur la Figure (III.32) nous avons présenté la variation de l'indice de réfraction. Les spectres sont similaires avec de petites différences dans les détails. Les courbes présentent un maximum aux énergies 0.93, 1.11, 1.45, 1.30 et 1.30 eV pour ($x= 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) respectivement, ce maximum provient principalement de l'état minoritaire pour ($x=0, 0.25$ et 1) et de l'état majoritaire pour $x=0.5$, concernant l'alliage ($x=0.75$) cet indice correspond à les deux états majoritaire et minoritaire (Voir Figure (III.32)). Le Tableau (III.17) contient les valeurs statiques de l'indice de réfraction $n(0)$ dans la phase stable de type- Hg_2CuTi .

Tableau (III.17) ; $\epsilon_1(0)$ calculé et $n(0)$ totale de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans la phase la plus stable de type- Hg_2CuTi avec GGA, LSDA et LSDA+U.

Notre travail		$\epsilon_1(0)$			$n(0)$		
		GGA	LSDA	LSDA+U	GGA	LSDA	LSDA+U
$\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$							
Type- Hg_2CuTi	X=0	55.81	84.31	32.71	7.53	9.26	5.72
	X=0.25	100.47	123.09	139.79	10.17	11.35	11.83
	X=0.5	79.43	91.87	74.75	8.98	9.66	8.74
	X=0.75	111.40	99.82	109.30	10.89	10.15	10.55
	X=1	56.56	62.84	39.55	7.53	7.94	6.29

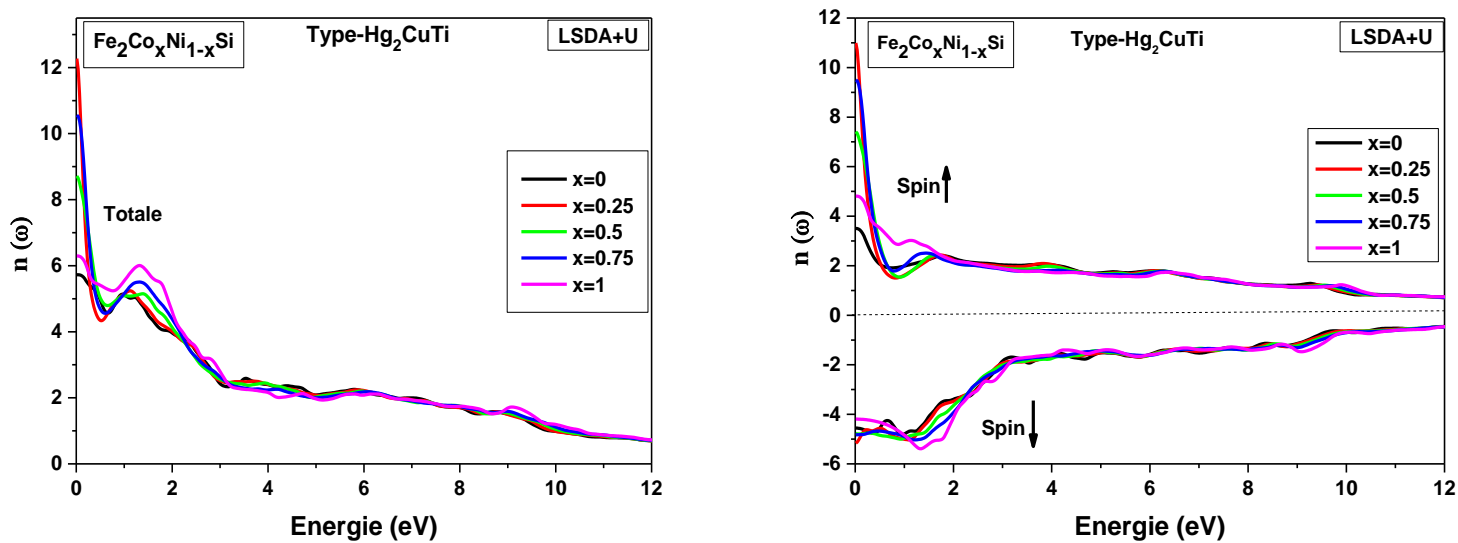


Figure (III.32) : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans dans son état stable avec LSDA+U.

III.9.6. Coefficient d'extinction

L'évolution du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des alliages étudiés $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ telle que (Y= Mn, Cr, et Co) est montrée sur les Figures (III.33), (III.34) et (III.35) respectivement. Les spectres sont similaires avec de petites différences dans les détails.

❖ L'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)

Le pic maximum du coefficient d'extinction observé sur les spectres totaux et qui correspond aux énergies 0.15, 0.26 et 3.36 eV pour le cas de (x= 0.5, 0.75, 1) respectivement dans leurs états stables pour la phase de type- Cu_2MnAl , et de (2.52, 0.48 eV) pour le cas de (x= 0, 0.25) respectivement dans leurs états stables pour la phase de type- Hg_2CuTi .

Pour la structure de type- Cu_2MnAl , cette valeur est dû aux transitions électroniques des états majoritaires pour (x= 0.5 et 0.75), et pour (x=1) est dû aux transitions des états minoritaires.

Pour la phase de type- Hg_2CuTi , cette valeur provienne de l'état majoritaire pour (x=0.25) et les états minoritaires pour (x= 0). (Voir Figure (III.33))

❖ L'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) :

La valeur maximale du coefficient d'extinction observée sur les spectres totaux et qui correspond aux énergies 2.74 et 3.71 eV pour (x= 0.75 et 1) respectivement dans la phase de type Cu_2MnAl , et de (2.49, 0.82, 1.99 eV) pour (x= 0, 0.25, 0.5) respectivement pour la phase de type- Hg_2CuTi .

Dans le type- Cu_2MnAl , cette valeur maximale correspond aux transitions interbandes de la partie minoritaire pour (x = 0.75, 1).

Pour la phase de type- Hg_2CuTi , cette valeur provient de l'état majoritaire pour (x=0.25 et 0.5) et l'état minoritaires pour (x=0). (Voir Figure (III.34))

❖ L'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) :

La valeur maximale du coefficient d'extinction observée sur les spectres totaux de la phase de type- Hg_2CuTi pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) et qui correspond aux énergies 2.46, 0.13, 2.30, 0.23, et 1.99 eV respectivement, proviennent principalement des transitions interbandes de l'états minoritaire pour (x=0, 0.5, 1) et de l'état majoritaire pour (x=0.25 et 0.75). (Voir Figure (III.35))

Cette valeur pour tous les alliages correspond au zéro de $\epsilon_1(\omega)$. L'énergie où le coefficient d'extinction atteint sa valeur maximale est celle où la partie réelle de la fonction diélectrique est nulle.

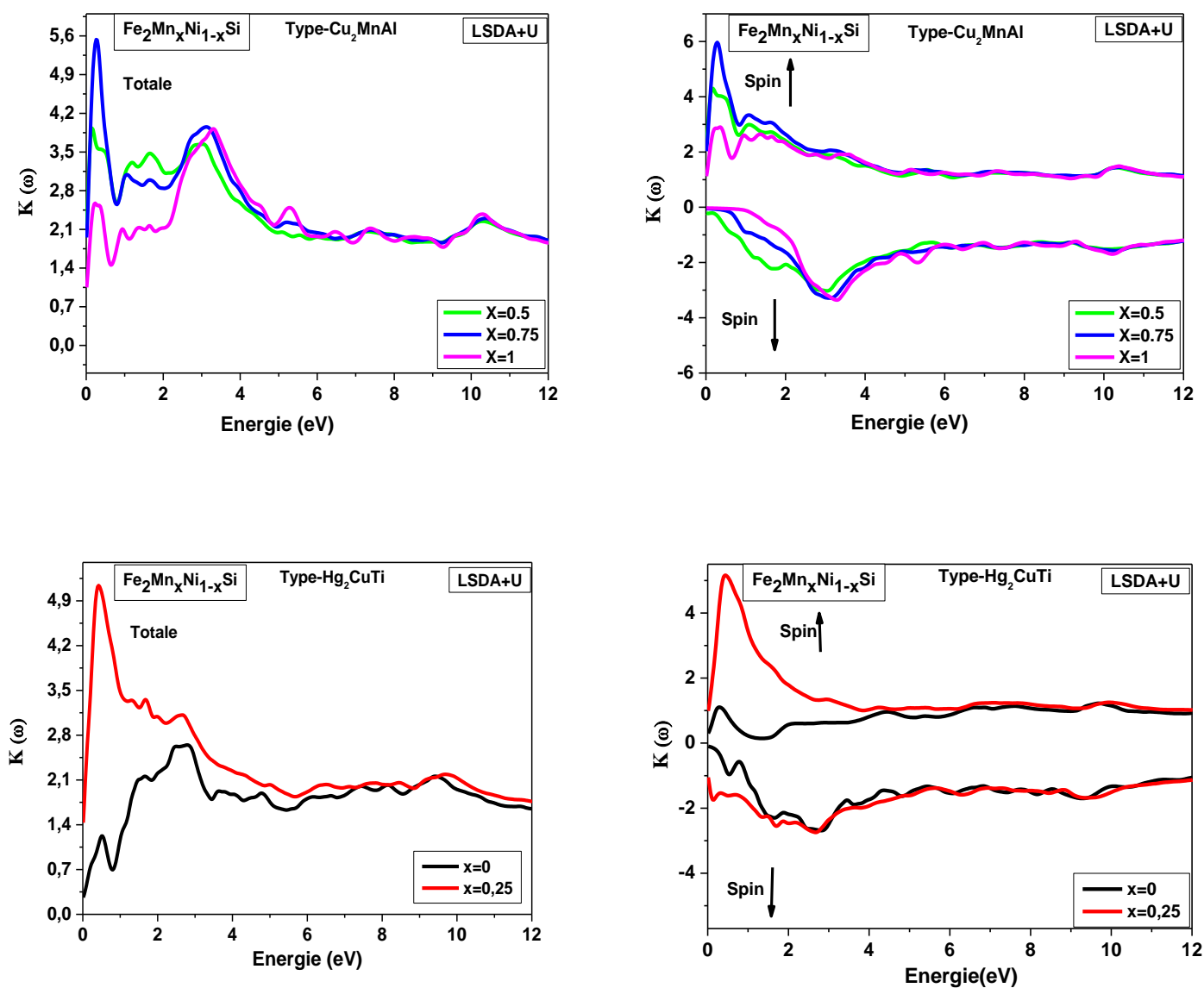


Figure (III.33) : Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans son état stable avec LSDA+U.

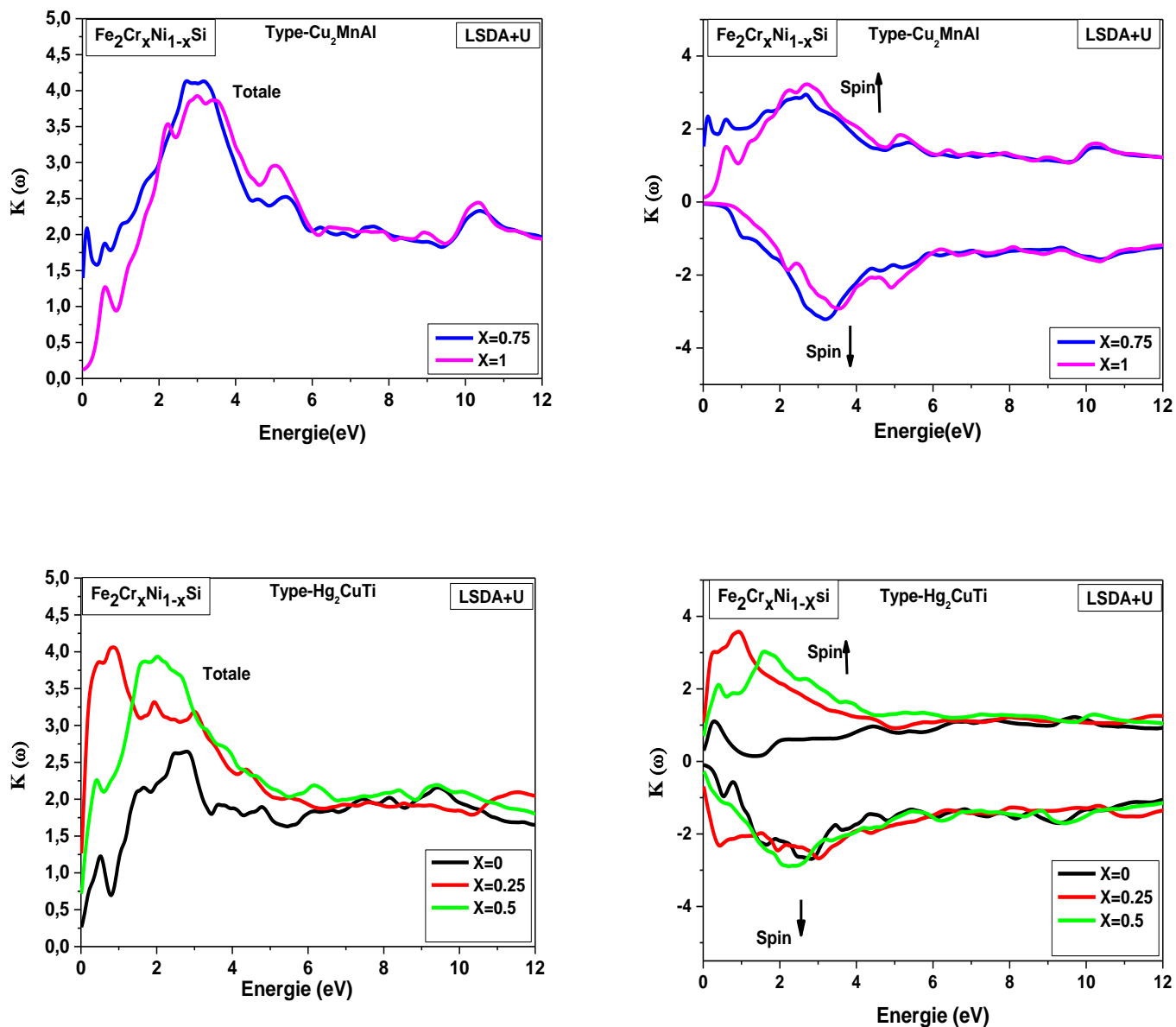


Figure (III.34) : Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans son état stable avec LSDA+U.

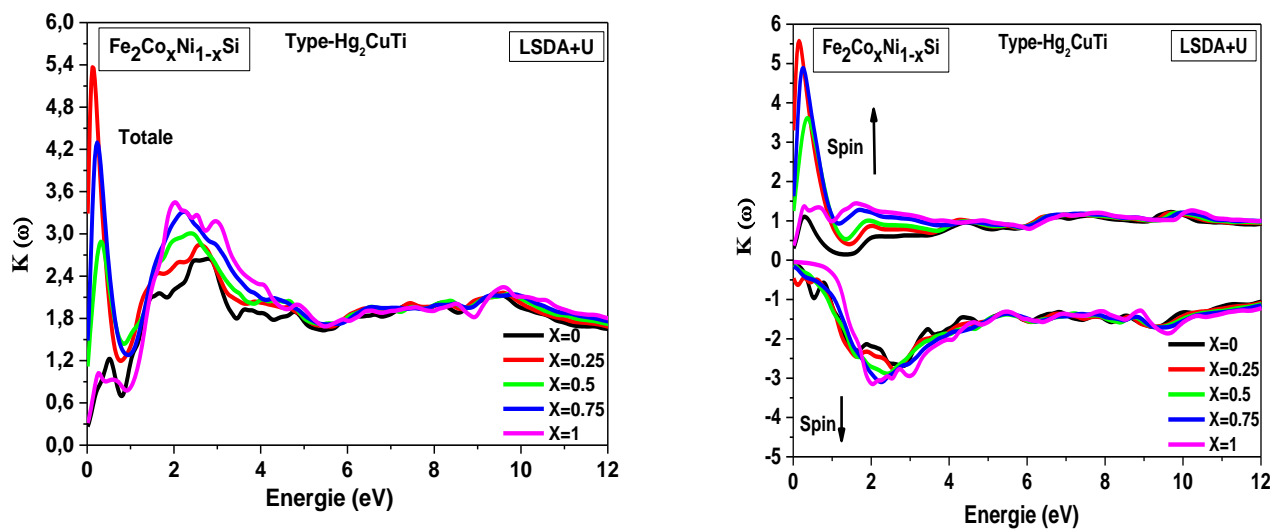


Figure (III.35) : Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour les l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans la phase stable de type- Hg_2CuTi avec LSDA+U.

III.9.7. Le spectre de réflectivité

III.9.7.1. Les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

Selon les Figures (III.36) et (III.37), et précisément les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, on observe qu'aux basses énergies une diminution de la réflectivité dans l'état totale des alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ respectivement, dans la phase de type- Cu_2MnAl , cette diminution correspond aux états majoritaires. Pour les états minoritaires ces alliages possèdent une petite réflectivité qui commence à 44 %, 36 % et 32 % pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0.5, 0.75, 1$) et de 37 %, 32 % pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x= 0.75,1$), puis une augmentation rapide de la réflexion se produit à des énergies intermédiaires et élevées. Le maximum de réflectivité totale forte se produit à des énergies plus élevées autour de 13.5 eV pour les deux alliages dans la phase de type- Cu_2MnAl . Ces maximums de réflectivité résultent des transitions interbandes.

Pour la phase de type- Hg_2CuTi les spectres de réflectivité pour les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ sont représentés sur les Figures (III.36), (III.37), et (III.38) chaque alliage dans son état stable. D'après les figures on voit clairement que le spectre de réflectivité totale diminue à basse énergie puis il augmente à des énergies intermédiaires et élevées pour tous les alliages. Le maximum de réflectivité totale forte se produit à des énergies plus élevées autour de 13.5 eV pour les trois alliages.

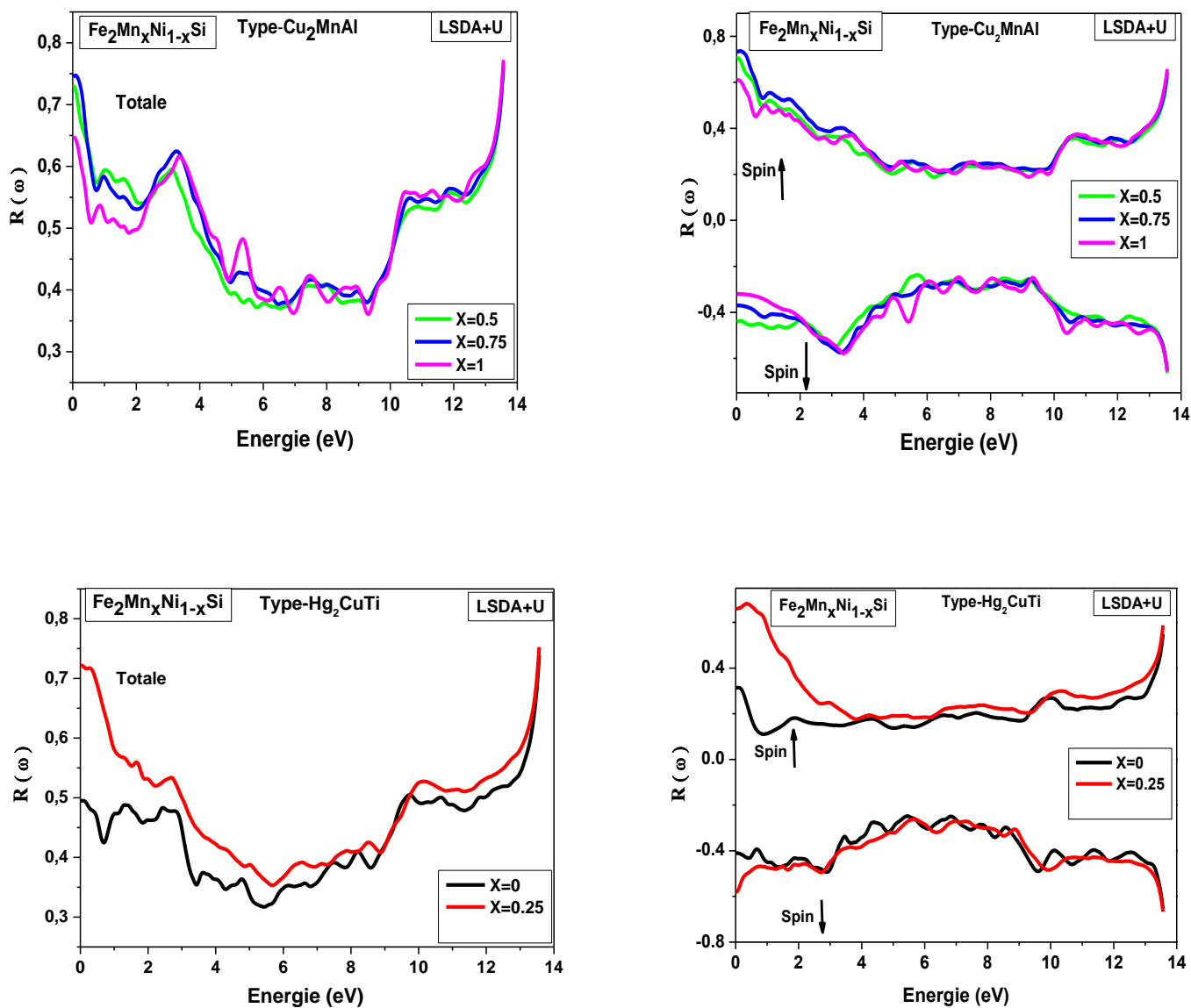


Figure (III.36) : Spectres de réflectivité de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans son état stable avec LSDA+U.

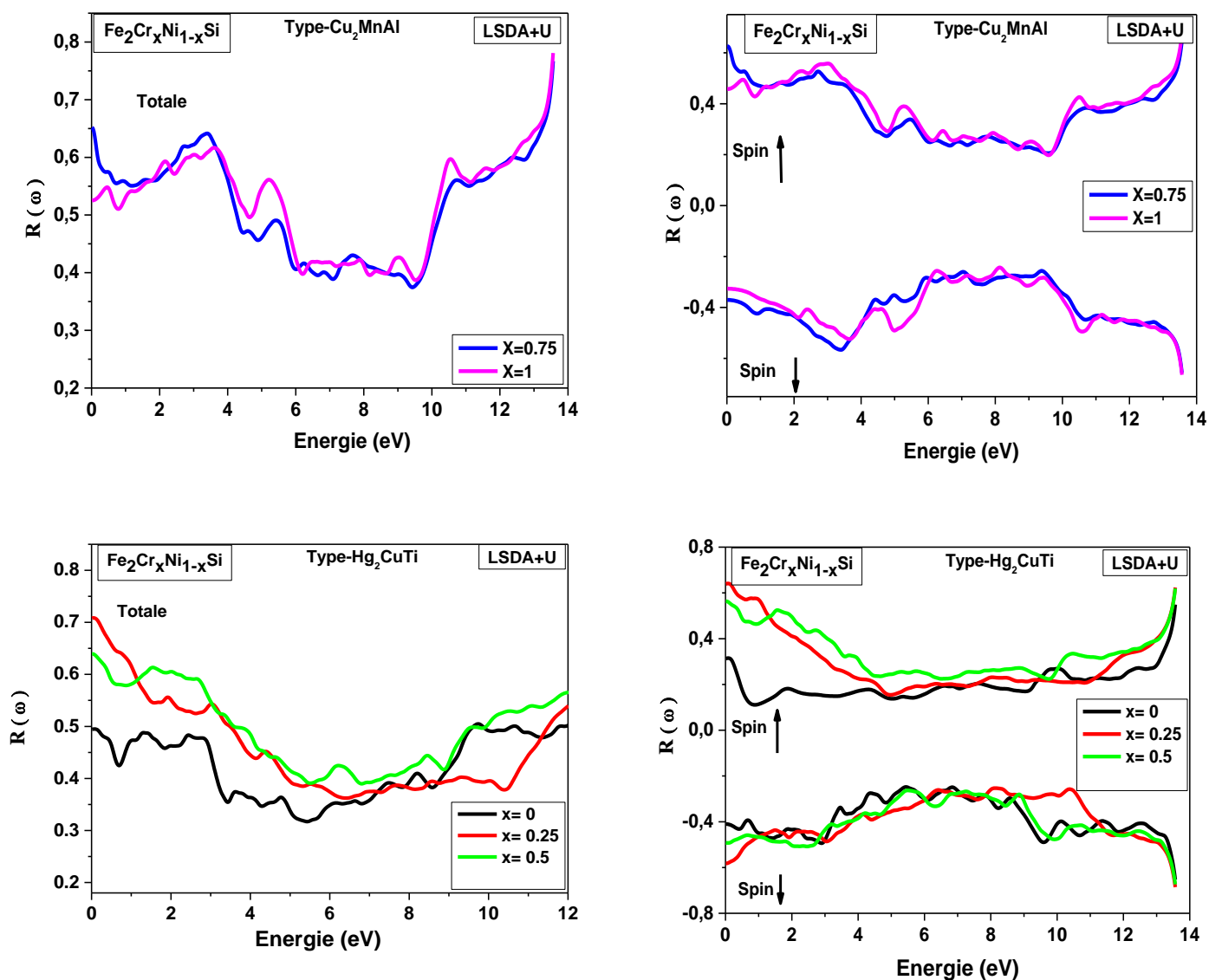


Figure (III.37) : Spectres de réflectivité de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans son état stable avec LSDA+U.

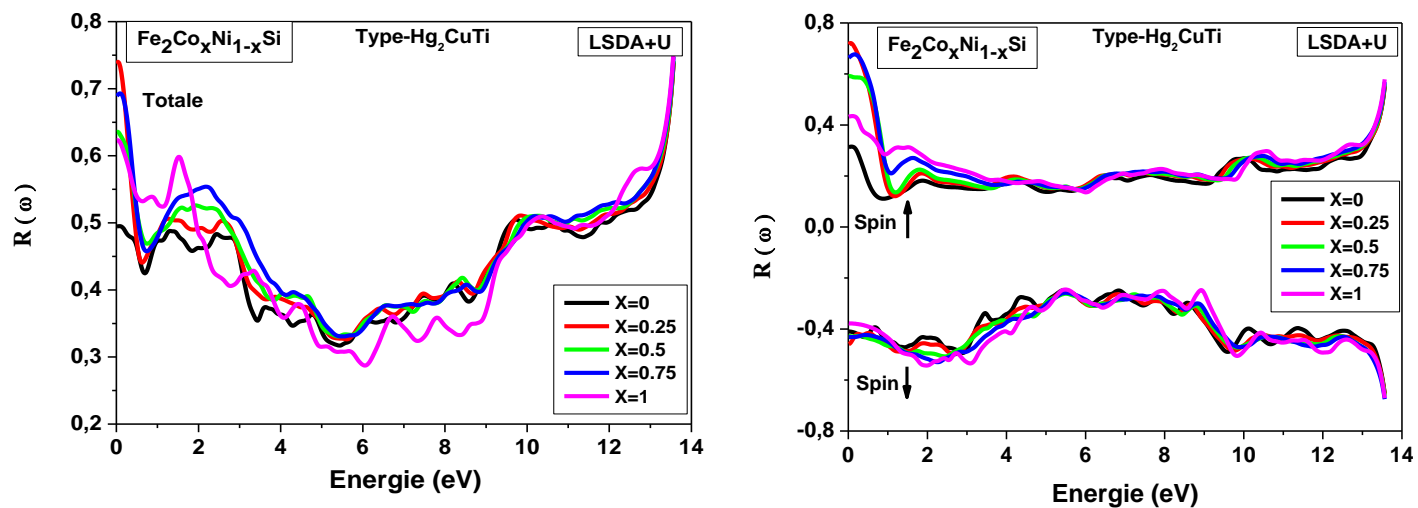


Figure (III.38) : Spectres de réflectivité de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) en fonction de l'énergie dans la phase stable de type-Hg₂CuTi avec LSDA+U.

III.9.8. Le coefficient d'absorption

Nous avons tracé le coefficient d'absorption totale pour les deux états majoritaires et minoritaires en fonction de l'énergie de photon pour les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans les deux types de structures et pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ dans la phase de type $-\text{Hg}_2\text{CuTi}$.

Les coefficients d'absorption des alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ tel que ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans les deux phases de type- Cu_2MnAl et Hg_2CuTi sont présentés aux Figures (III.39) et (III.40) respectivement, et pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ est présenté sur la figure (III.41). Nous notons que dans les basses énergies, le coefficient d'absorption augmente considérablement pour atteindre sa valeur maximale à des énergies plus élevées pour tous les alliages. Le coefficient d'absorption I (w) est plus grand (10^4cm^{-1}) et augmente rapidement.

Concernant les deux alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans les deux structures, le pic fort est observé à 10.34 eV pour le composé Fe_2MnSi de type- Cu_2MnAl et de 10.37 eV pour le composé Fe_2CrSi dans les phases de type- Cu_2MnAl . Les spectres d'absorption indiquent des maximums dans la gamme d'énergie 3.36-11 eV pour les deux alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ dans les deux types de structures.

Pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, le pic fort est observé à 9.36 eV pour le composé Fe_2CoSi dans la phase type- Hg_2CuTi . Les spectres d'absorption indiquent des maximums dans la gamme d'énergie 3.00-10 eV.

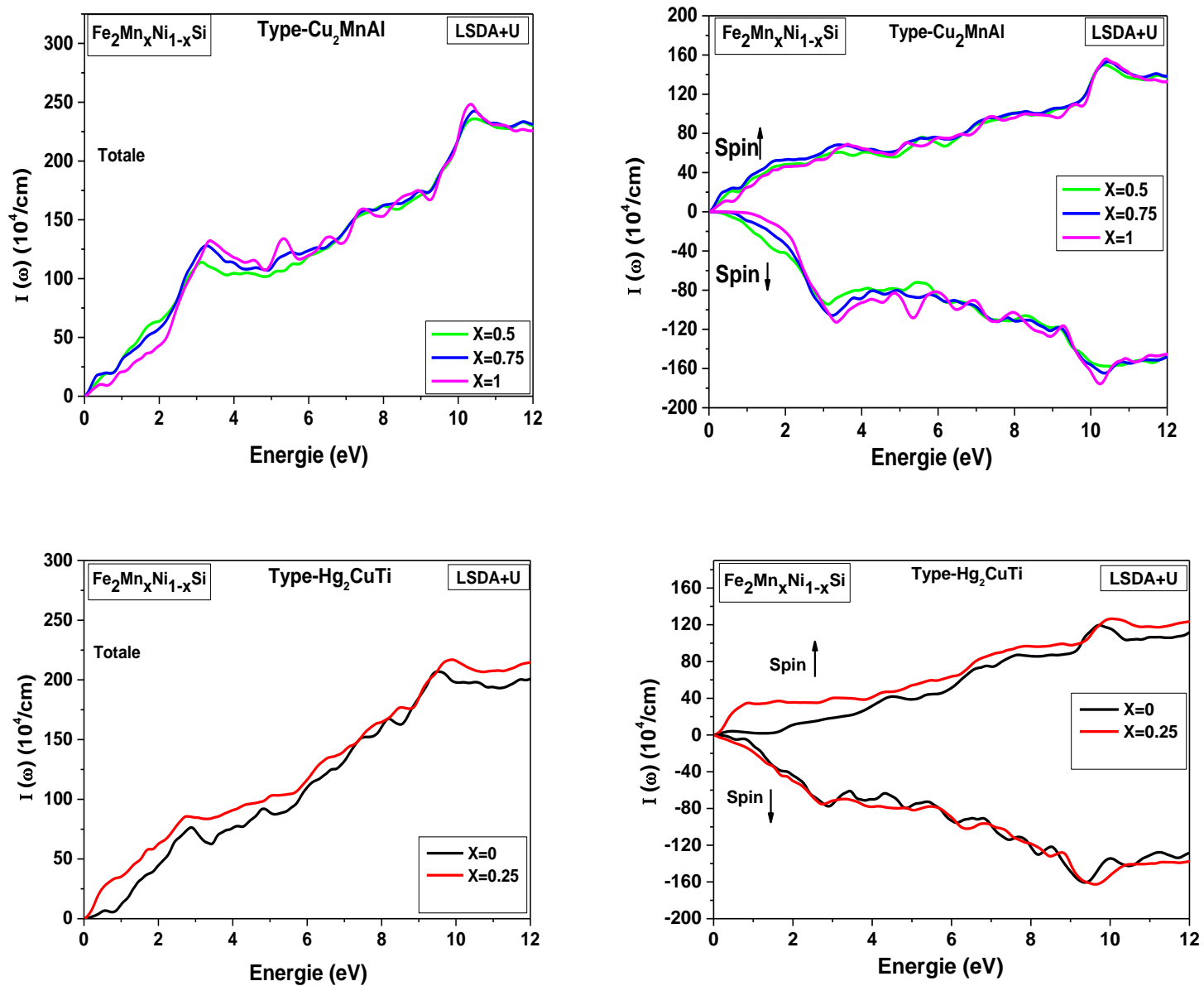


Figure (III.39) : Le coefficient d'absorption (totale+Spin \uparrow +Spin \downarrow) de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans son état stable avec LSDA+U.

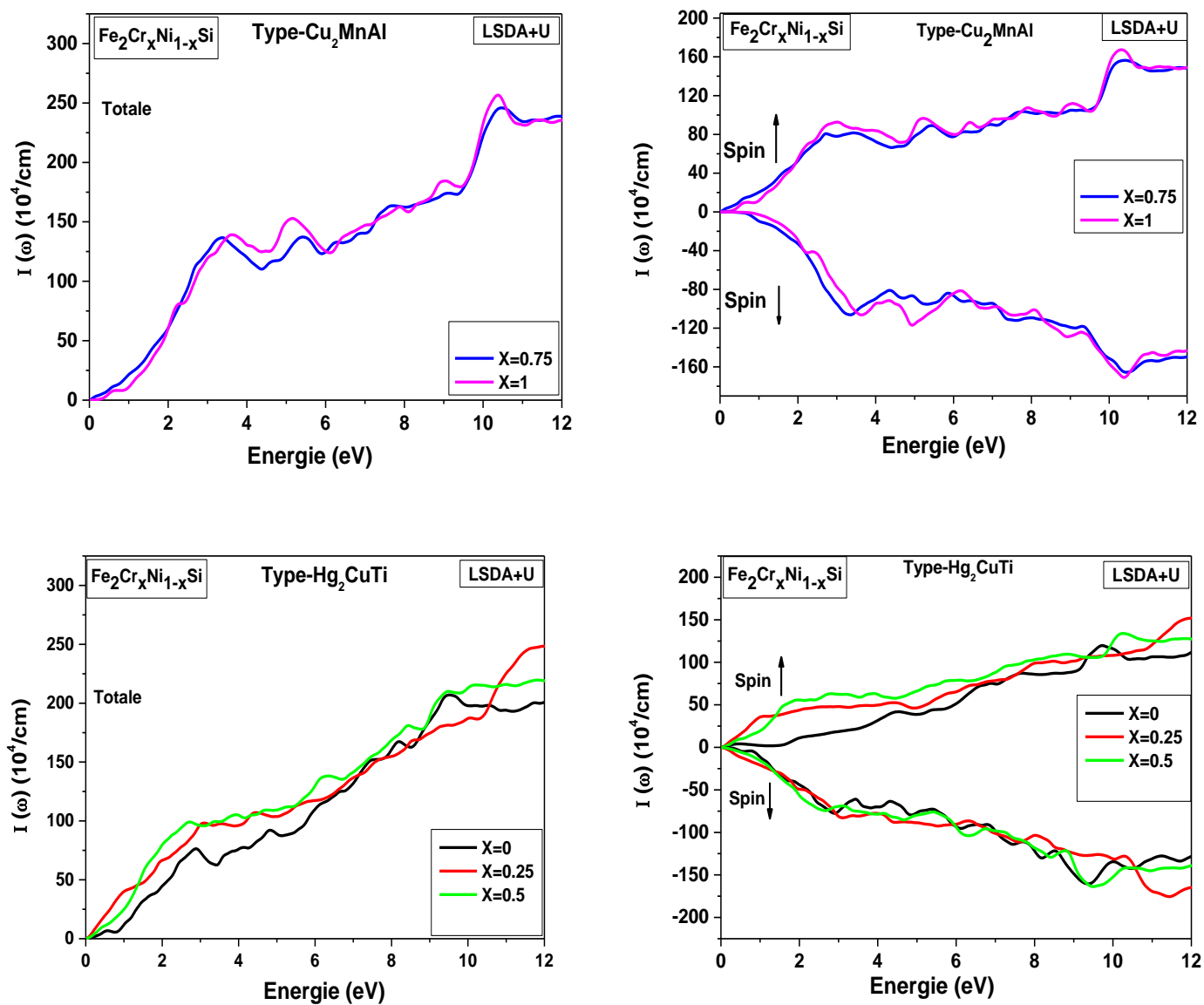


Figure (III.40) : Le coefficient d'absorption (totale+Spin \uparrow +Spin \downarrow) de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans son état stable avec LSDA+U.

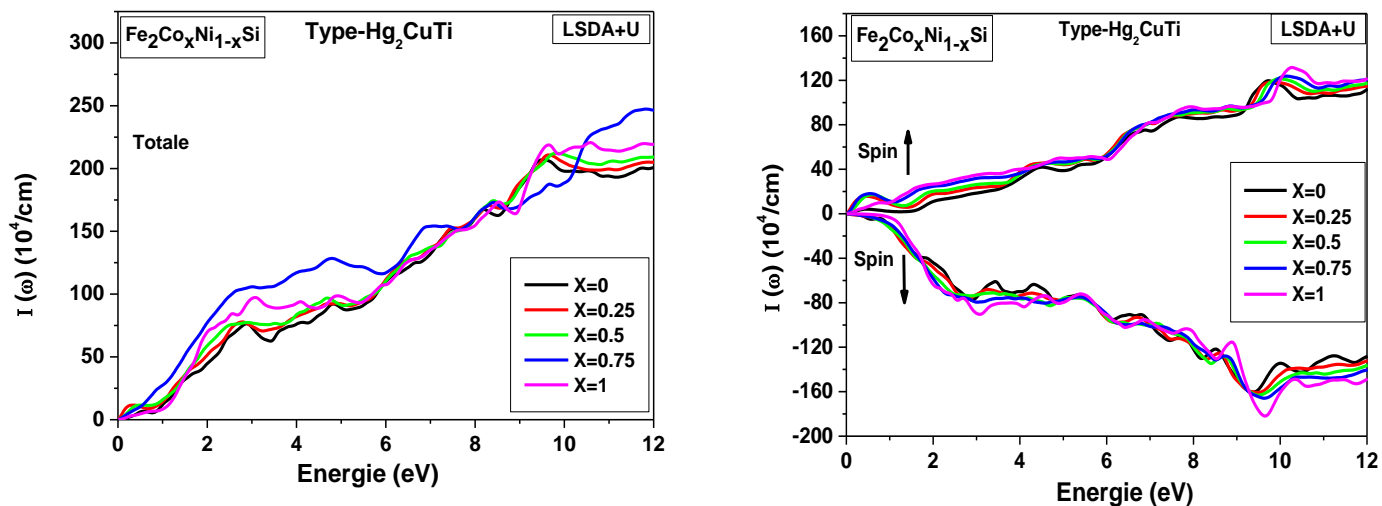


Figure (III.41) : Le coefficient d'absorption (totale+Spin↑+Sin↓) de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans la phase stable Hg_2CuTi avec LSDA+U.

III.10. Les propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des matériaux sont la base de la physique du solide et des applications technologiques. Il devient nécessaire d'étudier les propriétés thermiques des matériaux afin d'étendre nos connaissances sur leur comportement spécifique lorsqu'ils subissent de fortes contraintes de pression ou de température. Dans notre étude, nous avons examiné l'effet de la pression et de la température sur les propriétés thermiques des matériaux métalliques et demi-métalliques.

III.10.1. Modèle de Debye

En physique statique et en physique du solide, le modèle de Debye est une explication, développée par *Peter Debye* en 1912, du comportement de la capacité thermique des solides en fonction de la température. Il consiste à étudier les vibrations du réseau d'atomes formant le solide, autrement dit les phonons. Il rejoint également la loi de Dulong et Petit à haute température.

III.10.2. Loi de Dulong et Petit

La loi de Dulong et Petit stipule qu'à haute température, la capacité thermique molaire d'un solide tend vers une valeur constante et indépendante de la nature du solide, égale à $3R$ (en J.K⁻¹.mol⁻¹) où R est la constante des gaz parfaits. Elle est nommée d'après les physiciens français *Louis Dulong* et *Alexis Thérèse Petit* pour leurs travaux expérimentaux sur la chaleur spécifique en 1819.

III.10.3. Formalisme du Modèle Quasi Harmonique de Debye

Étant donné l'énergie d'un solide (E) en fonction du volume cristallin (V), le programme GIBBS2 utilise le modèle quasi-harmonique de Debye pour générer la température de Debye $\Theta(V)$ et obtenir la fonction de Gibbs hors-équilibre $G^*(V, P, T)$, la minimisation de G^* mène à l'équation d'état thermique (EOS) $V(P, T)$ et la fonction de Gibbs à l'équilibre $G(P, T)$ de la phase correspondante. D'autres propriétés macroscopiques sont également dérivées en fonction de P et T à partir des relations thermodynamiques classiques.

La fonction de Gibbs hors équilibre G^* est donnée sous la forme [81, 82]

$$G^*(x, V; p, T) = E_{\text{sta}}(x, V) + pV + F_{\text{vib}}^*(x, V; T) + F_{\text{el}}^*(x, V; T) \quad (\text{III. 16})$$

Où E_{sta} est l'énergie statique (obtenue par le calcul ab initio), pV correspond à la condition hydrostatique et F_{vib}^* et F_{el}^* sont les énergies libres vibrationnelle et électronique hors-équilibre.

Selon la thermodynamique standard, si le système est tenu à une température fixe T et subit une pression hydrostatique constante P , l'état d'équilibre est celui qui réduit au minimum l'énergie de Gibbs hors équilibre de cette phase [83].

$$G(p, T) = \min_{x, V} G^*(x, V; p, T) \quad (\text{III. 17})$$

Par conséquent, la fonction de Gibbs $G^*(V; P, T)$ peut être minimisée par rapport au volume V :

$$\frac{\partial G^*}{\partial V} = 0 = -p_{\text{sta}} + p - p_{\text{th}} \quad (\text{III. 18})$$

Où $p_{\text{sta}} = dE_{\text{sta}}/dV$ est la pression statique; $p_{\text{th}} = \partial F_{\text{vib}}^*/\partial V$ est la pression thermique et p la pression appliquée.

La résolution de l'équation (III.18) donne l'équation d'état thermique (EOS).

L'énergie vibrationnelle F_{vib}^* est donnée dans l'approximation quasi-harmonique en terme de la densité d'états de phonons (ou la densité d'états vibrationnelle) $g(\omega)$:

$$F_{\text{vib}}^* = \int_0^\infty \left[\frac{\omega}{2} + k_B T \ln \left(1 - e^{-\omega/k_B T} \right) \right] g(\omega) d\omega \quad (\text{III. 19})$$

$$F^*(x, V; T) = E_{\text{sta}}(x, V) + F_{\text{vib}}^*(x, V; T) \quad (\text{III. 20})$$

Le modèle de Debye [84] représente une approche approximative du spectre des phonons fréquemment utilisée. Il ignore la nature corpusculaire discontinue du solide et le considère comme un milieu élastique isotrope et continu. Dans un tel milieu, c'est des ondes acoustiques qui se propagent et ne souffrent pas de dispersion. Les fréquences sont linéairement proportionnelles au vecteur d'onde. Les $3n$ branches de phonons sont alors remplacés par trois branches acoustiques avec la même relation $\omega = C_D k$, C_D est la vitesse du son dans le solide considéré. Le nombre total des modes de vibrations doit être égal à $3n$ ce qui impose un vecteur d'onde limite k_D qui est le rayon d'une sphère qui contient exactement n vecteur d'ondes. La densité d'états des phonons prend alors une forme quadratique :

$$g_{\text{Debye}}(\omega) = \begin{cases} \frac{9n\omega^2}{\omega_D^3} & \text{si } \omega < \omega_D \\ 0 & \text{si } \omega \geq \omega_D \end{cases} \quad (\text{III. 21})$$

ω_D est la fréquence de Debye, reliée directement à la température de Debye :

$$\theta_D = \frac{\omega_D}{k_B} = \frac{1}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 n}{V} \right)^{1/3} v_0 \quad (\text{III. 22})$$

Dans le modèle quasiharmonique de Debye, θ_D est fonction du volume, et le coefficient de Grüneisen:

$$\gamma = -\frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V} \quad (\text{III. 23})$$

L'insertion de g_{Debye} dans les expressions quasi-harmoniques donne les propriétés thermodynamiques suivantes (l'énergie libre de Gibbs de Helmholtz (F), entropy (S), la capacité calorifique à volume constant (Cv) et le coefficient de dilatation thermique sont exprimés:

$$F = E_{sta} + \frac{9}{8}nk_B\theta_D + 3nk_B T \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - nk_B TD(\theta_D/T) \quad (\text{III. 24})$$

$$S = -3nk_B \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) + 4nk_B D(\theta_D/T) \quad (\text{III. 25})$$

$$C_v = 12nk_B D(\theta_D/T) - \frac{9nk_B\theta_D/T}{e^{\theta_D/T}-1} \quad (\text{III. 26})$$

$$\alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\gamma C_v}{V B_T} \quad (\text{III. 27})$$

Où n est le nombre d'atomes par maille primitive, et D représente l'intégrale de Debye :

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3 e^{-y}}{1 - e^{-y}} dy \quad (\text{III.28})$$

III.10.4. Effet de la température et de la pression

Nous avons utilisé les données d'énergie calculées des alliages d'Heusler $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) obtenues par l'approximation LSDA et LSDA+U respectivement pour étudier la dépendance des propriétés thermiques à la composition x . En utilisant le modèle de Debye quasi-harmonique dans lequel la température de Debye ne dépend que du volume du cristal; $\theta_D(V)$ nous avons pu calculer les propriétés thermiques pour différentes températures et pressions pour nos composés à partir des données à l'équilibre E-V (énergie totale E et volume V) calculées par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW) à $T = 0$ K et $P = 0$ GPa.

Nous avons utilisé les données d'énergie en fonction du volume calculées des alliages d'Heusler $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) obtenues par l'approximation LSDA pour étudier la dépendance des propriétés thermiques à la composition x . Tandis que pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ nous avons pris les données correspondant à l'approximation (LSDA+U) puisque les propriétés thermodynamiques obtenues en utilisant l'approximation (LSDA) sont en contradiction avec les résultats trouvés concernant le composé Fe_2CrSi .

Les propriétés thermiques sont déterminées dans l'intervalle de température allant de 0 à 1000 K pour les deux structures $L2_1$ et X_A , Quant à l'effet de pression, il est étudié dans l'intervalle de 0 à 10 GPa. Pour nos matériaux. Les propriétés thermiques prévues pour les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) pour la phase la plus

stable à 0 K et à 300 K sont contenues dans les Tableaux III.18, III.19 et III.20 respectivement.

III.10.5. Le Volume:

Nous avons calculé et présenté la variation des volumes unitaires de cellules, pour les alliages $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ (Y= Mn, Cr, Co), x variant de 0 à 1 et les températures T de 0 à 1000 K calculée à pression 0 GPa. Sur la Figure (III. 42) nous pouvons observer que, pour une valeur x donnée, le volume varie légèrement avec l'augmentation de la température lorsque T est inférieur à 200 K. Une fois que T est supérieur à 200 K, le volume augmente de manière approximativement linéaire. Nous pouvons remarquer que le volume augmente avec l'augmentation de la température, nous pouvons noter à partir de ces figures, que le volume est presque constant dans l'intervalle de température 0-100 K. La dilatation du réseau n'apparaît qu'au-delà de cette température. D'autre part, le volume décroît avec la croissance de la pression pour une température 0K, pour les trois alliages (voir les Figures III.42 (a), (b), (c), (d) et (e)).

Il est bien connu que les effets de la température et la pression sur la cellule sont opposés, la température peut provoquer l'expansion et la pression peut supprimer cet effet.

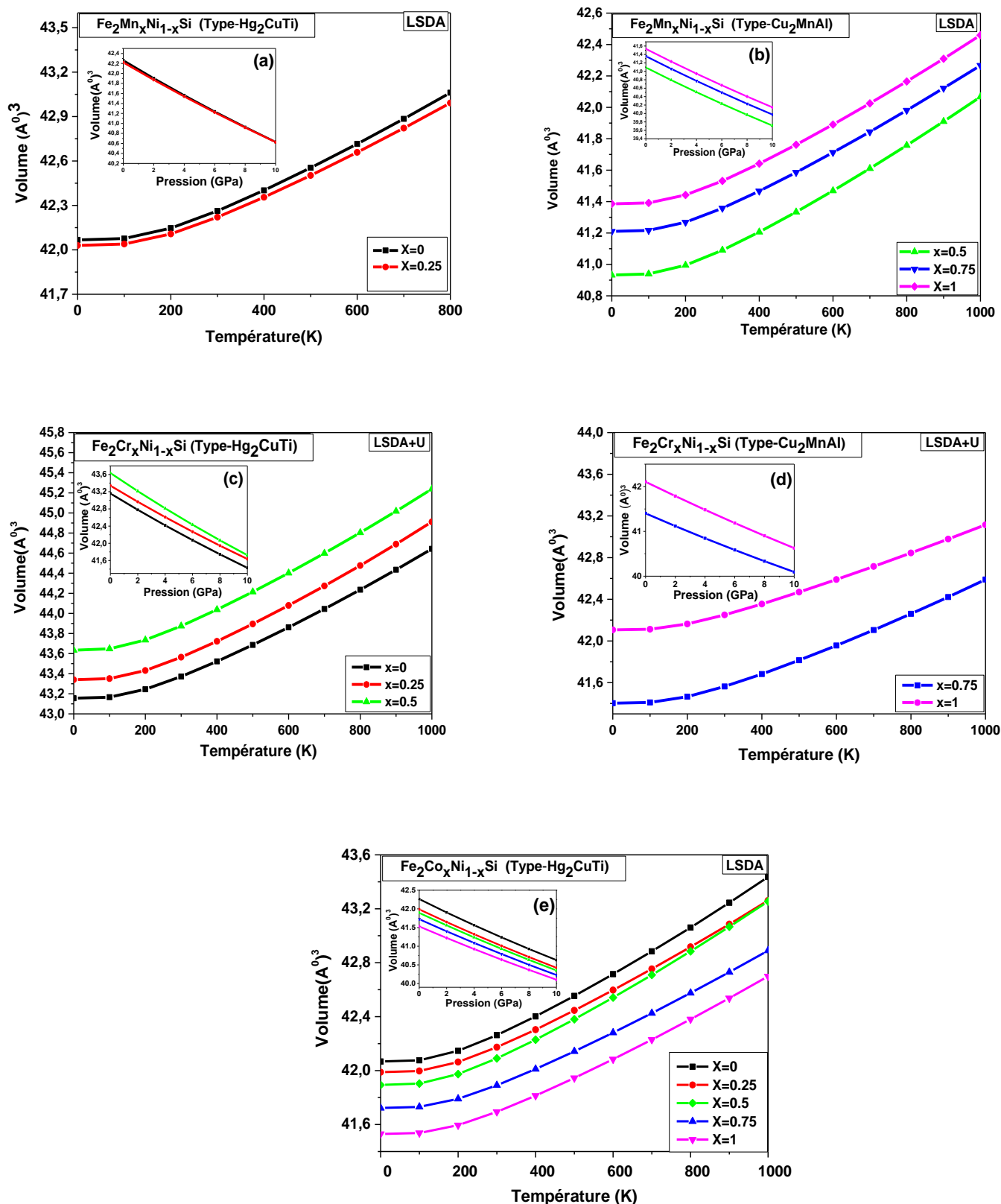


Figure (III. 42) : Variation de volume de la cellule en fonction de la température et en fonction de la pression des alliages Fe₂Y_xNi_{1-x}Si (Y= Mn, Cr, Co) et (0 ≤ x ≤ 1) dans la phase la plus stable.

III.10.6. Module de compressibilité:

Le module de compressibilité est une propriété qui définit la résistance au changement de volume lorsqu'il est comprimé. C'est une mesure de l'énergie requise pour produire une déformation donnée.

L'évolution du module de compressibilité en fonction de la température et la pression est exhibée dans la figure (III-43). Dans la Figure (III.43) le module de compressibilité est pratiquement constant jusqu'à 100 K, tandis qu'avec l'augmentation de la température, il diminue linéairement dans les deux phases Cu_2MnAl et CuHg_2Ti , pour les trois alliages, ce qui montre que la compressibilité augmente avec la température croissante. Le module de compressibilité calculé ici pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ se situe dans la gamme de 275-280 GPa pour Cu_2MnAl et 235-245 GPa pour la structure CuHg_2Ti à 0 K et 0 GPa. Pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) le module de compressibilité calculé se situe dans la gamme de 235-265 GPa pour la structure CuHg_2Ti à 0 K et 0 GPa. Ces résultats sont en excellent accord avec ceux obtenus avec la méthode LAPW-LDA et pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$), le module de compressibilité calculé se situe dans la gamme de 200-225 GPa pour Hg_2CuTi et 259-285 GPa pour la structure Cu_2MnAl à 0 K et 0 GPa. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par l'approximation LSDA+U.

On voit clairement que le module de compressibilité augmente avec la pression à une température donnée (voir Figures III.43 (a),(b), (c), (d) et (e)) et diminue avec la température à une pression donnée. Ce résultat est dû au fait que l'effet d'augmentation de la pression sur le matériau est identique à celui de diminution de la température.

D'après, les valeurs du module de compressibilité regroupées dans les tableaux (III.18, III.19 et III.20) on peut déduire que le remplacement de Ni par Mn, Cr ou Co mène à un composé plus rigide puisque la rigidité d'un cristal augmente avec son module de compressibilité

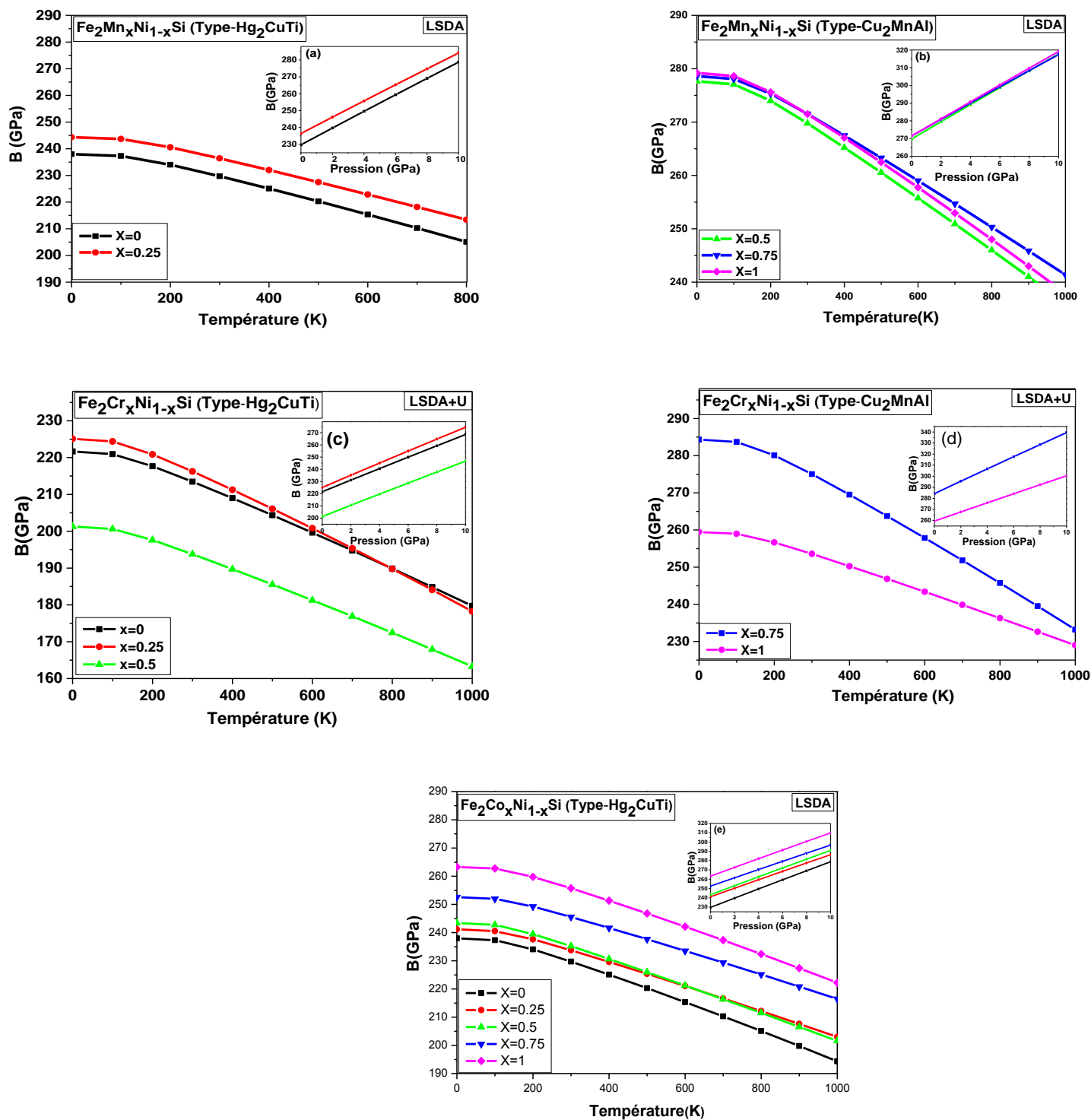


Figure (III. 43): Variation du module de compressibilité de la cellule en fonction de la température et en fonction de la pression des alliages $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($\text{Y} = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Co}$) et ($0 \leq x \leq 1$) dans la phase la plus stable.

III.10.7. La température de Debye θ_D :

La température de Debye θ_D est la température du mode de vibration normal le plus élevé du cristal et corrèle les propriétés élastiques avec les propriétés thermodynamiques telles que les phonons, la dilatation thermique, la conductivité thermique, la chaleur spécifique et l'enthalpie du réseau. Au-dessus de la température de Debye, les effets quantiques peuvent être négligés. Cependant, en dessous de la température de Debye, les effets de la mécanique quantique sont très importants pour comprendre les propriétés thermodynamiques.

Le sens physique de la température de Debye est de séparer les hautes fréquences des basses fréquences. A partir d'une certaine fréquence limite (vers les basses fréquences), commencent à agir les propriétés quantiques. Pour des fréquences supérieures à la fréquence limite, les propriétés physiques s'expliquent par la théorie classique. La température de Debye est généralement liée à la force des liaisons chimiques et elle est proportionnelle à la vitesse du son qui augmente avec la dureté du matériau [85]. La valeur de θ_D peut évoluer fortement d'un matériau à l'autre, principalement en fonction du type de liaison. Plus la liaison chimique est rigide plus θ_D sera élevée.

La Figures (III. 44) montrent la variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température à Pression constante ($p=0$ GPa) pour les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0,0.25, 0.5, 0.75, 1$) pour les deux structures de type- Cu_2MnAl et Hg_2CuTi dans la phase la plus stable. Nous pouvons distinguer que lorsque la pression est constante, la température de Debye diminue presque linéairement avec l'augmentation de la température. A une température donnée, la température de Debye augmente avec la pression appliquée. Ce comportement a été observé dans l'évolution du module de compressibilité en fonction de la température et la pression.

On montre aussi que, lorsque la valeur de x reste constante, la température de Debye θ_D diminue dans les températures appliquées dans les deux structures de type- Cu_2MnAl et Hg_2CuTi , Les forces de liaison interatomiques peuvent être représentées par la valeur de la température de Debye, qui exprime donc la dureté du matériau. En général, une dureté supérieure signifie que le matériau présente une température de Debye plus élevée. En conséquence, les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) appartiennent à ce groupe de matériaux.

L'analyse des tableaux (III.18, III.19 et III.20) montre que la substitution de Ni par les éléments Cr, Mn et Co fait augmenter la température de Debye à l'exception de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ (le cas de $x=0.5$) dans la phase type-Hg₂CuTi, et pour $x=1$ dans phase de type-Cu₂MnAl

Généralement, les composés avec un module de compressibilité et dureté élevés ont une température de debye élevée.

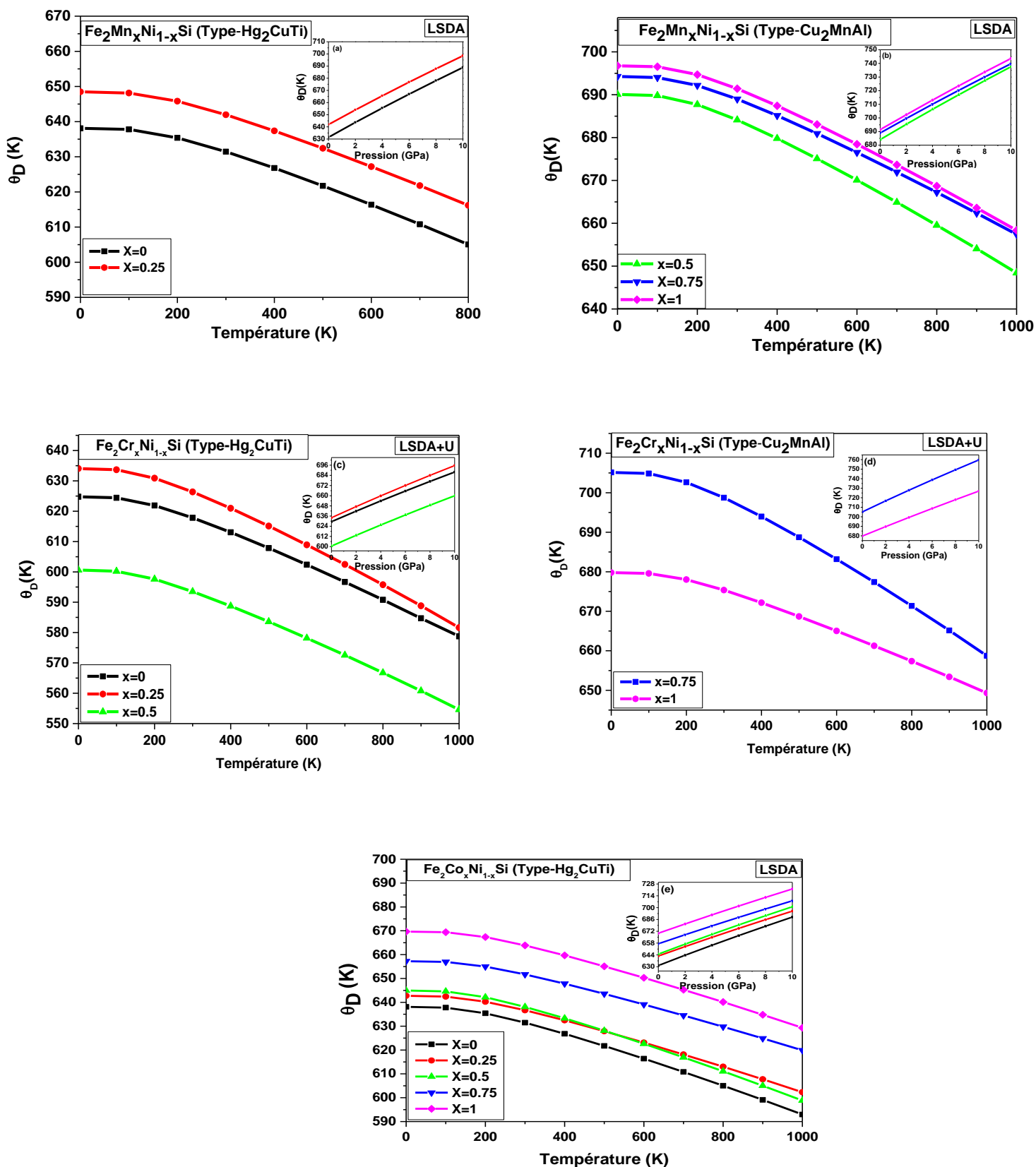


Figure (III. 44) : Variation de la température de Debye en fonction de la température et de la pression des alliages $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($\text{Y} = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Co}$) et ($0 \leq x \leq 1$) dans la phase la plus stable.

III.10.8. Le coefficient de dilatation thermique α

L'effet le plus direct de l'agitation thermique sur un matériau réside dans la dilatation thermique. Cet effet provient de l'augmentation de la distance moyenne interatomique due à l'agitation thermique.

La dilatation thermique est due à l'augmentation du volume occupé par les atomes ou les molécules lorsque l'amplitude de leurs vibrations aléatoires augmente avec la température. Pour la plupart des matériaux, elle s'avère proportionnelle à la variation de température. L'expansion thermique est reflétée par une augmentation de distance moyenne entre les atomes due à la forme asymétrique du puits de l'énergie potentielle, plutôt qu'à la cinétique des vibrations atomiques. Pour la majorité des matériaux, plus grande est l'énergie de liaison, plus profonde et plus étroite sera la courbe d'énergie et plus faible sera la dilatation.

Le coefficient de dilatation thermique décrit comment la taille d'un objet change avec un changement de température. Plus précisément, il mesure la variation fractionnelle de la taille par degré de variation de la température à une pression constante. Plusieurs types de coefficients ont été développés: volumétrique, surfacique et linéaire. Le choix du coefficient dépend de l'application particulière et des dimensions considérées comme importantes. Afin d'étudier l'effet de la température et de la concentration sur le coefficient de dilatation thermique des alliages $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($\text{Y} = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Co}$) et ($0 \leq x \leq 1$) dans la phase la plus stable de chaque alliage, la principale contribution à la dilatation thermique provient des vibrations du réseau. En équilibre, les atomes dans un cristal vibrent autour de leurs positions moyennes. Au fur et à mesure que la température augmente, de plus en plus d'énergie thermique est injectée dans le cristal et les atomes vibrent de plus en plus d'amplitude. La distance moyenne de séparation entre les atomes augmente également avec l'augmentation de la température, ce qui provoque l'expansion thermique. Théoriquement pour comprendre cette situation, on peut prendre un potentiel qui est fonction des positions atomiques. Si l'on prend le modèle du potentiel harmonique où la dépendance positionnelle du potentiel est quadratique dans le déplacement atomique, il n'y aura pas d'expansion du réseau en raison des déplacements symétriques des atomes autour de leurs positions d'équilibre. Ainsi, l'expansion thermique vibrationnelle ne peut être obtenue qu'à partir des modèles potentiels de réseau anharmonique.

La variation du coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température à pression constante pour les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, et $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans la phase la plus stable est représentée sur la Figure (III. 45). Nous notons que pour ces matériaux et à une pression donnée, le coefficient de dilatation thermique α augmente brusquement pour les faibles températures ($T < 300$ K). Quand la température est supérieure à 300 K, le coefficient de dilatation thermique α se rapproche d'une augmentation linéaire. Le taux de croissance devient modéré, ce qui signifie que la dépendance de α en température est très faible pour les hautes températures et tend à converger vers une valeur presque constante par conséquent l'effet anharmonique est négligeable. L'augmentation de la pression produit une décroissance dans la vitesse de variation de l'expansion thermique en fonction de la température. A température donnée, α décroît considérablement avec l'augmentation de la pression.

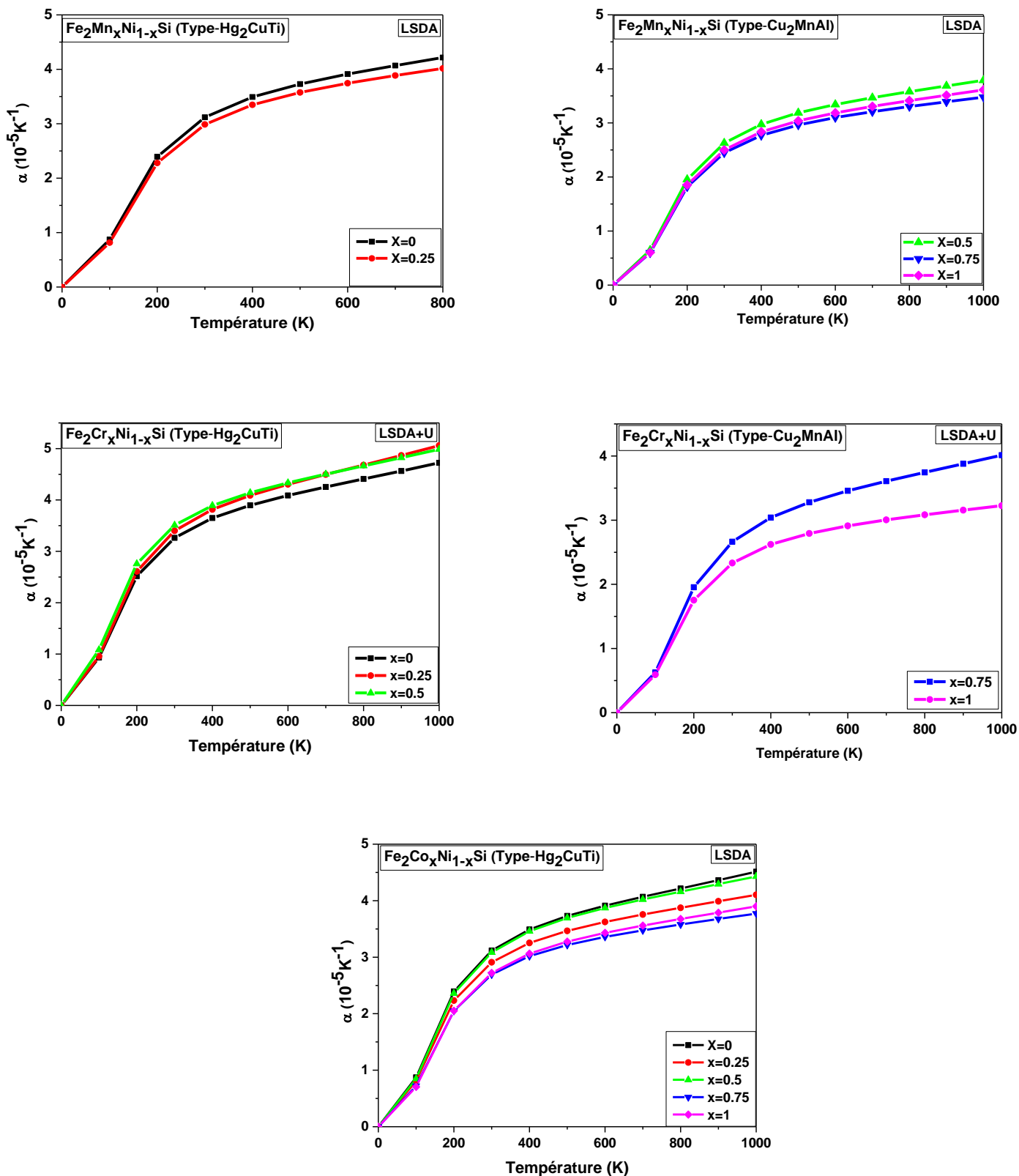


Figure (III. 45) : Variation de la dilatation thermique volumique α en fonction de la température des alliages $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($\text{Y} = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Co}$) et ($0 \leq x \leq 1$) dans la phase la plus stable.

III.10.9. La capacité calorifique

La capacité calorifique d'un solide est donnée par une relation déduite des mouvements vibratoires du réseau cristallin. La connaissance de la capacité calorifique d'une substance ne fournit pas seulement une donnée essentielle de ses propriétés vibrationnelles mais elle est également nécessaire dans beaucoup d'applications.

La variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température à pression constante pour les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ tel que ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans la phase la plus stable appliqués est schématisée sur la Figure (III. 46) (a), (b) et (c) pour les alliages $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($\text{Y} = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Co}$) et ($0 \leq x \leq 1$) dans la phase la plus stable . La capacité calorifique C_v des systèmes étudiés, révèle deux comportements différents en fonction de la température dans la gamme considérée. D'après la Figure (III. 46), lorsque la température augmente, C_v augmente considérablement aux basses températures, elle est proportionnelle à T^3 selon la relation simplifiée de Debye [86].

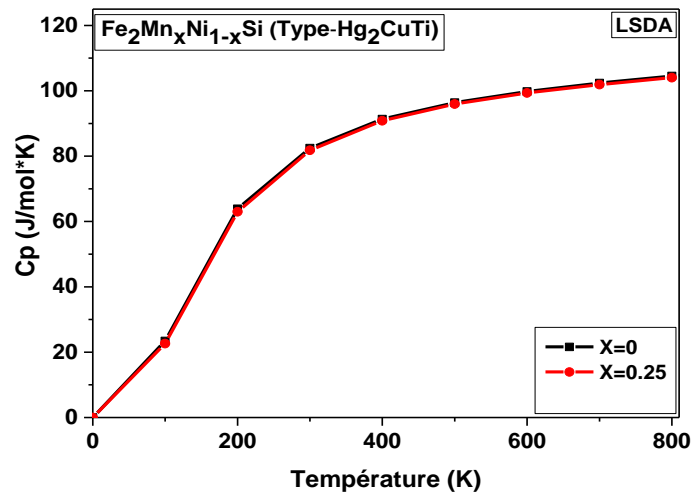
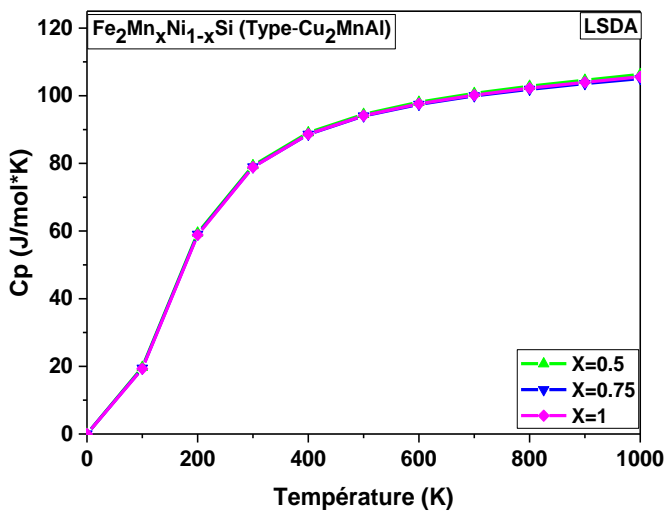
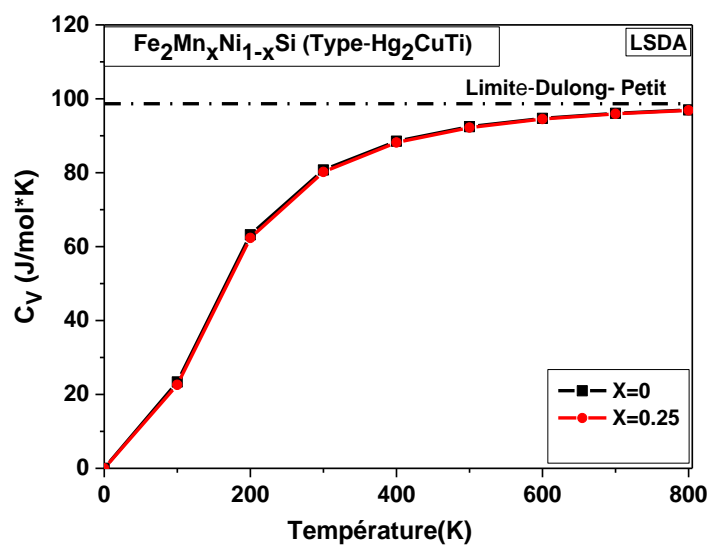
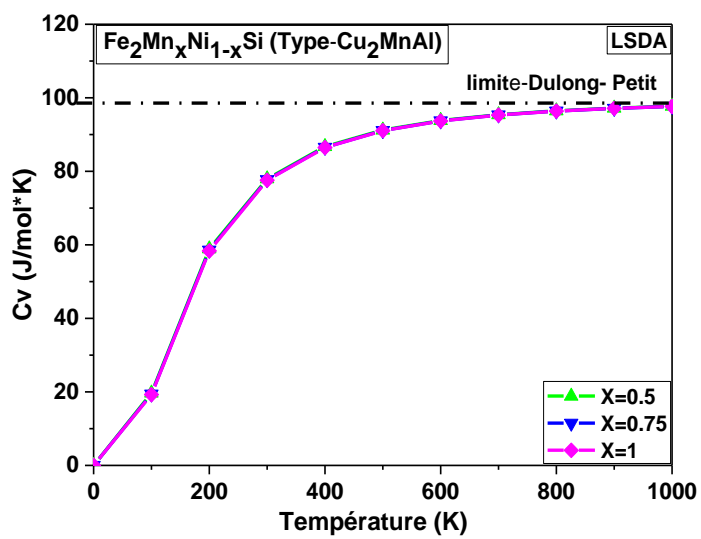
$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 = aT^3 \quad (\text{III.29})$$

Avec $N = n \cdot N_A$, où n est nombre d'atomes dans la formule chimique, N_A est le nombre d'Avogadro, k_B est la constante de Boltzmann. Ceci est dû aux approximations anharmoniques, puis l'augmentation devient lente aux températures élevées jusqu'à atteindre la limite de Dulong-Petit [87] comme prévu par la théorie.

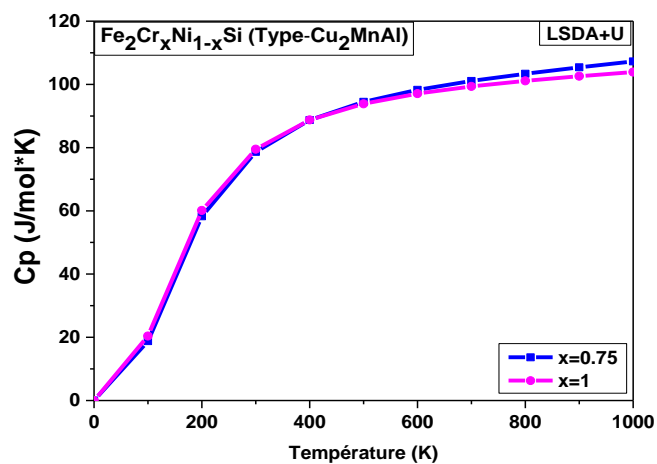
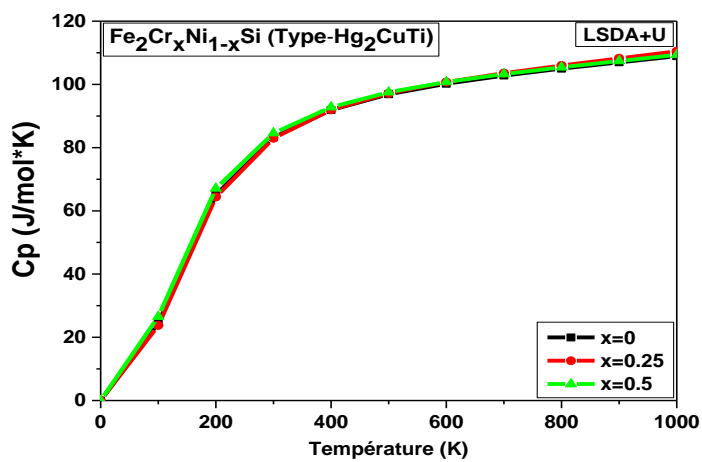
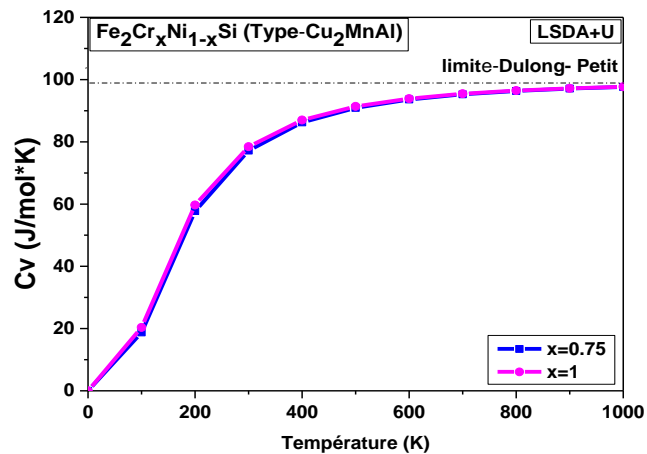
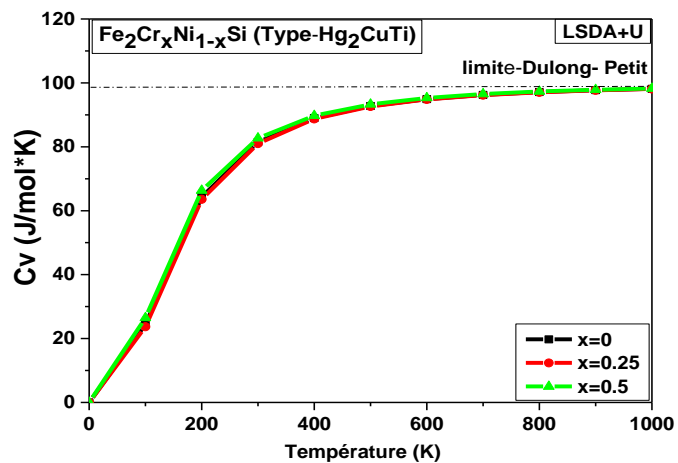
A des températures élevées, les atomes d'un solide se comportent comme ceux d'un gaz monoatomique porté à la température T . sous l'effet de l'agitation thermique, ces atomes acquièrent une énergie de vibration de $3RT$ par mole (où R est la constante molaire des gaz parfaits). La moitié de cette énergie ($3/2RT$) est l'énergie cinétique des atomes et l'autre moitié est leur énergie potentielle (L'application du théorème d'équipartition de l'énergie). Par conséquent, selon cette approximation, C_v doit être égale à $3R$ par mole [$3R = 25 \text{ J}/(\text{mol.K})$], c'est la limite de Dulong-Petit [87] ($C_v \approx 3R$ pour les solides monoatomiques); ce comportement est commun à tous les solides à haute température. Dans notre cas avec quatre atomes, le maximum atteint par la capacité calorifique est de $99.72 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ en accord avec cette règle de Delong et Petit.

La variation de la capacité calorifique à pression constant C_p en fonction de la température pour les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ tel que ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans la phase la plus stable est illustrée sur la Figure (III. 46) (a), (b) et (c) respectivement. Aux basses températures C_p et C_v ont le même comportement c'est-à-dire une évolution en T^3 . Cependant pour les hautes températures, C_p affiche un comportement différent à celui de C_v , elle ne tend pas vers une valeur constante, elle continue à croître. Nous notons que la pression n'a pas d'effet considérable sur la capacité calorifique.

(a)



(b)



(c)

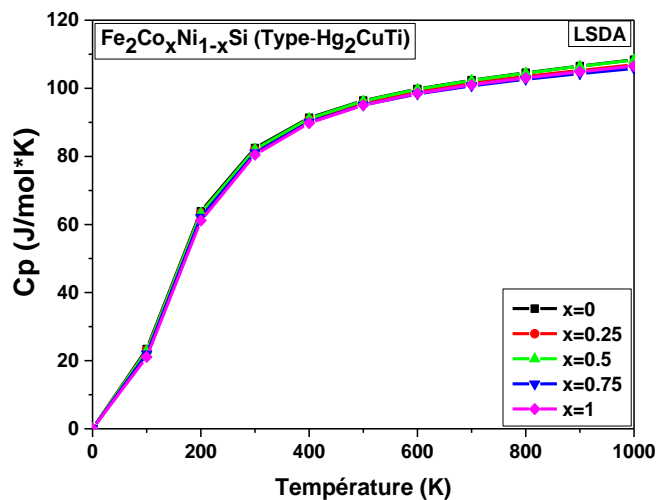
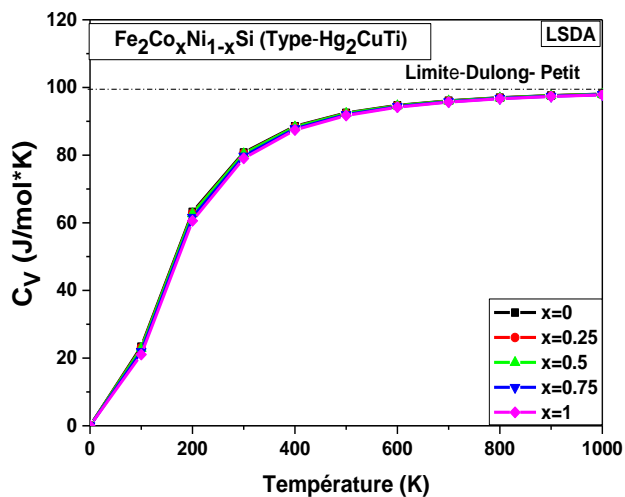


Figure (III. 46) : Variation de la capacité calorifique à volume constant C_v et capacité calorifique à pression constante C_p en fonction de la température des alliages (a) $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, (b) $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ et (c) $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ dans la phase la plus stable.

III.10.10. L'entropie

La dispersion de l'énergie et de la matière est décrite par l'entropie, elle est désignée par le symbole S . Sur une échelle microscopique, l'entropie peut être définie comme une mesure du désordre d'un système. La variation de l'entropie S par rapport à la température est présentée sur la Figure (III.47). On remarque que l'entropie augmente presque linéairement avec l'augmentation de la température et diminue avec chaque valeur de pression donnée.

Les valeurs sont purement prédictives puisque nous ne disposons d'aucune donnée expérimentale.

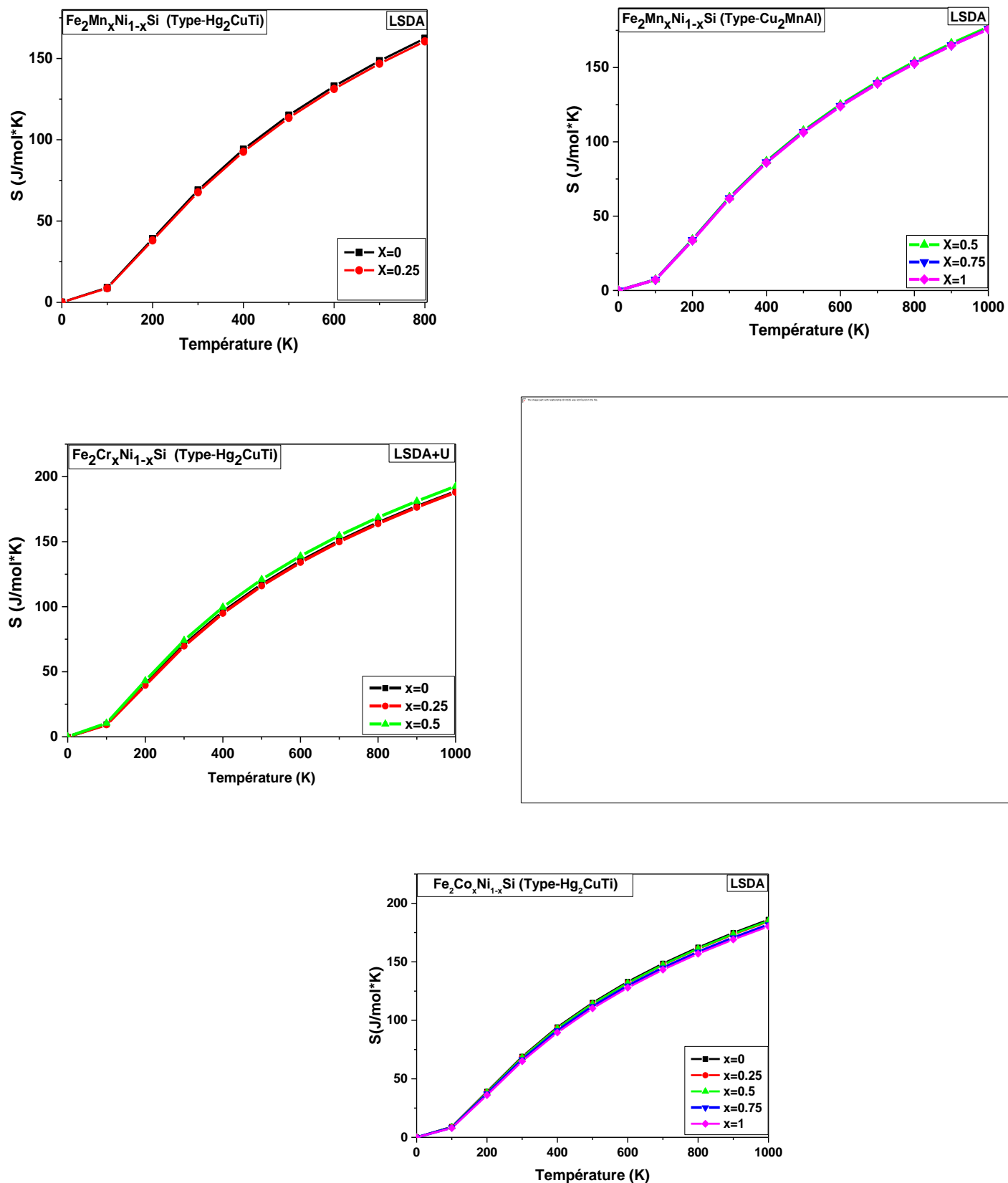


Figure (III.47) : Variation de l'entropie S en fonction de la température des alliages $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($\text{Y}=\text{Mn}, \text{Cr}, \text{Co}$) dans la phase la plus stable.

Tableau (III. 18) : Sélection des propriétés thermiques à 0K et 300K : coefficient de dilatation thermique volumique (α , 10^{-5} K^{-1}) ; constante de la capacité calorifique (C_v et C_p en J/mol K) ; module de compressibilité isotherme (B en GPa) ; la température de Debye (Θ_D en K) ; et l'entropie (S J/molK) de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ dans la phase la plus stable calculée par LSDA

Nos travaux								
L'alliage $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$	X	T	α	C_v	C_p	B	Θ_D	S
Type-Hg ₂ CuTi	X=0	0	0	0	0	237.79	638.09	0
		300	3.11	80.74	82.44	229.70	631.46	69.02
Type-Hg ₂ CuTi	X=0.25	0	0	0	0	244.31	648.47	0
		300	2.98	80.19	81.80	236.41	641.95	67.69
Type-Cu ₂ MnAl	X=0.5	0	0	0	0	277.65	690.88	0
		300	2.62	77.97	79.35	269.76	684.13	62.66
	X=0.75	0	0	0	0	278.60	694.26	0
300		2.44	77.71	78.93	271.53	688.99	62.11	
Type-Cu ₂ MnAl	X=1	0	0	0	0	279.20	696.75	0
		300	2.50	77.58	78.86	271.50	691.41	61.84

Tableau (III. 19) : Sélection des propriétés thermiques à 0K et 300K : coefficient de dilatation thermique volumique (α , 10^{-5} K^{-1}) ; constante de la capacités calorifique (C_v et C_p en J/mol K) ; module de compressibilité isotherme (B en GPa) ; la température de Debye (Θ_D en K) ; et l'entropie (S J/molK) des l'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ dans la phase la plus stable calculée par LSDA+U

Nos travaux								
L'alliage $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$	X	T	α	C_v	C_p	B	Θ_D	S
Type-Hg ₂ CuTi	X=0	0	0	0	0	221.66	624.76	0
		300	3.26	81.44	83.23	213.46	617.83	70.79
	X=0.25	0	0	0	0	225.10	634.06	0
300		3.40	81.00	82.79	216.23	626.35	69.68	
Type-Hg ₂ CuTi	X=0.5	0	0	0	0	201.28	600.62	0
		300	3.50	82.68	84.57	193.77	593.52	74.08
Type-Cu ₂ MnAl	X=0.75	0	0	0	0	284.32	705.16	0
		300	2.66	77.19	78.66	275.03	698.74	61.02
Type-Cu ₂ MnAl	X=1	0	0	0	0	259.45	679.78	0
		300	2.33	78.44	79.49	253.57	675.37	63.67

Tableau (III. 20) : Sélection des propriétés thermiques à 0K et 300K : coefficient de dilatation thermique volumique (α , 10^{-5} K^{-1}) ; constante de la capacités calorifique (C_v et C_p en J/mol K) ; module de compressibilité isotherme (B en GPa) ; la température de Debye (Θ_D en K) ; et l'entropie (S J/molK) des l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ dans la phase la plus stable calculée par LSDA

Nos travaux								
L'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$	X	T	α	C_v	C_p	B	Θ_D	S
Type-Hg ₂ CuTi	X=0	0	0	0	0	237.79	638.09	0
		300	3.11	80.74	82.44	229.70	631.46	69.02
	X=0.25	0	0	0	0	241.15	642.72	0
		300	2.90	80.47	81.98	233.73	636.69	68.35
	X=0.5	0	0	0	0	243.38	644.96	0
		300	3.08	80.40	82.10	235.22	638.11	68.18
	X=0.75	0	0	0	0	252.57	657.23	0
		300	2.69	79.69	81.03	245.57	651.71	66.49
	X=1	0	0	0	0	263.26	669.66	0
		300	2.72	79.05	80.47	255.70	663.87	65.02

Références

- [1] N.A. Viglin, V.V. Ustinov, and V.V. Osipov, JETP Lett. 86, 193-196 (2007)
- [2] T. Klimczuk, C.H. Wang, K. Gofryk, F. Ronning, J. Winterlik, G.H. Fecher, J.-C. Griveau, E. Colineau, C. Felser, J.D. Thompson, D.J. Safarik, and R.J. Cava, Phys. Rev. B 85, 174505(2012).
- [3] Samy H. Aly, Reham M. Shabara, J. Mag. Mater. 360, 143–147(2014)
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, Techn. Universitat, Vienna, Austria, (2001).
- [5] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244, (1992).
- [6] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [7] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.-J. Lin, and J. Morais, Phys. Rev. B 72, 184434 (2005)
- [8] H. C. Kandpal, G. H. Fecher, C. Felser, and G. Schönhense, Phys. Rev B 73, 094422 (2006)
- [9] D. P. Rai, A. Shankar, J. Sandeep, L. R. Singh, M. Jamal, S. J. Hashemifar, M. P. Ghimire, R. K. Thapa, Armenian Journal of Physics, 5, 105 (2012)
- [10] H. C. Kandpal, G. H. Fecher, C. Felser, J. Phys. D: Appl. Phys, 40, 1507 (2007)
- [11] T. Bandyopadhyay, D. D. Sarma, Phys. Rev. B 39, 3517 (1989)
- [12] E. Engel, S. H. Vosko, Phys. Rev. B 47, 13164(1993).
- [13] A. D. Becke and E. R. Johson, J. chem. Phys. 124, 221101(2006).
- [14] Y. J. Zhang, W.H. Wang, H. G. Zhang, E.K. Liu, R.S. Ma, G.H. Wu, Physica B 420, 86 (2013)
- [15] F. S. W. Heusler, E. Haupt, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 5, 219 (1903)
- [16] S. Picozzi, A. Continenza, A. J. Freeman. Phys. Rev. B 69, 094423(2004)
- [17] K. Özdoğan, I. Galanakis, J. Magn. Mater. 321, L34 (2009)
- [18] G D, Liu, X F Dai, S Y Yu, Z Y Zhu, J L, Chen, G H, Wu, H, Zhu, Q John, Xiao Phys. Rev. B 74, 054435 (2006).

- [19] T J, Burch, T, Litrenta, J I Budnick Phys. Rev. Lett.33, 421(1974).
- [20] V, Niculescu, K, Raj, T J, Burch, J I Budnick Phys. Rev. B 13 ,3167 (1976)
- [21] H. Pauly, A. Weiss, H. Witte, Z. Metallkd59 ,47(1968).
- [22] X. Dai, G. Liu, L. Chen, J. Chen, G. Wu, Solid State Commun. 140 ,533(2006).
- [23] D.C. Gupta, I.H. Bhat / Materials Chemistry and Physics 146, 303-312(2014)
- [24] H. Luo, Z. Zhu, M. Li, S. Xu, H. Liu, J. Qu, Y. Li, G. Wu, J. Phys. D: Appl. Phys 40,7121 (2007)
- [25] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30 ,244(1944).
- [26] J. Karel, F. Bernardi, C. Wang, R. Stinshoff, N.-O. Born, S. Ouardi, U. Burkhardt, G. H. Fecher and C. Felserhys. Chem. C hem. P hys., 17,31707 (2015).
- [27] M. Belkhouane, S. Amari, A. Yakoubi, A. Tadjer, S. Mécabih, G. Murtaza, S. BinOmran, R. Khenata, J. Magn. Mater 377,211 (2015)
- [28] B. Hamad, Z. Charifi, H. Baaziz, F. Soyalp, J. Magn. Mater 324,3345 (2012)
- [29] S. Wurmehl, J.T. Kohlhepp, H.J.M. Swagten, B. Koopmans, M. Woźcik, B. Balke, C.G.F. Blum, V. Ksenofontov, G.H. Fecher, and C. Felser, Appl. Phys. Lett. 91, 052506 (2007).
- [30] S. Plogmann, T. Schlathölter, J. Braun, M. Neumann, Y.M. Yarmoshenko, M. V. Yablonskikh, E.I. Shreder, E.Z. Kurmaev, A. Wrona, A. Slebarski, Phys. RevB60,6428 (1999)
- [31] M. Pugaczowa-Michalska, A. Go, L. Dobrzyński, Phys. Status Solidi B 242, 463 (2005)
- [32] Z. Charifi, B. Hamad, H. Baaziz, F. Soyalp, J. Magn. Mater 393,139 (2015)
- [33] 35Waliszewski J, Dobrzynski L, Malinowski A, Satula D, Szymanski K, Prandl W, BruckelTh and Scharpf O.J. Magn. Mater. 132 349(1994)
- [34] Y. Du, G.Z. Xu, E.K. Liu, G.J. Li, H.G. Zhang, S.Y. Yu, W.H. Wang, G.H. Wu, J. Magn. Mater 335, 101(2013).
- [35] T. Graf, C. Felser, S Stuart, P. Parkin/ Progress in Solid State Chemistry 39, 1-50(2011).

- [36] J. Rakesh, N. Lakshmi, Vivek, J. Kumar, C. Aarti R, American Institute of Physics, AIPConferenceProceedings1942, 090011 (2018).
- [37] H Aly Samy, M. Shabara Reham J of Magnetism and Magnetic Materials 360,143–147(2014).
- [38] R.Y. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, K. Oikawa, R. Kainuma, K. Ishida, N. Endo, K. Fukamichi, A. Sakuma, Phys. Rev. B 72 ,214412(2005).
- [39] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, Appl. Phys. Lett. 88 ,032503(2006).
- [40] S. Wurmehl, J. Morais, M.C.M. Alves, S.R. Teixeira, G.H. Fecher, C. Felser, J. Alloy. Compd. 423 ,159(2006)
- [41] L. Yifan, R. Lizhu, Z. Yuhong, He. Shikun, L Yang, Y Ping, Y Hyunsoo, T Kie Leong American Institute of Physics, AIP Advances 8, 056328 (2018).
- [42] L. Vegard, Z. Phys, 517 (1921)
- [43] Y.J. Zhang, X.K. Xi, F.B. Meng, W.H. Wang a, E.K. Liu, J.L. Chen, G.H. Wu, Physica B ,462, 93–96, (2015).
- [44] Y. Du, G. Z. Xu, X. M. Zhang, Z. Y. Liu, S. Y. Yu, E. K. Liu, W. H. Wang, G. Wu. Crossover of magnetoresistance in the zero gap half-metallic Heusler alloy (Euro physics iop science.iop.org) (2013).
- [45] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck, Part 2, edited by H. P. J. Wijn, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 19/c (Springer, Berlin,), pp. 75-184 (1988)
- [46] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, and K.-U. Vol. 32/c, edited by H. P. J. Wijn, (Springer, Berlin) 64414, (2001)
- [47] S Ishida, D Nagatomo, S Fujii and S Asano, Materials Transactions, Vol. 49, No. 1 114- 119 (2008).
- [48] J. Kübler, A. William, and C. Sommers, Phys. Rev. B, vol. 28, no. 4, pp. 1745–1755, Aug. (1983)
- [49] Gerhard H Fecher and Claudia Felser, J. Phys. D: Appl. Phys. 40 1582–1586, (2007)
- [50] Balke B, Fecher G H, Kandpal H C, Felser C, Kobayashi K, Ikenaga E, Kim J-J and Ueda S Phys. Rev. B 74 104405 (2006)

- [51] I. Galanakis, P. H. Dederichs and N. Papanikolaou, *Physical Review B* 66, 4429 (2002).
- [52] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.-J. Lin and J. Morais, *Physical Review B* 72,184434 (2005)
- [53] S. S. Pedro, R. J. CaraballoVivas, V. M. Andrade, C. Cruz, L. S. Paix~ao, C. Contreras, T. Costa-Soares, L. Caldeira, A. A. Coelho, A. Magnus G. Carvalho, D. L. Rocco, and M. S. Reis, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 117, 013902 (2015).
- [54] G. H. Fecher, H. C. Kandpal, S. Wurmehl, C. Felser, and G. Schönhense, *J. Appl. Phys.* 99, 08J106 (2006).
- [55] R. Shan, H. Sukegawa, W.H. Wang, M. Kodzuka, T. Furubayashi, T. Ohkubo, S. Mitani, K. Inomata, K. Hono, *Phys. Rev. Lett.* 102 ,246601 (2009)
- [56] H. Luo, F. Meng, Y. Cai, W. Hong, E. Liu, G. Wu, X. Zhu, C. Jiang, *J of Magn and Magn Mater* 323 ,2323–2327(2011)
- [57] X. L. Wang, *Physical Review Letters* 100, 156404 (2008).
- [58] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* 306, 666 (2004).
- [59] K. Seema, Ranjan. Kumar *Journal, of Magnetism and Magnetic Materials* 377,70–76 (2015).
- [60] J.M.D. Coey, S. Sanvito, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 ,988. (2004).
- [61] S. Ram, M.R. Chauhan, K. Agarwal, V. Kanchana, *Philos. Mag. Lett.* 91 (2011) 545.
- [62] S. Skaftouros, K. Özdoğan, I. Galanakis. *Phy. Rev. B* 87, 024420 (2013).
- [63] F. Ahmadian, A. Salary, *Intermetallics* 46, 243, (2014)
- [64]V. Karthik, A. Rajanikanth, Y. K. Takahashi, T. Okhubo, and K. Hono. *Applied Physics Letters* 89, 052505 (2006)
- [65] Y. Miura, K. Nagao, and M. Shirai, *Phys. Rev. B* 69, 144413 (2004).
- [66] M. Fox, Oxford University Press (2001).
- [67] A. H. Rashak, Z. Charifi, H. Baaziz, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 326 (2013) 210–216, (2013).

- [68] E. Assmann Optical properties of Materials-Metal by wien2kVienna University of Technology, Institute for Solid State Physics. WIEN2013@PSU, Aug 13. Menu. 1 Theory.
- [69] F. Wooten, Optical Properties of Solids, Academic Press, New York, London, (1972)
- [70] M.I. Kolinko, I.V. Kityk, A.S. Krochuk, Journal of Physical Chemistry 53, 1315, (1992)
- [71] G. Bachelier. Thèse de doctorat de l'université Paul Sabatier - Toulouse III, (2004).
- [72] Q. J. Liu, Z. T. Liu, L. P. Feng and H. Tian, Solid State Sci.12 ,1748 (2010).
- [73] R. Saniz, L. H. Ye, T. Shishidou and A. J. Freeman, Phys. Rev. B,74 (2006).
- [74] B. Holm, R. Ahuja, Y. Yourdshahyan, B. Johansson and B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B59 (1112777, (1999).
- [75] K.A. Fomina, V.V. Marchenkov¹, E.I. Shreder¹, H.W. Weber, Solid State Phenomena Vols. 168-169, 545-548, (2011).
- [76] Y. V. Kudryavtsev, N. V. Uvarov, V. N. Iermolenko, J. Dubowik, J OF APP PHYS 108, 113708 (2010)
- [77] E. I. Shreder, A. D. Svyazhin, S. V. Streltsov, The Physics of Metals and Metallography, Vol. 99, Suppl.1, pp. S116–S120, (2005)
- [78] VivekKumar Jain, N. Lakshmi, Rakesh Jain, Vishal Jain, Aarti R. Chandra, and K. Venugopalan, J Mater Sci, (2007).
- [79] Rakesh Jain, N. Lakshmi, Vivek Kumar Jain, Vishal Jain, Aarti R. Chandra, K. Venugopalan, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 448 ,278–286 (2018).
- [80] D. R. Penn, Phys. Rev.B128 ,2093 (1962).
- [81] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez and V. Luaña, Comput. Phys. Commun.182 22, 2232 (2011).
- [82] A. Otero-de-la-Roza, and V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 182, 1708 (2011).
- [83] A. Maradudin, E.W. Montroll, G. H. Weiss and I. P. Ipatova, Theory of Lattice By Dynamics in the Harmonic Approximation, Academic Press, (1971).
- [84] L. A. Girifalco, Statistical mechanics of solids. Oxford University Press, (2000).
- [85] P. Ravindran, L. Fast, P. A. Korzhavyl, B. Johansson, J. Wills and O. Eriksson, J. Appl. Pphys .8 ,84(1998).

[86] P. Debye. *Ann. Phys.*, 39 ,789 (1912)

[87] A. T. Petit and P. L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* 10, 395 (1819).

Conclusion Générale

Conclusion

Ce travail a été conçu pour étudier les propriétés physiques de nouveaux matériaux innovants appelés les alliages d'Heusler à base de Fer, $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($\text{Y}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}$) tel que ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$). À cet effet, nous avons utilisé une méthode ab initio, dite des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans LSDA, GGA et LSDA+U pour calculer l'énergie totale. Par ailleurs, les approches Engel-Vosko (EV-GGA) et mBJ sont utilisées pour calculer les propriétés électroniques. Notre étude a permis de fournir une description détaillée des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, optiques et thermodynamiques; telles que : l'optimisation structurale, la structure de bandes, la densité d'états totales et partielles, le moment magnétique, la polarisation de spins, la fonction diélectrique et l'effet de la température et de la pression sur certains paramètres macroscopiques pour chaque alliages, pour les deux phases de type- Cu_2MnAl et type- Hg_2CuTi des alliages d'Heusler $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($\text{Y}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}$) tel que ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).

Les principaux résultats sont résumés comme suit :

- ✓ Les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, et $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ sont des alliages ferromagnétiques.
- ✓ Nous avons trouvé à partir des calculs effectués sur nos alliages, pour les deux composés parent Fe_2NiSi et Fe_2CoSi , que la structure la plus stable est la phase de type- Hg_2CuTi et pour les composés Fe_2CrSi et Fe_2MnSi , la structure la plus stable est la phase de type- Cu_2MnAl , ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux.
- ✓ Selon les résultats de nos calculs pour les deux alliages $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($\text{Y}=\text{Cr}, \text{Mn}$) tel que ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$), nous avons trouvé qu'avec l'augmentation de la composition x , les deux alliages changent de la phase de type- Hg_2CuTi à la phase de type- Cu_2MnAl .
- ✓ Pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ tel que ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$), nos résultats obtenus prédisent que ces alliages sont stables dans la phase de type- Hg_2CuTi pour toute la gamme x .
- ✓ Dans l'étude bibliographique, nous n'avons trouvé aucune valeur expérimentale ou théorique qui nous permet de faire la comparaison avec nos résultats calculés de nos alliages pour les concentrations ($x=0.25, 0.5, 0.75$). Nous considérons que nos

valeurs serviront comme une base de données pour la prévision dans l'étude de ces matériaux.

La structure de bandes des alliages $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($\text{Y}=\text{Cr}, \text{Mn}$) tel que ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) prédit que ;

❖ **Le type- Cu_2MnAl**

- ✓ Un caractère métallique pour l'orientation de spin \uparrow (majoritaires) pour les deux alliages.
- ✓ Dans le cas de $x=0.5$, nos alliages ont un caractère faux demi-métal, calculé par LSDA+U. Ces résultats sont en bon accord avec d'autres travaux théoriques concernant des comportements sénilaires à nos alliages.
- ✓ L'étude de la structure électronique a révélé que les deux alliages dans les cas ($x=0.75$ et 1) ont un caractère demi-métallique ou la polarisation est 100% .
- ✓ Les résultats obtenus prédisent que l'alliage $\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$, a un caractère métallique pour toute la gamme x .

❖ **Le type- Hg_2CuTi**

- ✓ La structure de bandes de nos matériaux, prédit que tous les alliages $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($\text{Y}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}$) tel que ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) ont des caractères métalliques pour les deux orientations de spin, pour les concentrations ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$).
- ✓ Les composés parents Fe_2MnSi , Fe_2CrSi et Fe_2CoSi possèdent un pseudo gap indirect aux points de haute symétrie (Γ - x). Un caractère faux demi-métallique, calculée par la LSDA+U.
- ✓ L'analyse de la densité d'états donne une explication détaillée de la contribution des caractères atomiques des différentes orbitales dans les bandes d'énergie.
- ✓ L'origine du magnétisme dans nos alliages d'Heusler provient principalement des métaux de transition Mn, Cr et Co dans la position B pour la structure de type- Cu_2MnAl et de l'atome de Fer dans la position B pour la structure Hg_2CuTi .
- ✓ La partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique, les spectres de réflectivité et le coefficient d'absorption sont également calculés et discutés
- ✓ L'absence de la contribution intrabande (le terme de Drude dans la région infra rouge pour les demi-métaux et plus proches les demi-métaux), nos résultats trouvés sont en bon accord avec les travaux expérimentaux.
- ✓ Les propriétés thermodynamiques sont prédites par le modèle quasi harmonique de Debye dans la gamme de pression de 0 à 10 GPa et de température de 0 à 1000 K. Cette étude nous a permis d'avoir une idée globale sur l'effet de la température et de

la pression sur certains paramètres macroscopiques comme le paramètre cristallin, le module de compressibilité, les capacités calorifiques C_v et C_p , le coefficient de dilatation thermique α et la température de Debye.

Abstract

A comprehensive study of structure, phase stability, electronic, magnetic, optical, and thermodynamic properties of *Heusler alloys* $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($\text{Y}=\text{Cr, Mn, Co}$) is presented by carrying out First-principles calculations within density-functional theory (*DFT*) using the full potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW). The exchange–correlation potential is treated within the *LSDA*, *GGA* and *LSDA+U* to calculate the total energy. Further more, the *Engel–Vosko* (*EV-GGA*) and *mBJ* approaches are employed to compute the electronic properties.

The phases Cu_2MnAl -Type and Hg_2CuTi -Type for Heusler alloys $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($\text{Y}=\text{Cr, Mn, Co}$) are investigated. It is shown that the calculated lattice constants spin magnetic moments, optical properties are in a good agreement with the available the theoretical and experimental data.

Calculated state of density for the $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0.75, 1$) and $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0.75,1$) alloys indicate the half-metal behavior with an absence of density of states for the minority spin at the Fermi level, which gives a perfect spin polarization; while for $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Si}$, and $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Si}$ alloys the density of state shows the behavior close to half-metallicity with a significant presence of the state density of minority spins at Fermi level.

The complex dielectric function, the absorption coefficient and the reflectivity spectrum are also calculated and analyzed in both types of phases.

The thermodynamic properties are predicted by the quasi-harmonic model of Debye. This study allowed us to have a global idea about the effect of temperature and pressure on some macroscopic parameters such as the thermal capacities C_v and C_p , the coefficient of thermal expansion α and the temperature of Debye.

Keywords: Half-metallicity, Heusler alloys, spin polarization, electronic structure, optic, thermodynamic

Résumé :

On présente une étude approfondie de la structure, de la stabilité de phase, des propriétés électroniques, magnétiques, optiques, et thermodynamiques des alliages d'Heusler $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($\text{Y}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}$) en effectuant des calculs du premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans *LSDA*, *GGA* et *LSDA+U* pour calculer l'énergie totale. Par ailleurs, les approches Engel-Vosko (*EV-GGA*) et *mBJ* sont utilisées pour calculer les propriétés électroniques.

Les phases de type-Cu₂MnAl et type-Hg₂CuTi pour les alliages d'Heusler $\text{Fe}_2\text{Y}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($\text{Y}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}$) ont été étudiées. Il est montré que les paramètres de mailles calculés et les moments magnétiques de spin sont en bon accord avec les données théoriques et expérimentales disponibles. Les densités d'états calculées pour les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0.75,1$) et $\text{Fe}_2\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($x=0.75,1$) indiquent le comportement demi-métallique avec une absence de densité d'états pour les spins minoritaires au niveau de Fermi, ce qui donne une polarisation de spin parfaite, alors que pour les alliages $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Si}$, et $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Si}$ la densité d'état montre le comportement proche de la demi-métallicité avec une présence significative de la densité d'état des spins minoritaires au niveau de Fermi.

La fonction diélectrique complexe, le coefficient d'absorption et le spectre de réflectivité sont également calculés et analysés dans les deux types de phases.

Les propriétés thermodynamiques sont prédites par le modèle quasi-harmonique de Debye. Cette étude nous a permis d'avoir une idée globale sur l'effet de la température et de la pression sur certains paramètres macroscopiques tels que les capacités thermiques C_V et C_P , le coefficient de dilatation thermique α et la température de Debye.

Mots-clés: Demi-métallicité, alliage d'Heusler, Polarisation en spin, structure électronique, optique, thermodynamique.

ملخص:

قمنا بدراسة الخصائص البنيوية واستقرارها، دراسة الخصائص الالكترونية، الميغناطيسية، الضوئية والترموديناميكية لخلائط هوسلر $Fe_2Y_xNi_{1-x}Si$ ($Y=Cr, Mn, Co$) في اطار نظرية دالية الكثافة DFT بحساب كمون تبادل-ارتباط وذلك باستعمال تقريب الكثافة المحلية LSDA تقريب التدرج المعمم GGA بالإضافة الى تصحيحات هيوبار (Hubbard-U) ولدراسة الخصائص الالكترونية تم استعمال تقريبي: (EV-GGA) و mBJ .

قمنا بدراسة خلائط هوسلر $Fe_2Y_xNi_{1-x}Si$ ($Y=Cr, Mn, Co$) في الطورين Cu_2MnAl و Hg_2CuTi . وتم حساب انحراف ثابت الشبكة ومعامل الانضغاطية ومشتقه. كما تطرقنا إلى دراسة الخواص الالكترونية والتي تبين من خلالها بان الخلائط

$Fe_2Cr_xNi_{1-x}Si$ ($x=0.75,1$) و $Fe_2Mn_xNi_{1-x}Si$ ($x=0.75,1$) هي أنصاف معادن وهذا ما أدى

إلى التطرق إلى دراسة الخواص المغناطيسية.

تعتبر النتائج المتحصل عليها بالنسبة للمركبات الثلاثة جيدة وقريبة من بعض الأعمال الأخرى

التي أنجزت من طرف بعض الباحثين في هذا المجال.

كما تطرقنا لدراسة الخصائص الضوئية من ثابت العزل الكهربائي، معامل الامتصاص وطيف

الانعكاس في الطورين السابقين، كما قمنا بدراسة الخصائص التارموديناميكية بالاعتماد على نموذج

ديباي. هذه الدراسة سمحت باعطائنا فكرة عامة حول تأثير الحرارة والضغط على معامل التمدد

الحراري α ، السعات الحرارية ذات الضغط الثابت C_p والحجم الثابت C_v ودرجة حرارة ديباي.

الكلمات المفتاحية: انصاف المعادن، خلائط هوسلر، استقطاب اسبين، البنية الالكترونية، الضوئية،

والتارموديناميكية.

Effect of Structure on the Electronic, Magnetic and Thermal Properties of Cubic $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ Heusler Alloys

S. NOUI,¹ Z. CHARIFI,^{2,3,5} H. BAAZIZ ,^{2,3,6} G. UĞUR,⁴ and Ş. UĞUR⁴

1.—Department of Matter Science, Faculty of Science, University of Batna 1, 05000 Batna, Algeria. 2.—Department of Physics, Faculty of Science, University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria. 3.—Laboratory of Physics and Chemistry of Materials, University of M'sila, M'sila, Algeria. 4.—Department of Physics, Faculty of Science, Gazi University, 06500 Ankara, Turkey. 5.—e-mail: charifzoulikha@gmail.com. 6.—e-mail: baaziz_hakim@yahoo.fr

The concentration dependence of the phase stability, half-metallicity, thermal and magnetic properties of $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) Heusler alloys in two structures, Cu_2MnAl (Fm3m) and Hg_2TiCu (F43m), were investigated at the ab initio level using density functional theory. The exchange–correlation term was assessed using local spin density (LSDA) and generalized gradient approximation (GGA) along with Hubbard-U (U) corrections. Spin-polarized electronic band structure calculations for $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) alloys in their Cu_2MnAl - and Hg_2TiCu -structure have been carried out. These results indicate that the Hg_2CuTi -type structure is more stable than the Cu_2MnAl -type structure with increasing Mn content, from $x = 0$ to 0.25 using LSDA. No significant differences were observed using LSDA + U over GGA. The full Heusler compounds $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) are half metals in the Cu_2MnAl -type structure for $x = 0.75$ and $x = 1$, and behave like a metal in the CuHg_2Ti -type. The minority bands exhibit a band gap of about 0.11 (0.56) eV for $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$ using GGA (LSDA + U). Using the GGA scheme, the obtained band energy was smaller than that obtained by using the LSDA + U approach. These results clearly show that the lattice parameter, bulk modulus and total magnetic moment vary quadratically with Mn doping. The main contribution to the total magnetic moment comes from Mn or Fe atoms in B sites in both types of structures. The total magnetic moment of $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) alloys is typically in the range of 2–3 μB in the Cu_2MnAl -Type and 3–4 μB in Hg_2TiCu -Type per formula unit and consists of an average of 2 μB per Mn atom and less than 1 μB per Fe atom in the Cu_2MnAl -Type, and an average of 2 μB per Mn atom and around 1 μB per Fe atom in the B site Hg_2TiCu -Type. Using the quasi-harmonic Debye model, the concentration and temperature effects on the unit cell volume, thermal expansion coefficient, bulk modulus, the Debye temperature and heat capacity, for $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) Heusler alloys are investigated and analysed.

Key words: Half-metallicity, Heusler alloys, spin polarization, chemical disorder, electronic structure, thermodynamic

INTRODUCTION

In the domain of spintronic devices, high spin polarization ferromagnetic (FM) materials play an important role.¹ Searching for new materials that behave like half-metallic ferromagnets (HMFs) possessing high Curie temperature (T_c) and ferromagnetic semiconductors working at room temperature is an active area of investigation. Recently, researchers have tried to find materials²⁻⁶ with large energy gap, high temperature (T_c) and high magnetic moment; therefore, Heusler compounds may be a good choice.

Heusler compounds with $L2_1$ phase have attracted significant attention. The majority of them present a high magnetic moment and high T_c and, consequently, should have a high P ratio.⁷⁻⁹ Inverse Heusler compounds have been an active field of research, a consequence of their emerging novel properties and domain of applications. Since their T_c is larger than 1000 K,¹⁰ their structure is similar to that of zinc-blende and has coherent growth on semiconductors, thus those alloys are used as spin injection sources.

A source of spin is needed for the functionality of spintronic devices. Generally, ferromagnetic compounds are used. However, these ferromagnetic materials based on 3d metal possess low spin injection efficiency, generally inferior to 60%. HMFs are a promising materials to substitute actual compounds with a 100% spin polarization ratio. In HMF, the valence band for one spin orientation is partially filled while there is a gap for the other spin orientation. This leads to conducting behavior for only electrons in the first spin orientation. Some half-metals show semiconductor behavior for spin-down and exhibit metallic nature for spin-up.¹¹

Studies of new stable half-metals for spin-polarized current have been reported.^{12,13} $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ alloys are designed so that the Fermi energy is located in the center of the band gap leading to an ameliorated spin polarization ratio (90%).^{14,15}

Because of their high T_c , Heusler alloys containing Co_2 is a class of half-metallic ferromagnets that work at ambient temperature.^{16,17} Meanwhile, these materials have to be crystallized in a highly $L2_1$ phase to present a high spin polarization. Co_2MnSi is one of the most suitable candidates because it is predicted to exhibit a high T_c value and a small band gap.^{14,15} The structure and magnetism of Co_2MnSi have been studied for single crystals and films.¹⁸⁻²³ Quaternary alloys of $\text{Co}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Si}$,²⁴ $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)$ ²⁵ and Co_2MnGe ,²⁶ $\text{Co}_2(\text{Cr},\text{Fe})\text{Al}$ ²⁷ have found application in many different devices. Fujii et al. have proposed Fe_2MnX Heusler alloys to exhibit half-metallicity.²⁹ In the class of Heusler alloys containing Fe_2 , only Fe_2CrX ($X = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)²⁸ and Fe_2MnSi ²⁹ were predicted theoretically to be half-metals. Fe_2MnSi is a ferromagnetic compound with a Curie temperature of 214 K and turns into the low temperature phase at 69 K with an insignificant magnetization.³⁰ The observed

magnetic moment of Fe_2MnSi is 2.1 $\mu_B/\text{f.u.}$ at low temperature,³¹ which is smaller comparatively to the calculated one of 3.0 $\mu_B/\text{f.u.}$ ^{32,33}

Nowadays, it is possible to design Heusler alloy properties because the magnetic moment depends on the valence electrons. Both the band structure and the magnetic moment may be changed by replacing a quantity of the constituent atoms. This technique has been used to engineer quaternary materials such as $\text{Co}_2\text{FeAl}_x\text{Si}_{1-x}$ ^{14,34} and $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ ³⁵ that show remarkable improvement in their half-metallicity. The spin polarization and the Curie temperature have been studied in $\text{Fe}_2(\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{Si}$ and $(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{MnSi}$ alloys by considering their electronic structure.³⁶ The half-metallicity of Heusler alloys $\text{Fe}_2\text{Co}_{1-y}\text{Cr}_y\text{Si}$ have been studied by anisotropy magnetoresistance measurements and first principles calculations.¹³ X-ray diffraction experiments (XRD) are performed for the analysis of the crystal structure of $\text{Fe}_2\text{Co}_{1-y}\text{Cr}_y\text{Si}$ alloys. It is found that the samples of $\text{Fe}_2\text{Co}_{1-y}\text{Cr}_y\text{Si}$ alloys are pure and highly ordered phase.

Whereas Heusler compounds containing Co find applications in tunnel junction devices, alloys based on Mn are used in spin-Hall effect and rare earth-free hard magnets. Fe_2 -based Heusler alloys open new avenues for accelerated materials discovery and its use in the spintronic domain. They have high magnetic moment and high theoretical spin polarisation (100%). It is demonstrated that the half-metallicity and the magnetism of those alloys depend highly on the position of atoms and their ordering in the structure. Consequently, the characterization and the analysis of the structure of the crystal is crucial. Thus, this study is expected to be important for finding new half-metals. Ab initio calculations show that $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ alloys in the Cu_2MnAl -type with x varying from 0.75 to 1 have a high P . So, we predict those alloys as promising materials. However, there are few theoretical and experimental studies about the physical properties. The DFT and the quasi-harmonic Debye model^{37,38} have been used to investigate the electronic structure and thermodynamic properties of $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) in both types of structures. In this study, we also investigate the effect of the structure type and the substitution of Mn for Ni on the stability and the half-metallicity and thermal properties. The paper is organized as follows. In “**Methodology**”, we give a brief description of the theoretical computational methods. The third section contains the results and discussion, and “**Conclusions**” summarizes the main results.

METHODOLOGY

Heusler Structure

Heusler alloys are magnetic intermetallics with face-centered cubic crystal structure, and a composition of XYZ with 1:1:1 (half-Heuslers) stoichiometry or X_2YZ (full-Heuslers) with 2:1:1 stoichiometry,

Table I. The values of U_{eff} used for the different elements in the calculations of $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ Heusler alloys (all values are given in Ry)

Hubbard	Structure	
	Cu ₂ MnAl-Type	Hg ₂ CuTi-Type
$U_{\text{eff}}(\text{Fe})$	Fe(A,C) = 0.132 ^{48,49}	Fe(A) = 0.132 ^{48,49} Fe(B) = 0.171 ^{48,50}
$U_{\text{eff}}(\text{Mn})$	Mn(B) = 0.13 ^{48,49}	Mn(c) = 0.13 ^{48,49}
$U_{\text{eff}}(\text{Ni})$	Ni(B) = 0.21 (our work) Ni = 0.20 ⁵⁰	Ni(c) = 0.21 (our work)

where X and Y are transition metals and Z is in the p-block.³⁹ Those alloys with X_2YZ crystallize in the cubic $L2_1$ structure. A careful analysis and an accurate check of the ordering of atoms in this type of alloy is necessary because, according to theoretical studies, the high spin polarization is destroyed by the anti-site disorder.⁴⁰

In Heusler compounds with X_2YZ chemical formula, if the atomic sequence is $X-Y-X-Z$ when the valence of the X is larger than Y , and it is the well-known $L2_1$ structure with prototype Cu_2MnAl .⁴¹ When the valence of the Y elements is the largest, the compounds crystallize in the so-called XA structure, where the sequence of the atoms is $X-X-Y-Z$ and the prototype is Hg_2CuTi . As both structure types have face-centered cubic symmetry, their identification is hardly performed, and the atomic structure should be analyzed carefully.

It is found that the magnetic moment and the energy are different when the same atoms occupy different sites in Heusler alloys. As an example, Fe_3Si compound. When we substitute the transition metal atoms for Fe in Fe_3Si , they have two preferences, A and C sites, for Hg_2CuTi structure and B sites for Cu_2MnAl type.^{42,43} It is noted that the $3d$ atoms prefer the B site if the number of electrons is less than those of the atom occupying the A and C such as Mn, whereas atoms with more d electrons choose to be in C atomic positions.

Methods of Calculations

The electronic structure calculations were carried out using the linearized augmented plane wave (LAPW) approach implemented in Wien2k.⁴⁴ In such DFT calculations, the electron exchange and correlation energy is treated using the widely popular local spin density approximation (LSDA)⁴⁵ and generalized gradient approximation (GGA)⁴⁶ methods. While these standard DFT functionals generally provide good predictions, they failed to give a correct insulating ground state, accurate charge densities and correct orbital occupancy, when it is applied to strongly correlated electron systems. To overcome the limitations, DFT + Hubbard U (DFT +U) method is developed. The DFT + U method provides a means of overcoming these errors

through the use of a parameterized potential that employs an exact treatment of exchange interactions. In order to study the on-site correlation at the $3d$ transition metals, the LSDA + U^{47,48} method was used. In the LSDA + U scheme, the effective Coulomb-exchange parameter $U_{\text{eff}} = U - J$ should be used where the parameters that enter into this potential correspond to the spherically averaged intra-atomic Coulomb (U) and exchange (J) interactions. In particular, the values for U_{eff} ⁴⁹⁻⁵¹ are set in Table I, independent of Si.

The properties of pure compounds were calculated in $Fm\bar{3}m$ and $F\bar{4}3m$ symmetry. Fe, Mn or Ni atoms are situated on 8c, 4a and Si atoms on 4b Wyckoff positions. Meanwhile, the replacement of some Ni atoms of the Heusler phase by Mn leads to ordered phases, which are used without difficulty for the calculations. Those ordered materials possess the general formula $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ and have integer occupation of Ni and Mn. To the best of our knowledge, no experimental study of these materials has been done yet. With the aim of developing these materials as a viable source of spin, our efforts have been devoted to fully characterize and optimize their structural and magnetic properties, and we also investigate the effect of replacing Ni by Mn in $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ alloys on the P and the half-metallicity.

Brillouin-zone (BZ) integrations within the self-consistency cycles were performed via a tetrahedron method,⁵² using 104 k points in the irreducible Brillouin zone (IBZ) for Fe_2NiSi and Fe_2MnSi , 84 k points for $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Si}$ and $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$. For $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Si}$ alloys, we used 196 k points for (Cu₂MnAl-type) and 343 k points for (Hg₂CuTi-type). When the charge difference was less than 10^{-3} , convergence was assumed. The quasi-harmonic GIBBS2 code has been employed to calculate the thermal properties.^{32,33}

RESULTS AND DISCUSSION

Stability of the Structure Type and Ground State Properties

Fe_2MnSi ($x = 1$) alloys crystallized in the $L2_1$ Heusler phase Cu_2MnAl -type structure with (Fm

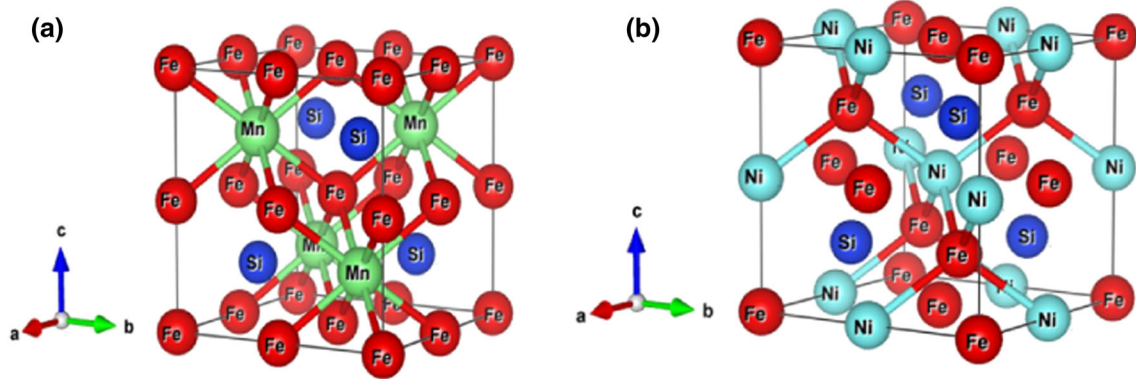


Fig. 1. Crystal structure of Fe_2MnSi in (a) Cu_2MnAl -type and (b) Fe_2NiSi in Hg_2CuTi -type.

$\bar{3}m$ space group) where the atoms are ordered as $X-Y-X-Z$. X atoms enter at $A(0, 0, 0)$ and $C(0.5, 0.5, 0.5)$, Y occupies $B(0.25, 0.25, 0.25)$ and Z is situated at $D(0.75, 0.75, 0.75)$. The A and C sites are similar in chemical surroundings. On the other hand, Fe_2NiSi ($x = 0$) crystallized in the inverse (XA) Heusler phase, as shown in Fig. 1. The latter compound has also the chemical formula X_2YZ , but in this case, the valence of the Fe atom is smaller than the valence of the Ni transition metal atom. Consequently, the inverse Heusler compounds crystallize in the so-called XA or $X\alpha$ structure, where the order of the atoms is $X-X-Y-Z$ and the prototype is Hg_2CuTi .⁵³ The Hg_2CuTi -type structure exhibits T_d symmetry (space group no 216: $F\bar{4}3m$). In that structure the A_2 atoms occupy the non-equivalent $4a$, $4c$ Wyckoff positions at $(0, 0, 0)$ and $(0.25, 0.25, 0.25)$. B and D are located on $4b$ $(0.5, 0.5, 0.5)$ and $4d$ $(0.75, 0.75, 0.75)$ positions, respectively. However, both structure types may be hardly distinguishable using x-ray diffraction spectra, as both have fcc-like symmetry.

The X_2YZ ternary full Heusler structure is cubic. Mn in Fe_2MnSi is octahedrally coordinated by the main group element. It exhibits metallic-like behavior (based on K -edge absorption), multiplet splitting (based on L -edge absorption) and a large magnetic moment.⁵⁴ Additionally, All Fe in Fe_2MnSi are located in sites with tetrahedral coordination with respect to the main group element. On the other hand, Fe_2NiSi crystallizes in the inverse Heusler structure, which has two different Fe sublattices, one with tetrahedral coordination and the other with octahedral coordination. On the other hand, Mn with tetrahedral coordination (Mn_2VAI) with respect to the main group element has both a low oxidation state and magnetic moment.⁵⁴ Accordingly, the compounds appear metallic with oxidation states of zero.

In order to study the magnetic stability of the $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) Heusler compounds, the total energy for the magnetic and non-magnetic states for both Cu_2MnAl and Hg_2TiCu structure

types has been calculated. It is obvious that the ferromagnetic state has the lowest energy of all the alloys, indicating that the ferromagnetic state is more energetically favorable (see Fig. 2).

Because of the strong dependence of the half-metallicity and magnetic properties of Heusler alloys on the atomic ordering, Heusler phase with two types (Cu_2MnAl and Hg_2CuTi) of the complete substitutional series $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) are studied in the ferromagnetic state using different approximations for the exchange correlation term LDA and GGA along with Hubbard- U corrections. It is found that Co content Heusler compounds have a serious inadequacy such that a high L_{21} degree of order is necessary to show a high P . Recently, it was found experimentally that a small degree of atomic disorder between Co and Mn leads to a wide decrease of the spin polarization P , in sputtered Co_2MnSi Heusler films.⁵⁵

In the present work, within increasing Mn content, from $x = 0$ to 0.25 , the alloys are in the XA phase and above 0.25 until $x = 1$ exhibit the L_{21} structure phase using LSDA. A similar structure is observed in $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$. The L_{21} structure of the complete substitutional series $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ is observed by XRD; extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) and Mössbauer spectroscopy Mn spin-echo nuclear magnetic resonance (NMR) measurements revealed that the half-metallic Heusler compound $\text{Co}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Si}$ exhibits the L_{21} structure with random distribution of Mn and Fe on the $4b$ Wyckoff position.⁵⁶

However, using GGA, we have predicted that these alloys are stable in the XA structure in the range $x < 0.75$. For this reason, we have also used LSDA + U to study the stability of the alloys. Recently, it is demonstrated that LSDA and GGA approximations do not characterize exactly the electronic structure of Co_2FeSi compound. However, when the LSDA + U method, which takes into account the orbital-dependent electron-electron correlation^{47,48} was employed, notable improvement was found. In this work, the LSDA + U

Effect of Structure on the Electronic, Magnetic and Thermal Properties of Cubic $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ Heusler Alloys

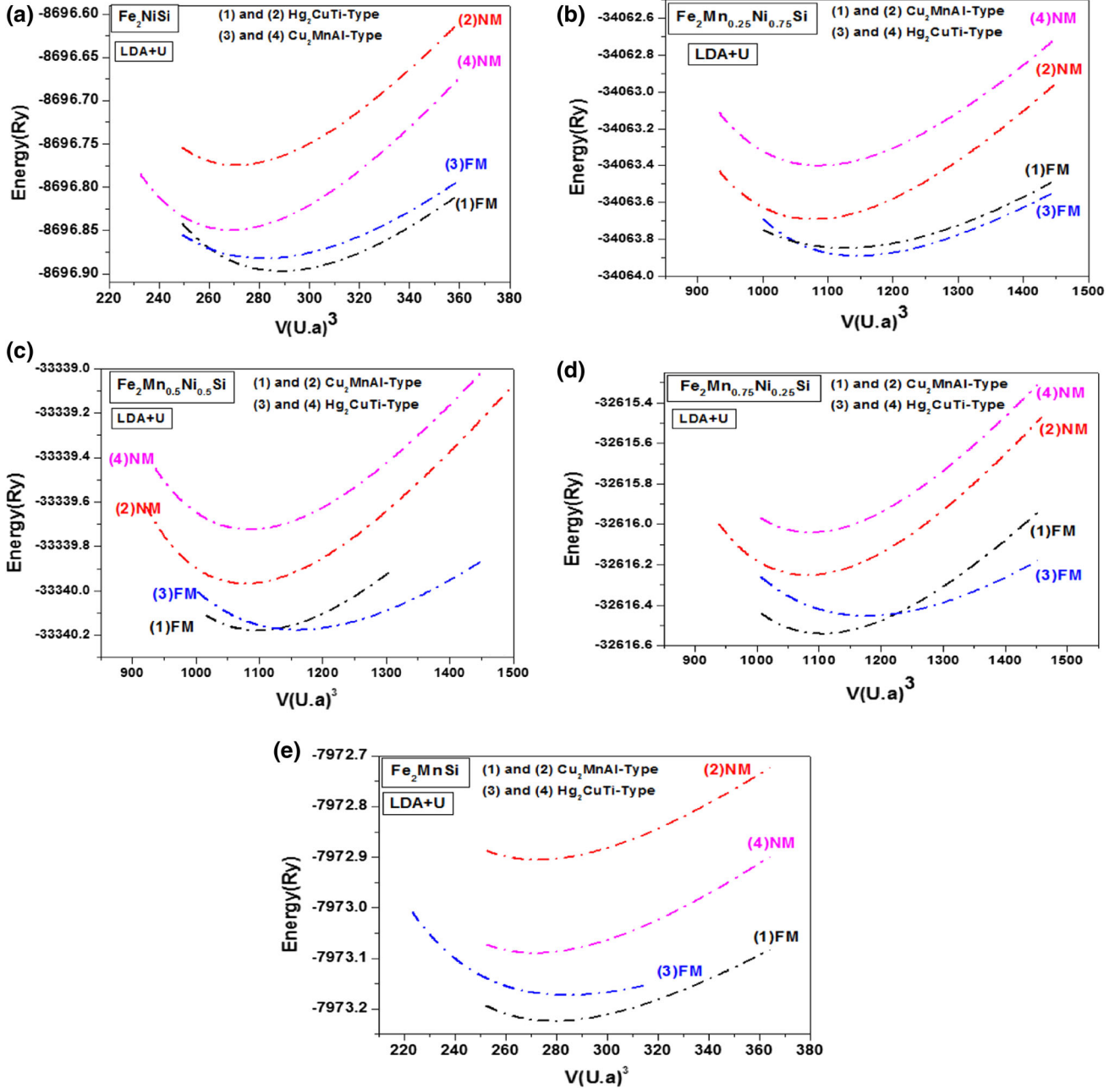


Fig. 2. Dependence of total energy on the unit cell volume for the $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) alloys in both structure types Cu_2MnAl and Hg_2CuTi using LSDA+U approximation (a) Fe_2NiSi (b) $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Si}$ (c) $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Si}$ (d) $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$ (e) Fe_2MnSi .

parameterization is used for the exchange–correlation functional. No big changes were obtained within the LSDA + U method (see Fig. 2). For both possible structure types, we have shown that for smaller lattice constants the Cu_2MnAl -type is more stable and for larger the CuHg_2Ti -Type is.

In Cu_2MnAl arrangement, each Fe atom has four Mn and four Si atoms as nearest neighbors while each Mn and Si atom is surrounded by eight Fe atoms. The Cu_2MnAl -type structure is predicted to be more favorable than the CuHg_2Ti -type structure

for x greater than or equal 0.5 for $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ Heusler alloys because for $x \leq 0.25$, one Fe atom has octahedral symmetry and the second one is in the tetrahedral site. When we replace the Ni atom with Mn, the number of valence electrons decreases in the primitive cell, and hence the two Fe atoms occupy the tetrahedral sites A and C and the Cu_2MnAl will be the more stable phase.

Using incorrect lattice constants in the calculations may lead to an erroneous predicted ground state. For that the total energy of the crystal

Table II. Calculated lattice constants in Å, bulk modulus (B) in GPa and pressure derivative (B') at equilibrium volume using GGA, LSDA, and LSDA + U for Cu₂MnAl-type and Hg₂CuTi-type for Fe₂Mn _{x} Ni_{1- x} Si ($X = 0.025, 0.5, 0.75, 1$) alloys

This work		Lattice constants (Å ⁰)				B (GPa)			
Compound		GGA	LSDA	LSDA + U	Exp-theo	GGA	LSDA	LSDA + U	Exp-theo
Cu ₂ MnAl-type	$X = 0$	5.596	5.453	5.5059	–	192.09	251.41	177.34	–
	$X = 0.25$	5.584	5.454	5.5061	–	200.22	269.80	169.39	–
	$X = 0.5$	5.572	5.455	5.4581	–	225.87	282.96	279.25	–
	$X = 0.75$	5.584	5.468	5.4704	–	237.25	282.58	278.49	–
	$X = 1$	5.591	5.475	5.4882	5.672 ⁵⁸ exp	235.60	282.01	280.68	246.18 ⁵⁹ theo
					5.671 ^{59,60} exp				234.96 ^{59,61} theo
				5.599 ⁵⁹ theo				234.96 ⁶⁴ theo	
				5.59 ^{59,61} theo					
				5.601 ^{59,63} theo					
				5.59 ⁶⁴ theo					
Hg ₂ CuTi-type	$X = 0$	5.654	5.504	5.551	5.648 ⁵⁸ exp	188.79	242.71	224.84	191.88 ⁶² theo
					5.66 ⁶² theo				
	$X = 0.25$	5.641	5.503	5.536	–	197.70	249.20	222.62	–
	$X = 0.5$	5.631	5.498	5.559	–	207.42	247.76	183.14	–
	$X = 0.75$	5.614	5.484	5.585	–	210.59	265.55	176.41	–
	$X = 1$	5.596	5.471	5.523	–	218.92	276.33	211.13	–

This work		B'				Relative error		
Compound		GGA	LSDA	LSDA + U	Exp-theo	GGA	LSDA	LSDA + U
Cu ₂ MnAl-type	$X = 0$	4.91	3.10	3.71	–	–	–	–
	$X = 0.25$	5.81	5.03	3.55	–	–	–	–
	$X = 0.5$	6.88	4.83	5.34	–	–	–	–
	$X = 0.75$	4.26	4.63	5.51	–	–	–	–
	$X = 1$	4.83	4.94	5.91	4.131 ⁵⁸ theo	$\frac{\Delta a}{a} _{\text{Exp}} = -1.44$	$\frac{\Delta a}{a} _{\text{Exp}} = -3.47$	$\frac{\Delta a}{a} _{\text{Exp}} = -3.24$
Hg ₂ CuTi-type	$X = 0$	4.46	5.13	4.92	4.87 ⁶² theo	$\frac{\Delta a}{a} _{\text{Exp}} = 0.10$	$\frac{\Delta a}{a} _{\text{Exp}} = -2.54$	$\frac{\Delta a}{a} _{\text{Exp}} = -1.72$
	$X = 0.25$	4.91	4.78	6.83	–	–	–	–
	$X = 0.5$	5.14	4.71	4.30	–	–	–	–
	$X = 0.75$	5.32	4.74	4.23	–	–	–	–
	$X = 1$	5.62	4.93	5.50	–	–	–	–

Exp-theo experimental and theoretical results

structures are minimized by relaxing the ionic positions and varying the volume, an equilibrium structure can be obtained. To compute the ground-state properties, we fitted the dependence of the total energy on the cell volume to the Murnaghan's equation of state given by Ref. 57, the calculated ground-state parameters (a , B and B') for the compounds of interest are quoted and compared with the available results^{52,53,55–58} in Table II. We noted that LSDA predicted the structural parameters, which were in disagreement with the reported results.^{58–60} We can observe from Fig. 3 that the dependence of lattice constant on composition x for Fe₂Mn _{x} Ni_{1- x} Si ($0 \leq x \leq 1$) alloys is quadratic. GGA overestimated the lattice constants; however, LSDA underestimated it with and without U. In addition, we notice that the lattice parameter increases with x

in Cu₂MnAl phase, and this tendency is totally different in our previous work,⁶⁴ where the lattice constant is found to be increasing versus x in Fe₂MnSi_{1- x} Ge _{x} alloys. However, it decreases in the Hg₂TiCu-Type using both LDA and GGA approximations.

The bulk modulus increases with increasing x for Fe₂Mn _{x} Ni_{1- x} Si ($0 \leq x \leq 1$) alloys in the two types of structures. Meanwhile, for the Cu₂MnAl-type, it increases with a negative bowing. The same behavior is found for Co₂Mn_{1- x} Cr _{x} Sn and Co₂MnSn_{1- x} Si _{x} in our previous work.⁶⁵ It is found from Fig. 3 that the considered alloys are more compressible in the Hg₂TiCu-type rather than that of Cu₂MnAl-type within the two approaches, GGA and LSDA. Generally speaking, our calculated GGA ground state parameters are in good agreement with the reported theoretical results.^{59,61–64}

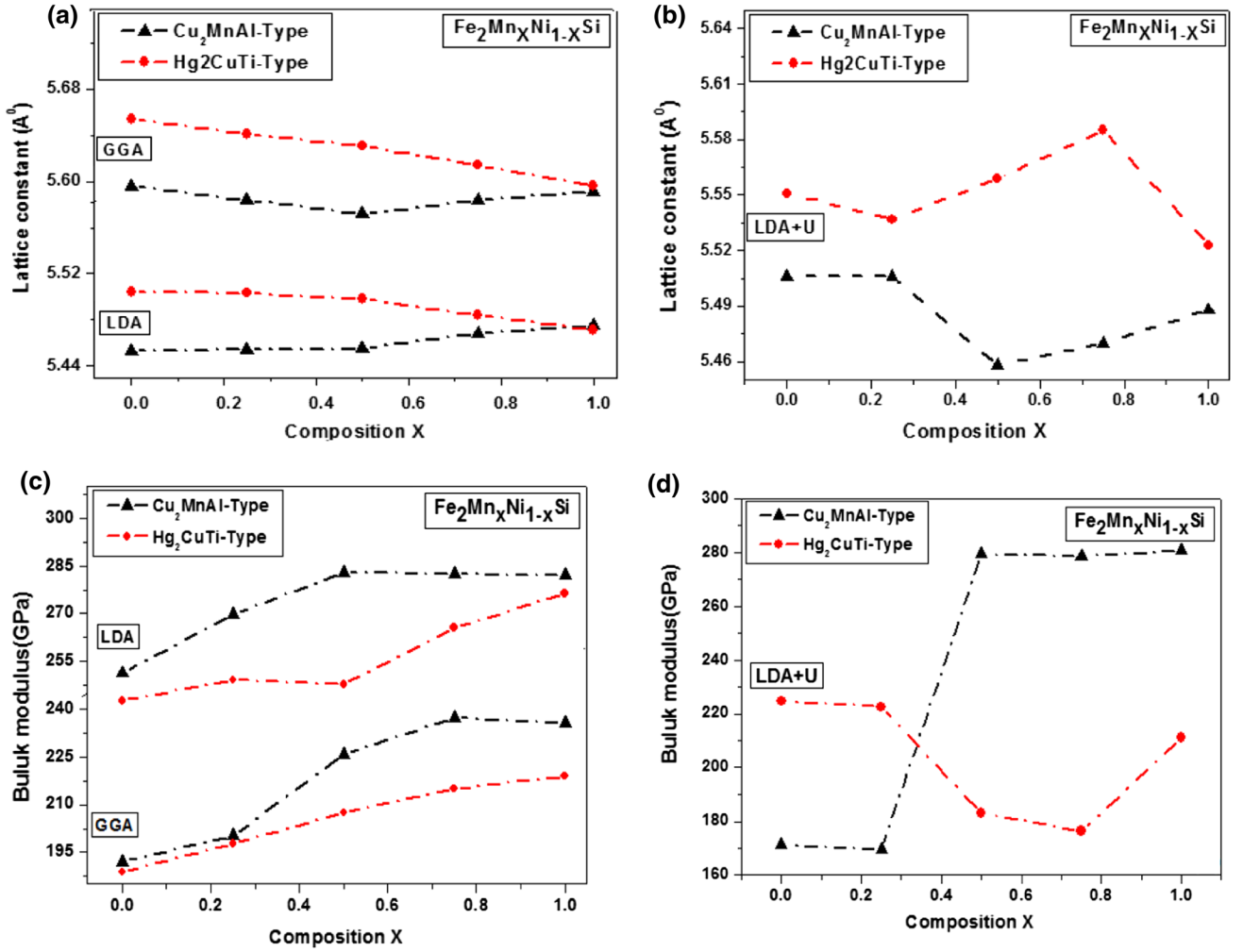


Fig. 3. Concentration dependence of the lattice constant (a) LSDA, GGA approximations (b) LSDA+U approximation and bulk modulus (c) LSDA, GGA approximations (d) LSDA+U approximation for the $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) alloys in both structure types Cu_2MnAl and Hg_2CuTi .

Magnetic Properties and Half-Metallicity

Any deviation from stoichiometry or small changes in the Heusler phase may affect largely the magnetic properties of the alloys. In Fig. 4, we present the local magnetic moments on Fe, Mn and Ni atoms, respectively as well as the total magnetic moments which are given per unit cell versus Mn concentration x . It should be noted that the total magnetic moment is very sensitive to both structure types, it increases with x in Cu_2MnAl -type. However, it decreases in the Hg_2TiCu -type with a reducing number of valence electrons. A similar trend is found using both GGA and LSDA. The decrease is mainly attributed to the substitution of Ni with large moment for Mn with small moment in Cu_2MnAl -type; however, for the second type Hg_2TiCu , the Fe in B positions atoms play the major role in the total magnetic moment.

The most interesting point is that the site B plays a significant role in the magnetic moment value of the alloys. It is seen that the most contribution in the total magnetic moments comes from Mn in site

B in Cu_2MnAl -type and from Fe in site B in Hg_2TiCu -structure. It is also noted that the magnetic moment of Mn is increasing in the Cu_2MnAl -type; however, it is decreasing in the Hg_2TiCu -Type. For Ni atoms, the magnetic moment is approximately constant in both structure types. For the whole concentration x , the magnetic moment of Si atoms is very small, which leads to a negligible contribution in the total moment. For all concentrations x , it is lined up antiparallel to the A and B moments. This small moments found at the Si sites are mainly from the polarization of these atoms by the magnetic neighboring atoms on the A and B sites. For $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) alloys, no localized magnetic moment at the B atoms is observed. The important fact that the existence of a localized moment at the B atoms is not a necessary condition for the occurrence of half-metallic ferromagnetism in Fe_2 -based Heusler compounds (the case of Fe_2MnSi) in this study. The application of LSDA + U increases the total magnetic moment and hence the contribution of each atoms. The obtained total spin

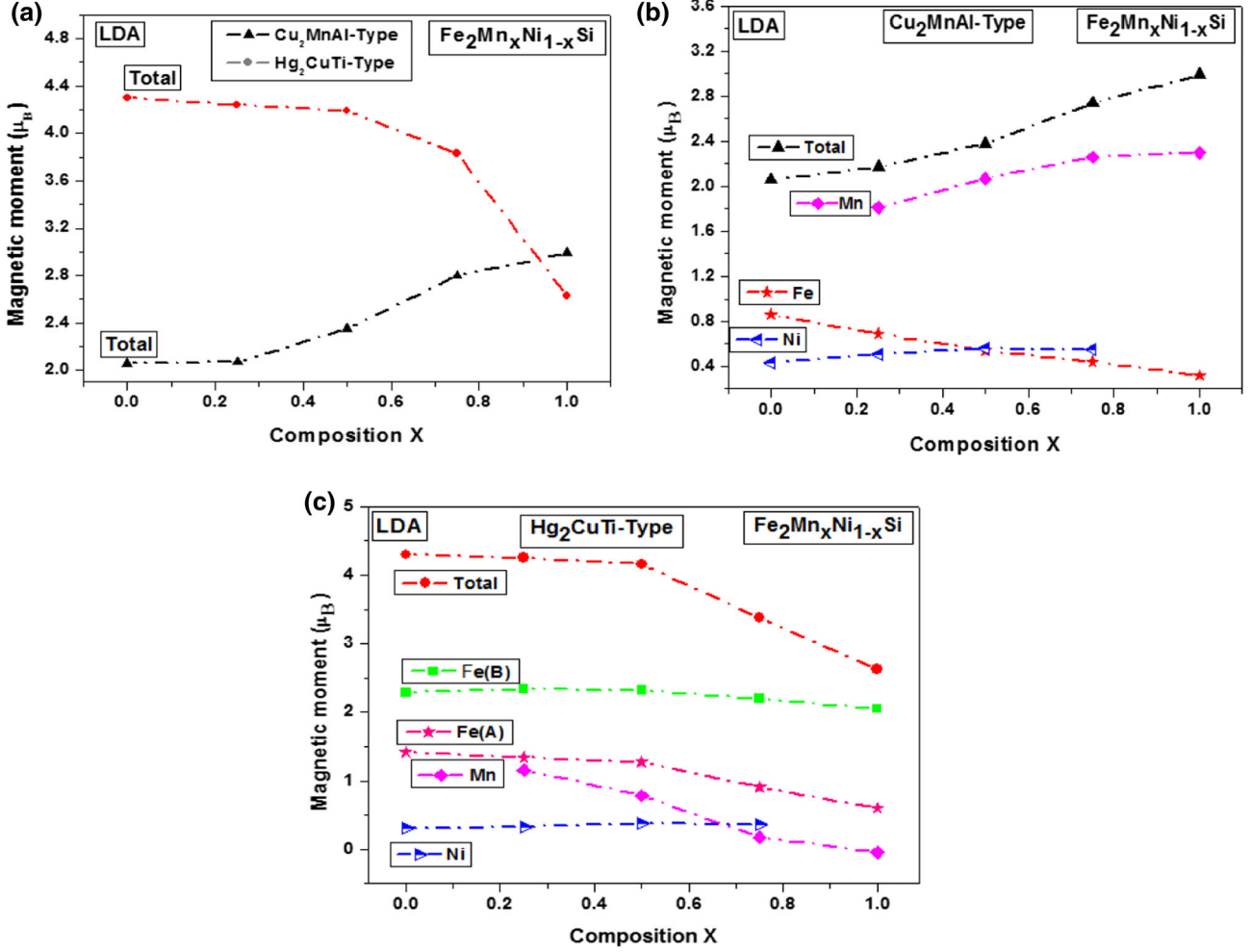


Fig. 4. (a) Total spin magnetic moments in μ_B for $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) alloys as a function of the concentration x in both structure types Cu_2MnAl and Hg_2CuTi using LSDA approximation and atom-resolved spin magnetic moments in μ_B for $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 = x = 1$) alloys as a function of the concentration x (b) Cu_2MnAl structure type (c) Hg_2CuTi structure type.

and atomic magnetic moments for $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) alloys in both structure types are listed in Table III.

The predicted total magnetic moment of Fe_2MnSi is $3\mu_B$, which is similar to that reported in Refs. 22 and 34. But the measured saturation magnetic moment at 5 K is only $2.4 \mu_B$ per unit cell.⁵³ This deviation from the experimental value is well explained in Ref. 58. It is seen from Table III that with changing the type structure from Cu_2MnAl -type to Hg_2TiCu -type, the total magnetic moment increases for all concentrations x except $x = 1$. For Fe_2MnSi alloy in Hg_2TiCu structure, the magnetic moment comes mainly from Fe(B) and Mn(C) has only a small moment, which is aligned antiparallel to that of Fe. Our results using LSDA + U show the existence of a large difference between the calculated and observed magnetic moments for Fe_2NiSi . However, it is not clear whether the experimentally reported samples crystallized in the CuHg_2Ti structure (assumed in the calculations), or any

other type of disorder, or to the values used in the present work, which are $\text{Fe(A)} = 0.132 \text{ Ry}$ and $\text{Fe(B)} = 0.171 \text{ Ry}$ and $\text{Ni(C)} = 0.21 \text{ Ry}$, provide a good enough values for the magnetic moments.

The determination of the magnetic properties of Heusler compounds and the prediction of half-metallic ferromagnetism is a result of the calculation of the electronic structure. Using this technique, one can design materials for specific spintronic applications. For that, we investigate the band structures of $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) quaternary alloys, to find the most stable half-metallic ferromagnet. The calculations of band structure and density of states (DOS) have been performed on the basis of DFT within LSDA and GGA. Therefore, the band structure calculations must be performed very carefully. For some compounds, the magnetic properties could not be explained properly. The reason was found in an under-estimation of the electron–electron on-site correlation. We also used LSDA + U calculations to account for this term.

Table III. The calculated total and partial magnetism of $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($X = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) alloys in Cu_2MnAl -type and Hg_2CuTi -type

Compound	Ms (μ_B)			Fe			Mn			
	X	LSDA	GGA	LSDA + U	LSDA	GGA	LSDA + U	LSDA	GGA	LSDA + U
Cu_2MnAl -type	$X = 0$	2.06 3.15 ⁵⁸ theo	3.20	4.05	0.86 1.48 ⁵⁸ theo	1.44	1.91	-	-	-
	$X = 0.25$	2.17	2.80	4.18	0.69	1.04	1.74	1.81	1.74	2.22
	$X = 0.5$	2.38	2.49	2.52	0.54	0.58	0.48	2.07	2.18	2.57
	$X = 0.75$	2.74	2.75	2.75	0.44	0.41	0.30	2.26	2.42	2.66
	$X = 1$	2.99 ⁵⁸ theo 2.00 exp ⁵⁸ 2.4 ⁵⁴ exp 3.00 ³⁶ theo	3.00	3.00	0.32 -0.1 ⁵⁸ theo 0.22 ³⁶ theo	0.27 0.27 ⁶⁵ theo 0.01 ⁵⁹ theo	0.1	2.30 3.22 58 theo 2.59 ³⁷ theo	2.45 2.46 ⁶⁵ theo 2.41 ⁵⁹ theo	2.75
Hg_2CuTi -type	$X = 0$	4.30 4.40 ⁵⁸ theo 4.51exp ⁵⁸	4.82 4.37 ⁶² theo	5.25	1.42(A) 2.29(B) 1.62(A) ⁵⁷ theo 2.58(B) ⁵⁷ theo	1.79(A) 2.60(B) 1.58(A) ⁶² theo 2.48(B) ⁶² theo	1.95(A) 2.88(B)	-	-	-
	$X = 0.25$	4.25	4.77	5.23	1.34(A) 2.34(B)	1.59(A) 2.17(B)	1.75(A) 2.87(B)	1.16	1.21	1.03
	$X = 0.5$	4.19	4.60	4.19	1.27(A) 2.32(B)	1.47(A) 2.51(B)	1.27(A) 2.32(B)	0.78	0.98	0.78
	$X = 0.75$	3.38	3.81	6.43	0.91(A) 2.20(B)	1.18(A) 2.43(B)	2.03(A) 2.62(B)	0.18	0.14	2.49
	$X = 1$	2.63	3.03	3.00	0.60(A) 2.05(B)	0.88(A) 2.33(B)	1.29(A) 2.67(B)	-0.04	-0.15	-0.90
Compound	Ms (μ_B)			Ni			Si			
	X	LSDA	GGA	LSDA + U	LSDA	GGA	LSDA + U	LSDA	GGA	LSDA + U
$\text{FeMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$	$X = 0$	0.43 0.4 ⁵⁸ theo	0.55	0.52	-	-	-0.03 -0.18 ⁵⁸ theo	-0.07	-	-0.1
	$X = 0.25$	0.51	0.58	0.53	0.53	0.53	-0.03	-0.05	-	0.08
	$X = 0.5$	0.56	0.67	0.71	0.71	0.71	-0.02	-0.02	-	0.03
	$X = 0.75$	0.55	0.58	0.75	0.75	0.75	-0.01	-0.02	-	0.02
	$X = 1$	-	-	-	-	-	-0.008 -0.02 ⁵⁹ theo	-0.01 -0.016 ⁶⁴ theo 0.06 ⁵⁹ theo	-0.01 -0.01	-
Cu_2MnAl -type	$X = 0$	0.31 0.24 ⁵⁸ theo	0.46 0.35 ⁶² theo	0.48	0.48	0.48	-0.01 -0.06 ⁵⁸ theo	-0.01	-	-0.02
	$X = 0.25$	0.33	0.42	0.54	0.54	0.54	-0.01	-0.02	-	0.03
	$X = 0.5$	0.38	0.41	0.38	0.38	0.38	-0.01	-0.02	-	0.01
	$X = 0.75$	0.36	0.46	0.33	0.33	0.33	-0.00003	-0.007	-	0.07
	$X = 1$	-	-	-	-	-	-0.001	-0.04	-	0.01
Hg_2CuTi -type	$X = 0$	0.31 0.24 ⁵⁸ theo	0.46 0.35 ⁶² theo	0.48	0.48	0.48	-0.01 -0.06 ⁵⁸ theo	-0.01	-	-0.02
	$X = 0.25$	0.33	0.42	0.54	0.54	0.54	-0.01	-0.02	-	0.03
	$X = 0.5$	0.38	0.41	0.38	0.38	0.38	-0.01	-0.02	-	0.01
	$X = 0.75$	0.36	0.46	0.33	0.33	0.33	-0.00003	-0.007	-	0.07
	$X = 1$	-	-	-	-	-	-0.001	-0.04	-	0.01

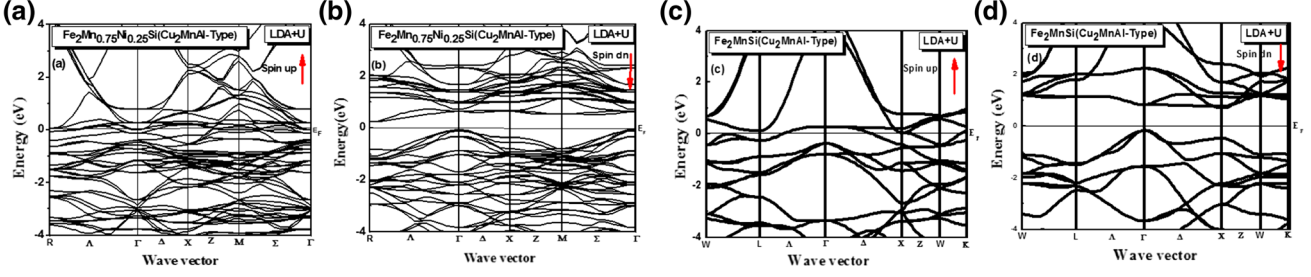


Fig. 5. Spin-polarized band structures of (a), (c) majority (up) and (b), (d) minority spin (dn) for $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$ and Fe_2MnSi in Cu_2MnAl -Type. The Fermi level is set to zero.

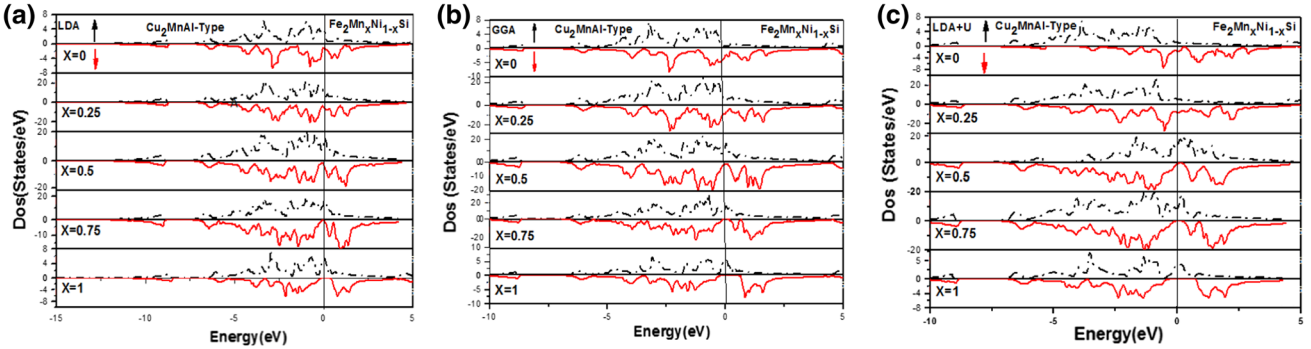


Fig. 6. Density of states of $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) alloys in Cu_2MnAl -Type structure using (a) LSDA, (b) GGA, and (c) LSDA+U.

As discussed earlier, $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ alloys are ferromagnetic. We have, therefore, calculated the band structure (BS) and density of states (DOS) for the spin-up and the spin-down. Based on the present study, $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ alloys in the Hg_2TiCu -type structure are metals using different types of approximations.

Figure 5 displays the calculated band structure for the majority and minority band for $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$ and Fe_2MnSi in Cu_2MnAl -type and the density of states (Fig. 6) with Hubbard-U corrections for $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) in Cu_2MnAl -type. The compound $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$ in Cu_2MnAl -type is an indirect spin down band gap semiconductor calculated using GGA and LSDA + U. The calculated energy gap is about 0.11(0.56) eV using GGA (LSDA + U). This gap is absent using LSDA. Our LSDA results indicate the existence of density of states (DOS) in the minority state at the Fermi energy in the case of $x = 0.75$ and 1, due to less dispersive 3d bands. In a similar case, LSDA + U method, which takes into account on-site Coulomb interaction, appropriately improves drastically the electronic and magnetic properties. It is also seen that the parameter U opens the energy gap in the minority spin state. Generally, the width of the band gap increases with the inclusion of U in the LSDA scheme. However, the gap was already existing for $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$ and Fe_2MnSi compounds when

using GGA for the calculations. That means U is not creating the half-metallic ferromagnet, but confirms the half-metallic property of both alloys. These results suggest that partial substitution of the Mn atoms for the Ni atoms is effective in the appearance of the half-metallicity in $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ alloys in Cu_2MnAl -type. The Fermi level of $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$ locate at the edge of the valence band. Therefore, their half-metallicity is easily destroyed by the thermal excitation and/or spin-flip scattering. The calculated densities of states presented in this study (Table IV) identify the nearly half-metallic behavior of $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Si}$ quaternary alloy with small spin-down electronic density of states at Fermi. We pointed out that the half-metallicity of these Fe_2 -based Heusler alloys is very sensitive to atomic ordering.

The majority bands around Fermi level are due to the strong hybridization of d-states of Fe, Mn and Ni atoms. The origin of energy gap in the minority spin channel can be discussed on the $d-d$ hybridization between the transition metal atoms. In these alloys, Cu_2MnAl -type, the E_F is located approximately on the top of valence band and moves to the center of the energy gap when $x = 1$. The effect of structure type on the half-metallic nature of Heusler alloys is considerably large. This is due to the sensitivity of the band gap for minority spin states to changes in the hybridization of atomic orbitals due to changes in atomic positions.

Table IV. The calculated density of states at the Fermi energy and polarization ratio of $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($X = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) alloys in Cu_2MnAl -type and Hg_2CuTi -type

This work		$N_{E_F} \uparrow$ (states/Ry)			$N_{E_F} \downarrow$ (states/Ry)			$P\%$		
		GGA	LDA	LDA + U	GGA	LDA	LDA + U	GGA	LDA	LDA + U
Compound										
$\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$										
Cu_2MnAl -type	$X = 0$	8.47	52.38	14.14	30.33	16.34	28.21	56	52	33
	$X = 0.25$	71.82	125.37	74.87	102.44	68.17	118.91	17	29	23
	$X = 0.5$	187.36	151.62	134.26	19.40	28.31	13.43	81	68	81
	$X = 0.75$	161.82	152.57	130.70	0	9.69	0	100	88	100
	$X = 1$	0.01	65.51	59.49	0	0.43	0	100	99	100
								75.1 ⁵⁸ theo	100 ⁵⁸ theo	100 ³⁷ theo
Hg_2CuTi -type	$X = 0$	12.48	15.31	9.97	46.34	53.77	14.76	57	56	19
	$X = 0.25$	58.14	54.27	28.49	82.58	132.08	55.87	14	46	32
	$X = 0.5$	74.35	175.28	56.47	49.26	103.49	76.36	20	26	15
	$X = 0.75$	211.66	166.67	60.25	28.06	73.94	58.53	76	38	1.4
	$X = 1$	57.67	44.86	71.25	8.54	11.68	1.03	74	58	97
								46.5 ⁵⁸ theo		

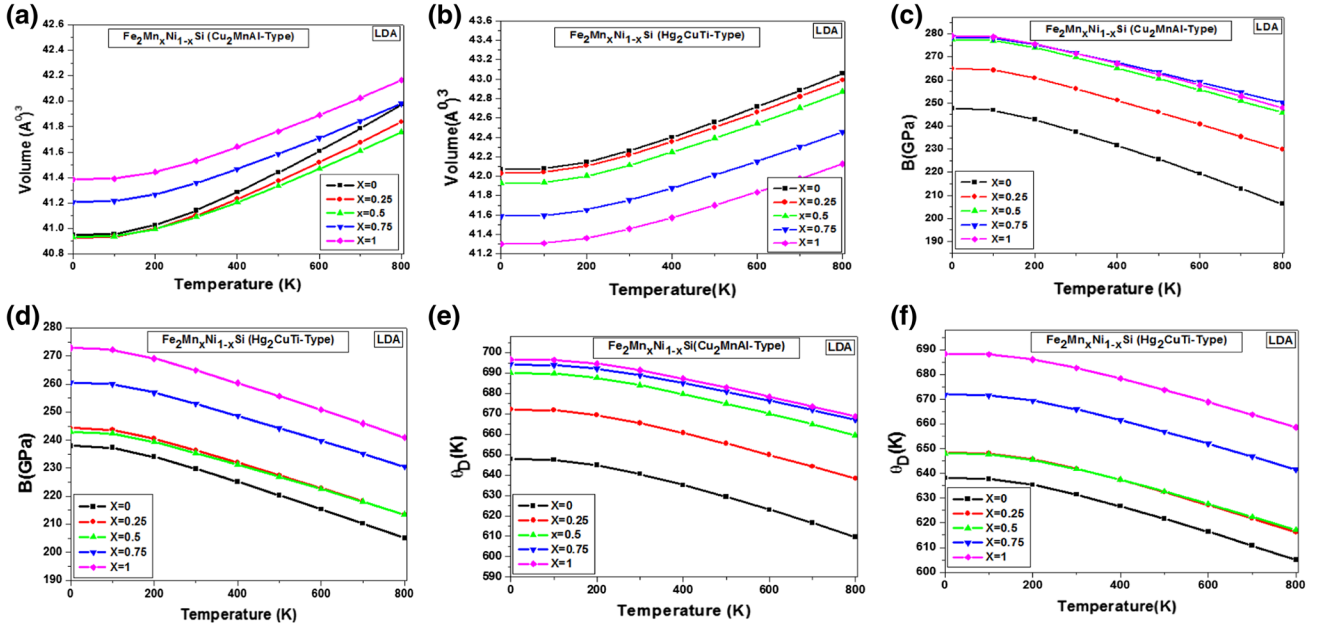


Fig. 7. Dependence of the cell volume (a, b), bulk modulus (c, d), and Debye temperature Θ_D on temperature (e, f) of the $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) alloys at different concentrations.

The spin polarization (P) is determined as $P = \frac{N(E_F)_\uparrow - N(E_F)_\downarrow}{N(E_F)_\uparrow + N(E_F)_\downarrow}$ where the $N(E_F)_{\uparrow\downarrow}$ is the density of states at the Fermi energy E_F for spin-up and spin-down, respectively. The polarization is calculated using different approximations, and the results are presented in Table IV. It is concluded that the alloys in the Hg_2CuTi -type are metals in the whole range of concentration x with a moderate value of the polarization. P drops rapidly with the increase of Mn content x , to a value less than

50% for $x = 0.25$ and 0.5 in both type structures. In the Cu_2MnAl -type, it is found that with the increase of the concentration of Mn, the P value increases, which indicates the half-metallicity of the alloys for $x = 0.75$ and $x = 1$. The different variations of P with the concentration x in the alloys can be explained from their electronic structures as seen in Fig. 5. In these alloys, it is a benefit that the P is sensitive to the structure type.

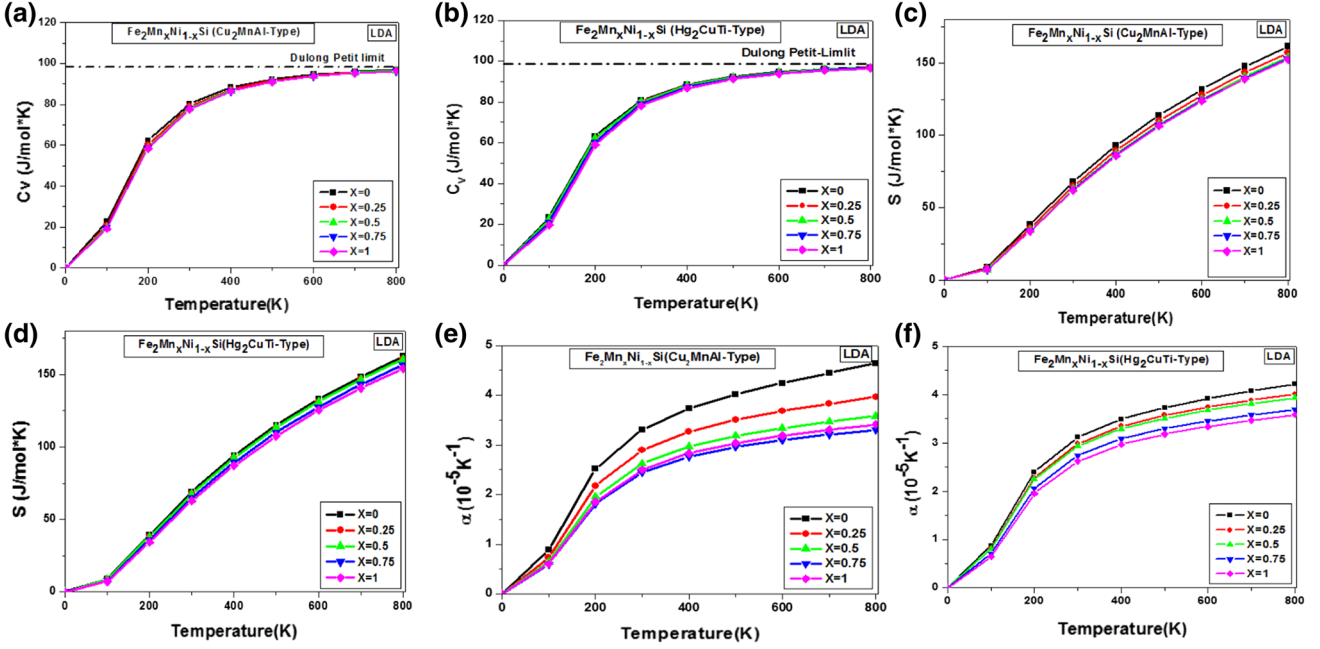


Fig. 8. Dependence of the heat capacities C_v (a, b), the entropy (c, d) and the volume expansion coefficient on temperature (e, f) of the $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) alloys at different concentrations.

Thermal Properties

We have employed the calculated energy data of $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) obtained from LSDA to investigate the dependence of the thermal properties on composition x . Using the quasi-harmonic Debye model, we have calculated and presented the variation of the unit cell volumes V for x varying from 0 to 1 and temperatures T from 0 to 800 K in Fig. 7a and b. We can observe that, at a given x value, V changes slightly with increasing temperature when T is less than 200 K. Once T is greater than 200 K, the volume increases approximately linearly. At a given temperature, the volume decreases from $x = 0$ to $x = 1$ in CuHg_2Ti -type, on the other side it decreases from 1 to 0.75 in the Cu_2MnAl -type.

In Fig. 7c and d, we show the variation of the bulk modulus of $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) as a function of temperature over a very wide range of temperatures T from 0 to 800 K. It is practically constant until 100 K, while with increasing temperature it decreases linearly in both phases Cu_2MnAl and CuHg_2Ti -structure. The bulk modulus of $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) drops by 18% (14.5%) and 10% (11%), for $x = 0$ and $x = 1$, respectively, from 0 to 800 K in Cu_2MnAl -Type (Hg_2CuTi -Type). As it is seen, the bulk modulus increases with increasing x at a constant temperature. The bulk modulus calculated here is in the range of 240–280 GPa for Cu_2MnAl and 230–270 GPa for CuHg_2Ti structure at 0 K and 0 GPa. These results are in excellent agreement with those obtained with the LAPW-LSDA method. It is clearly seen that with the temperature increase the bulk modulus decreases,

which shows that the compressibility increases with the increasing temperature. The regular spacing of the curves observed in Fig. 7c shows that the relationship between the bulk modulus and the concentration x is nearly linear at various temperatures ranging from 0 to 800 K. This is confirmed by our results presented in Fig. 3c.

The Debye temperature Θ_D is the temperature of a crystal's highest normal mode of vibration, and it correlates the elastic properties with the thermodynamic properties such as phonons, thermal expansion, thermal conductivity, specific heat, and lattice enthalpy. Above the Debye temperature, the quantum effects can be neglected; however, below the Debye temperature, the quantum mechanical effects are very important in understanding the thermodynamic properties. It is shown that when the x value stays constant, the Debye temperature Θ_D decreases within the applied temperatures in both type structures, Cu_2MnAl and CuHg_2Ti , but their behavior is different. The interatomic binding forces can be represented by the value of Debye temperature, which expresses the hardness of material; generally, higher hardness⁶¹ means that the material shows a higher Debye temperature. Accordingly, $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) belongs to this group of materials.

One can see that at low concentration in the Cu_2MnAl -type and at high concentration, the Debye temperature Θ_D decreases slowly when the temperature changes from 0 to 800 K. Meanwhile, at a fixed temperature, it increases with concentration. As a conclusion, we can say that the influence of temperature on the Debye temperature Θ_D is as

Table V. Thermal parameters at 0 and 300 K: thermal expansion coefficient α ; vibrational contribution to the volume and pressure constant heat capacities (C_v and C_p in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$); isothermal bulk moduli (B , in GPa); Debye temperature (Θ_D); and entropy S ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) of $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($X = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) in Cu_2MnAl -type and Hg_2CuTi -type

This work		T	α	C_v	C_p	B	Θ_D	S
Compound								
$\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$								
Cu_2MnAl -Type	$X = 0$	0	0	0	0	247.78	647.85	0
		300	3.31	80.27	82.21	237.50	640.5	67.88
	$X = 0.25$	0	0	0	0	264.95	672.1	0
		300	2.89	78.96	80.55	256.20	665.46	64.83
	$X = 0.5$	0	0	0	0	277.65	690.88	0
		300	2.62	77.97	79.35	269.76	684.13	62.66
	$X = 0.75$	0	0	0	0	278.60	694.26	0
		300	2.44	77.71	78.93	271.53	688.99	62.11
	$X = 1$	0	0	0	0	279.20	696.75	0
		300	2.50	77.58	78.86	271.50	691.41	61.84
Hg_2CuTi -Type	$X = 0$	0	0	0	0	237.79	638.09	0
		300	3.11	80.74	82.44	229.70	631.46	69.02
	$X = 0.25$	0	0	0	0	244.31	648.47	0
		300	2.98	80.19	81.80	236.41	641.95	67.69
	$X = 0.5$	0	0	0	0	242.97	648.08	0
		300	2.94	80.20	81.75	235.44	641.8	67.71
	$X = 0.75$	0	0	0	0	260.54	671.89	0
		300	2.73	78.94	80.37	252.98	665.89	64.78
	$X = 1$	0	0	0	0	272.83	688.42	0
		300	2.62	78.05	79.41	264.90	682.66	62.83

important as that of concentration on Θ_D . Heat capacity is a measure of thermal excitation of available energy levels. It can be used to analyze the various vibrational modes and to determine the Debye temperature of solids. From Fig. 8a, the heat capacity $C_v(T)$, as a function of temperature, is close to a constant at high temperature, which is the so-called Dulong-Petit limit and increases sharply within 500 K. It is interesting to note from the figure that there is a small effect of the concentration and the type of structure on C_v . At low temperatures, C_v decreases, becoming zero at $T = 0$. Heat capacities have a temperature dependence of the form $\alpha T^3 + \gamma T$,⁶⁶ where the T^3 term arises from lattice vibrations, and the linear term from conduction electrons. Furthermore, it can be seen that the entropy increases with increasing temperature in the other hand, no effect of x on the entropy. Like the heat capacity C_v at constant volume, the high temperature dependence of entropy S is insensitive to the concentration, as presented in Fig. 8a, b, c, and d.

The coefficient of thermal expansion describes how the size of an object changes with a change in temperature. Specifically, it measures the fractional change in size per degree change in temperature at a constant pressure. Several types of coefficients have been developed: volumetric, area, and linear. The choice of coefficient depends on the particular application, and dimensions are considered important. In order to study the effect of temperature and

concentration on the thermal expansion coefficient of $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) in both type structures, calculations of the thermal expansivity (volume expansion) α are carried out with the Debye model. The major contribution to thermal expansion comes from the lattice vibrations. In equilibrium, the atoms in a crystal vibrate about their mean positions. As the temperature is raised, increasing thermal energy is injected into the crystal and the atoms vibrate with greater and greater amplitude. Also, the mean distance of separation between the atoms increases with the increase in temperature, which gives rise to the thermal expansion. Theoretically to understand this situation one can take a potential which is a function of atomic positions. If one takes the harmonic potential model where the positional dependence of the potential is quadratic in the atomic displacement, there will be no lattice expansion because of symmetrical displacements of the atoms about their equilibrium positions. Thus, vibrational thermal expansion can be obtained only from the anharmonic lattice potential models.

Figure 8e and f presents the dependence of the thermal expansion coefficient α of $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) on temperature and concentration. After a sharp increase, up to 400 K, α becomes linear in the temperature range of 400–800 K. Furthermore, it is seen that it decreases as the concentration increases. The temperature effect becomes less important indicating that an harmonic effect is important at low concentrations and high

temperatures for our materials. The predicted thermal properties for $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) in both type structures at 0 K and 300 K are contained in Table V.

CONCLUSIONS

Calculations of the electronic structure, magnetic and thermodynamic properties of $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) Heusler alloys were carried out. The exchange–correlation functional was taken using LSDA, GGA and LSDA + U. The effects of substitution of Mn atoms for Ni atoms on the half-metallicity and the stability of $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ are investigated for the whole composition range. We have also investigated the effect of on-site correlation at the transition metal sites on the half-metallicity and the stability of $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ alloys in both structure types, Hg_2CuTi and Cu_2MnAl . It is found that $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ when Mn and Ni prefer the B site, Mn-rich Heusler compounds, Cu_2MnAl structure is energetically favorable, while for smaller concentrations x , the Hg_2CuTi -type is stabilized. The band structure calculations predicted metallic behavior for $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ in Hg_2CuTi -type and half-metallic behavior for x greater than 0.5 in Cu_2MnAl -type. The calculated energy gap is larger for the LSDA + U compared with the GGA method. The half-metallicity tends to appear easily as the total number of the valence electrons decreases. Among the interesting aspects of the electronic structure of the materials are the contributions from B atoms to the total magnetic moment in both structures type for all concentration. The magnetic moment increases with increasing the concentration x when $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ alloys crystallize in Hg_2CuTi -type. We have shown that for larger lattice constants the CuHg_2Ti -type is more stable and for smaller the Cu_2AlMn -type. The dependence of the bulk modulus, Debye temperature, heat capacity C_v and entropy of $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$) in both type of structures, on concentration and temperature are obtained and discussed.

REFERENCES

1. S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. Von Molnar, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, and D.E. Treger, *Science* 294, 1488 (2001).
2. X. Wu, J. Han, Y. Feng, G. Li, C. Wang, G. Dingb, and G. Gao, *RSC Adv.* 7, 44499 (2017).
3. X. Li, X. Wu, and J. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 136, 11065 (2014).
4. S. Zhu, C.T. Yip, S. Peng, K. Wu, K.L. Yao, C.L. Mak, and C. Lam, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2018). <https://doi.org/10.1039/C7CP08635K>.
5. B. Xu, M. Zhang, and H. Yan, *Phys. Status Solidi B* 248, 2870 (2011).
6. N. Kima, R. Kimb, and J. Yuc, *J. Magn. Magn. Mater.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.03.034>.
7. I. Galanakis, P.H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* 66, 174429 (2002).
8. S. Picozzi, A. Continenza, and A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* 66, 094421 (2002).
9. G.H. Fecher, H.C. Kandpal, S. Wurmehl, and C. Felser, *J. Appl. Phys.* 99, 08J106 (2006).
10. I. Galanakis and E. Şaşıoğlu, *Appl. Phys. Lett.* 99, 052509 (2011).
11. R.A. De Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, and K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024 (1983).
12. Y. Sakuraba, M. Hattori, M. Oogane, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma, T. Miyazaki, and H. Kubota, *Appl. Phys. Lett.* 88, 192508 (2006).
13. Y. Du, G.Z. Xu, E.K. Liu, G.J. Li, H.G. Zhang, S.Y. Yu, W.H. Wang, and G.H. Wu, *J. Magn. Magn. Mater.* 335, 101 (2013).
14. T.M. Nakatani, A. Rajanikanth, Z. Gercsi, Y.K. Takahashi, K. Inomata, and K. Hono, *J. Appl. Phys.* 102, 033916 (2007).
15. R. Shan, H. Sukegawa, W.H. Wang, M. Kodzuka, T. Furubayashi, T. Ohkubo, S. Mitani, K. Inomata, and K. Hono, *Phys. Rev. Lett.* 102, 246601 (2009).
16. W.H. Wang, M. Przybylski, W. Kuch, L.I. Chelaru, J. Wang, Y.F. Lu, J. Barthel, H.L. Meyerheim, and J. Kirschner, *Phys. Rev. B* 71, 144416 (2005).
17. S. Fujii, S. Sugimura, S. Ishida, and S. Asano, *J. Phys. Condens. Matter* 2, 8583 (1990).
18. P.J. Brown, K.-U. Neumann, P.J. Webster, and K.R.A. Ziebeck, *J. Phys. Condens. Matter* 12, 1827 (2000).
19. M.P. Raphael, B. Ravel, Q. Huang, M.A. Willard, S.F. Cheng, B.N. Das, R.M. Stroud, K.M. Bussmann, J.H. Claassen, and V.G. Harris, *Phys. Rev. B* 66, 104429 (2002).
20. U. Geiersbach, A. Bergmann, and K. Westerholt, *J. Magn. Mater.* 240, 546 (2002).
21. S. Kämmerer, S. Heitmann, D. Meyners, D. Sudfeld, A. Thomas, A. Hütten, and G. Reiss, *J. Appl. Phys.* 93, 7945 (2003).
22. L.J. Singh, Z.H. Barber, Y. Miyoshi, Y. Bugoslavsky, W.R. Branford, and L.F. Cohen, *Appl. Phys. Lett.* 84, 2367 (2004).
23. W.H. Wang, M. Przybylska, W. Kuch, L.I. Chelaru, J. Wang, Y.F. Lu, J. Barthel, and J. Kirschner, *J. Magn. Mater.* 286, 336 (2005).
24. V.K. Lazarov, K. Yoshida, J. Sato, P.J. Hasnip, M. Oogane, A. Hirohata, and Y. Ando, *Appl. Phys. Lett.* 98, 242508 (2011).
25. N. Tezuka, N. Ikeda, F. Mitsushashi, and S. Sugimoto, *Appl. Phys. Lett.* 94, 162504 (2009).
26. T. Ambrose, J.J. Krebs, and G.A. Prinz, *Appl. Phys. Lett.* 76, 3280 (2000).
27. T. Block, C. Felser, G. Jakob, J. Ensling, B. Mühling, P. Gütlich, and R.J. Cava, *J. Solid State Chem.* 176, 646 (2003).
28. S. Ishida, S. Mizutani, S. Fujii, and S. Asano, *Mater. Trans.* 47, 464 (2006).
29. S. Fujii, S. Ishida, and S. Asano, *J. Phys. Soc. Jpn.* 64, 185 (1995).
30. K.A.R. Ziebeck and P.J. Webster, *Philos. Mag.* 34, 973 (1976).
31. M. Kawakami, *Physica B* 186, 1037 (1993).
32. S. Fujii, S. Ishida, and S. Asano, *J. Phys. Soc. Jpn.* 63, 1881 (1994).
33. B. Hamad and Q.M. Hu, *Phys. Status Solidi B* 248, 2893 (2011).
34. B. Balke, G.H. Fecher, and C. Felser, *Appl. Phys. Lett.* 90, 242503 (2007).
35. T. Kubota, S. Tsunegi, M. Oogane, S. Mizukami, T. Miyazaki, H. Naganuma, and Y. Ando, *Appl. Phys. Lett.* 94, 122504 (2009).
36. S. Ishida, D. Nagatomo, S. Fujiiand, and S. Asano, *Mater. Trans.* 49, 114 (2008).
37. A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 182, 2232 (2011).
38. A. Otero-de-la-Roza and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 182, 1708 (2011).
39. F.S.W. Heusler and E. Haupt, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 5, 219 (1903).
40. S. Picozzi, A. Continenza, and A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* 69, 094423 (2004).

Effect of Structure on the Electronic, Magnetic and Thermal Properties of Cubic $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ Heusler Alloys

41. K. Özdoğan and I. Galanakis, *J. Magn. Magn. Mater.* 321, L34 (2009).
42. T.J. Burch, T. Litrenta, and J.I. Budnick, *Phys. Rev. Lett.* 33, 421 (1974).
43. V. Niculescu, K. Raj, T.J. Burch, and J.I. Budnick, *Phys. Rev. B* 13, 3167 (1976).
44. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2 K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat, Wien, Austria. ISBN 3-9501031-1-1-2 (2001).
45. J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
46. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
47. H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, and G. Schönhense, *Phys. Rev. B* 73, 094422 (2006).
48. D.P. Rai, A. Shankar, J. Sandeep, L.R. Singh, M. Jamal, S.J. Hashemifar, M.P. Ghimire, and R.K. Thapa, *Armen. J. Phys.* 5, 105 (2012).
49. H.C. Kandpal, G.H. Fecher, and C. Felser, *J. Phys. D Appl. Phys.* 40, 1507 (2007).
50. T. Bandyopadhyay and D.D. Sarma, *Phys. Rev. B* 39, 3517 (1989).
51. O. Jepsen and O.K. Andersen, *Solid State Commun.* 9, 1763 (1971).
52. Y.J. Zhang, W.H. Wang, H.G. Zhang, E.K. Liu, R.S. Ma, and G.H. Wu, *Physica B* 420, 86 (2013).
53. B. Ravel, M.P. Raphael, V.G. Harris, and Q. Huang, *Phys. Rev. B* 65, 184431 (2002).
54. J. Karel, F. Bernardi, C. Wang, R. Stinshoff, N.-O. Born, S. Ouardi, U. Burkhardt, G.H. Fecher, and C. Felserhys, *Chem. Chem. Phys.* 17, 31707 (2015).
55. S. Wurmehl, J.T. Kohlhepp, H.J.M. Swagten, B. Koopmans, M. Wójcik, B. Balke, C.G.F. Blum, V. Ksenofontov, G.H. Fecher, and C. Felser, *Appl. Phys. Lett.* 91, 052506 (2007).
56. F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 30, 244 (1944).
57. H. Luo, Z. Zhu, M. Li, S. Xu, H. Liu, J. Qu, Y. Li, and G. Wu, *J. Phys. D Appl. Phys.* 40, 7121 (2007).
58. M. Belkhouane, S. Amari, A. Yakoubi, A. Tadjer, S. Méçabih, G. Murtaza, S. BinOmran, and R. Khenata, *J. Magn. Magn. Mater.* 377, 211 (2015).
59. S. Plogmann, T. Schlathölder, J. Braun, M. Neumann, Y.M. Yarmoshenko, M.V. Yablonskikh, E.I. Shreder, E.Z. Kurmaev, A. Wrona, and A. Slebarski, *Phys. Rev. B* 60, 6428 (1999).
60. M. Pugaczowa-Michalska, A. Go, and L. Dobrzyński, *Phys. Status Solidi B* 242, 463 (2005).
61. D.C. Gupta and I.H. Bhat, *Mater. Chem. Phys.* 146, 303 (2014).
62. H. Mori, Y. Odahara, D. Shigyo, T. Yoshitake, and E. Miyoshi, *Thin Solid Films* 520, 4979 (2012).
63. B. Hamad, Z. Charifi, H. Baaziz, and F. Soyalp, *J. Magn. Magn. Mater.* 324, 3345 (2012).
64. Z. Charifi, B. Hamad, H. Baaziz, and F. Soyalp, *J. Magn. Magn. Mater.* 393, 139 (2015).
65. P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills, and O. Eriksson, *J. Appl. Phys.* 84, 4891 (1998).
66. P. Debye, *Ann. Phys.* 39, 789 (1912).