

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Hassiba Benbouali de Chlef

Faculté des Sciences Exactes et Informatique

Département de Physique



# THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

## DOCTORAT

Filière : Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

Par

**Hanane SAIB**

Thème :

---

### **Contribution à l'étude *ab-initio* des propriétés physiques des matériaux magnétiques**

---

**Soutenue le 12/07/2021**, devant le jury composé de :

Hafid KHALFOUN	Professeur	U.H.B-Chlef	Président
Samaha DERGAL	MCA	U.H.B-Chlef	Encadreur
Habib RACHED	Professeur	U.H.B-Chlef	Co-Encadreur
Oussama BARAKA	MCA	U.H.B-Chlef	Examineur
Ali BENTOUAF	Professeur	U. Saida	Examineur
Nabil BRAHMI	MCA	U. Tlemcen	Examineur

## Tableau des matières

Remerciements.....	i
Nomenclature .....	ii
Liste des figures.....	v
Liste des tableaux.....	vii
Introduction générale.....	1

### Chapitre I : LES ALLIAGES HALF HEUSLERS

I-1 Introduction.....	7
I-2 Propriétés structurales des alliages Half Heusler.....	7
I-3 L'origine du gap des alliages Half Heusler .....	8
I-4 Rôle des éléments sp.....	10
I-5 Le comportement Slater Pauling.....	10
I-6 Le comportement Spin gapless semiconducteur dans les alliages Half Heusler....	12
I-7 La spintronique : domaine d'application des alliages half heusler.....	14
I-7.1 Les principes de base de la spintronique.....	15
I-7.2 Les effets de la spintronique.....	16
I-7.2.1 Définition de la magnétorésistance.....	16
I-7.2.2 La magnétorésistance géante (GMR).....	17
I-7.2.3 La magnétorésistance tunnel (TMR).....	18
Références .....	20

### Chapitre II : METHODE DE CALCUL

II-1 Introduction.....	23
II-2 L'équation de Schrodinger.....	23

II-2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer.....	25
II-2.2 L'approximation de Hartree et Hartree-Fock.....	26
II-3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	27
II-3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	28
II-3.1-1 Le premier théorème de Hohenberg et Kohn .....	28
II-3.1-2 Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....	28
II-3.2 Les équations de Kohn-Sham.....	29
II-3.2-1 L'approximation de la densité local LDA.....	30
II-3.2-2 L'approximation du gradient généralisé GGA.....	31
II-3.3 Le calcul self consistance. ....	32
II-3.4 Les méthodes de calcul des différentes propriétés physique des matériaux.....	35
II-3.4-1 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	35
II-3.4-2 Le principe de la méthode des ondes planes augmentées locales (LAPW).....	37
II-3.4-3 Le principe de la méthode FP –LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves).....	39
<b>Références</b> .....	40

### **Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION**

III-1 Objectif .....	43
III-2 Détails de calculs. ....	43
III-2.1 Structure cristalline.....	43
III-2.2 Détail technique.....	44

III-3 Stabilité structurale et magnétique.....	44
III-3 L'énergie de formation.....	47
III-3 Structure de bande électronique et densité d'états.....	48
III-4 Propriétés magnétiques.....	55
III-5 Propriétés mécaniques.....	56
<b>Références</b> .....	59
<b>Conclusion générale</b> .....	60
<b>Annexe</b> .....	62
<b>Résumé</b>	

# ***Remercîment***

Je remercie en première lieu **ALLAH** le tout puissant qui m'a éclairé le bons chemin et de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la santé pour a chever ce travail.

Ce travaille a été réalisé au sein du l'laboratoire de recherche « physique théorique et physique des matériaux » sous la direction du **Mr hadj meliani**. J'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance mon directrice de thèse madame **Dergal Samiha** « Maitre conférence (A) à Université Hassiba ben Bouali Chlef» qui a choisi ce sujet précieux. Je lui exprimé ma profonde reconnaissance et mes sincères remercîments pour ses orientations et son aide tout au long de ces quatre années et j'adresse aussi mes remercîment le Co-encadreur **Mr Rached Habib** « professeur à Université Hassiba Ben bouali Chlef » pour leur aide très précieuse.

Je tiens à remercier chaleurement le président **Khalfoun hafid** « professeur à Université Hassiba Ben bouali Chlef » d'avoir accepté de lire et critiquer ma thèse et de m'avoir fait l'honneur de Jury de soutenance. Mes vifs remerciements vont également les Examineurs, **Baraka Oussama** (maitre de conférences « A » à l'université de chlef), **Brahmi Badr Eddine Nabil** (maitre de conférences « A » à l'université de Tlemcen) et **Bentouaf Ali** (professeur à l'université de Saida).

Enfin, mes plus chers remerciements sont dédiés à me parents et mon mari pour leurs encouragement, leur soutiens, leur conseil et surtout de m'avoir épaulé durant toutes ces longues années d'études.

## Nomenclature

AH : alliages Heusler

DOS : La densité d'états.

C1b : Zinc blende

$E_F$  : Niveau de Fermi

SGS : Spin gapless semiconductor.

PSGS : spin gapless semiconducteur de type parabolique.

DSGS : spin gapless semiconducteur de type Dirac

CBM : minimum de la bande de conduction.

BC : la bande de conduction.

BV : la bande de valence.

SSM : spin semi-métal

GMR : magnétorésistance géante.

TMR : la magnétorésistance tunnel.

$T_c$  : Température de Curie.

DFT : la théorie de la fonctionnelle de la densité

LDA : L'approximation de la densité locale.

GGA : L'approximation du gradient généralisé.

LSDA : l'approximation de la densité de spin locale.

APW : La méthode des ondes planes augmentées.

MT : Muffin-Tin.

LAPW : la méthode des ondes planes augmentées et linearisés.

FP - LAPW : la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total

HH :half Heusler

mBJ : modification Beck-Johnson.

$E_f$  : L'énergie de formation.

HM : half-métallique.

## Liste des figures

### Chapitre I

**Figure I-1 :** Structure cristalline du half Heusler de type MgAgAs. Dans le cas du ZrSnNi, les grands cercles pleins et vides représentent le Zr et Sn respectivement, et Ni est représenté par le petit cercle plein[8].....8

**Figure I-2 :** La densité d'états (DOS) de NiMnSb pour un calcul ferromagnétique. La valeur zéro de l'énergie correspond au niveau de Fermi  $E_f$  [9].....8

**Figure I-3 :** illustration schématique de l'origine du gap dans la bande minoritaire des alliages semi eusler et des composés semi-conducteurs. Les niveaux d'énergies pour les liaisons à basse énergie des liaisons hybrides liantes et les liaisons hybrides anti-liantes sont séparées par un gap. Sachant qu'uniquement les états liants qui sont occupés. Pour des raisons lisibles nous utilisons d1, d2 et d3 pour indiquer les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yx}$  and  $d_{zx}$  respectivement et d4, d5 pour indiquer les orbitales  $d_r^2$ ,  $d_{x^2-y^2}$ [9].....9

**Figure I-4:** Calcul des moments magnétique total pour quelques alliages half Heusler. La ligne pointillée représente la loi de Slater-Pauling, les cercles présentent les composés s'écartant de la courbe de Slater Pauling. quelques valeurs expérimentales pour les alliage proches de la courbe Slater Pauling telque [10] : NiMnSb ( $3.85 \mu_B$ ), PdMnSb ( $3.95 \mu_B$ ), PtMnSb ( $4.14 \mu_B$ ) et enfin CoTiSb non magnétique.....11

**Figure I-5 :** Structure de bande pour PSGSs[15].....13

**Figure I-6 :** La structure de bande typique et densité d'états  $n(E)$  pour les bandes de spin majoritaire et minoritaire (a) spin gapless semi –conducteur (b) spin semi-métal[17].....14

**Figure I-7 :** Variation de la résistivité en fonction du champ magnétique pour des multicouches Fe/Cr[22].....17

**Figure I-8:** Principe de la TMR pour une jonction tunnel magnétique [22].....19

### Chapitre II

**Figure II-1 :** le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.....34

**Figure II-2 :** Représentation de potentiel Muffin-Tin (MT).....36

### Chapitre II

<b>Figure III-1</b> : Illustration schématique obtenue par la visualisation xcrysden implémentée dans le code wien2k pour la phase C1b de type MgAgAs.....	43
<b>Figure III-2</b> : Variation de l'énergie totale en fonction de volume dans l'état spin polarisé (sp) et Non spin polarisé (Nsp) des composés <b>A</b> : CrSbCa, <b>B</b> : CrSbSr, <b>C</b> : CrSbBa, <b>D</b> : CrSbRa.....	46
<b>Figure III.3</b> : Structure de bande électronique pour le spin up (à gauche) et spin down (à droite) du composé CrSbCa calculées par l'approximation GGA.....	49
<b>Figure III-4</b> : Structure de bande électronique pour le spin up (à gauche) et spin down(à droite) du composé CrSbSr calculées par l'approximation .....	49
<b>Figure III-5</b> : Structure de bande électronique pour le spin up (à gauche) et spin down (à droite) du composé CrSbBa calculées par l'approximation GGA .....	50
<b>Figure III-6</b> : Structure de bande électronique pour le spin up (à gauche) et spin down (à droite) du composé CrSbRa calculées par l'approximation GGA.....	50
<b>Figure III-7</b> : Densité d'état totale et partielle pour l'état spin polarisé des composés <b>A</b> : CrSbCa, <b>B</b> : CrSbSr, <b>C</b> : CrSbBa, <b>D</b> : CrSbRa, Le niveau de fermi est mis à zéro (ligne pointillée vertical).....	55

## Liste des tableaux

### Chapitre III

<b>Tableau III-1</b> : Calcul du paramètre cristallin ( $a$ ), l'énergie de formation, le module de compressibilité ( $B$ ), sa dérivé ( $B'$ ) par rapport à la pression et l'énergie totale ( $E_{tot}$ ) des composés CrSbZ ( $Z= Ca, Sr, Ba$ et Ra).....	47
<b>Tableau III-2</b> : Calcul de l'énergie de gap ( $E_g$ ), gap half-métallique ( $G_{HM}$ ) et le comportement des composés $d^0$ -d HH CrSbZ ( $Z= Ca, Sr, Ba$ et Ra).....	52
<b>Tableau III-3</b> : Calcul du moment magnétique total, partiel et interstitiel des composés $d^0$ -d HH CrSbZ ( $Z= Ca, Sr, Ba$ et Ra) par l'approximation GGA.....	55
<b>Tableau III-4</b> : Calcul des constants élastiques $c_{ij}$ ( $GPa$ ), le module de compression $B(GPa)$ , le module de cisaillement $G(GPa)$ , le module de Young $Y(GPa)$ , le coefficient de poisson $\nu$ , le facteur anisotrope $A$ et le rapport $B/G$ des composés $d^0$ -d HH CrSbZ ( $Z= Ca, Sr, Ba$ et Ra) en utilisant l'approximation GGA.....	58

# INTRODUCTION GENERALE

L'une des directions de la physique moderne du phénomène magnétique et de l'état condensé est de détecter et d'étudier des propriétés physiques des nouveaux matériaux pour la spintronique [1,2]. Ces matériaux comprennent les ferromagnétiques demi métalliques (HMF) [3] et les semiconducteurs spin gapless (SGS) [4,5]. Dans le quel un degré élevé de la polarisation du spin des porteurs de charge peut être réalisé et une température de curie élevée [6]. Actuellement, nous connaissons beaucoup d'alliages Heuslers ayant une structure électronique HMF et SGS ainsi que de bonnes propriétés thermoélectriques [1], par conséquent, des recherches intensives sur les alliages Heuslers ont été effectuées depuis ces dernières années car ils peuvent être utilisés dans les dispositifs thermoélectriques et spintroniques. En suivant les travaux de de Groot et al [7], qui a été prédit la propriété du HM dans l'alliage semi Heusler (HH) MnNiSb, plusieurs travaux théoriques ont été consacrés à la recherche d'autres matériaux HMF de la famille Heusler [8], les oxides des métaux de transition (TM) [9,10], les pnictides ou chalcogénures des métaux de transition dans la phase zinc blende [11-13], et les HMF a base des électrons sp sans métaux de transitions [14,15].

Plus récemment, SGS est introduit comme une autre classe de matériaux HM caractérisé par une bande interdite ouverte semi-conductrice pour une direction de spin et un gap semi-métallique pour l'autre [16]. Cette classe est donc une sous classe importante d'isolateurs à gap zéro, ou semi-conducteurs gapless. Dans les matériaux à gap zéro, il n'y a pas une énergie de seuil pour déplacer les électrons des états occupés aux états vides [17]. Par conséquent, ces matériaux présentent des propriétés uniques, car leur structure électronique est extrêmement sensible aux influences extérieures [17]. Dans les SGS non seulement les électrons excités mais aussi la polarisation de spin peut être remarquée à 100% dans les trous. Cela se traduit par des propriétés de transport uniques: La coexistence d'une haute résistance et d'une température de curie élevée.

Dans ces dernières années certains composés  $d^0$ -d half Heusler ( $d^0$ -d HH) ont montrés des propriétés importantes dans le domaine du spintronique [18]. Ils sont formés par des métaux de transition TM (3d) et des alcalins  $d^0$  ou des métaux alcalin-terreux. Ils sont définis par une configuration électronique  $ns(n-1)d^0$  [19], tel que les atomes  $d^0$  et les atomes des métaux de transition (TM) sont des premiers proches voisins et les atomes sp sont des seconds proches voisins, séparé par l'atome du métal de transition (TM) [19]. Leur maille élémentaire est occupée par les position de Wyckoff :  $TM=(0, 0, 0)$ ,  $sp=(1/4, 1/4, 1/4)$  et  $(n-1)d^0=(1/2, 1/2, 1/2)$ . Comme exemple le composé  $d^0$ -d half Heusler VSbSr [19], le calcul de la structure de bande électronique a montré que la génération de la métastabilité et du magnétisme dans cette

famille d'alliage Heusler est due à la formation d'une liaison d-d entre l'atome  $d^0$  et l'atome du métal de transition, car les orbitales vides  $(n-1)d$  du  $d^0$  réduisent la distance de la coque convexe et par la suite ça coûte une petite quantité d'énergie, qui rend ces composés plus attractifs pour les applications thermoélectriques et spintroniques [19], cette dernière repose sur l'exploitation d'une propriété supplémentaire de l'électron qui est son moment magnétique (ou "spin"), le phénomène de courant polarisé en spin pour le stockage d'information, cette technologie possède des applications qui touchent : les capteurs magnétiques à base de « vannes de spin » [20] et la Mesure de courant électrique , déjà au cœur de l'enregistrement magnétique classique et qui devraient trouver des applications dans les microsystèmes (automobile par exemple dans les capteurs de position, médical pour l'imagerie médicale) et la santé (bio puce) aussi dans le domaine informatique [21].

Pour cet objectif, il est intéressant d'étudier et de comprendre le comportement des propriétés électroniques et magnétiques des nouveaux alliages Heuslers  $d^0$ -d HH CrSbZ (Z=Ca, Sr, Ba, Ra). A notre connaissance ; il n'y a pas de travaux théoriques ou expérimentaux pour ces composés. Par conséquent nous nous sommes inspirés du calcul de Dahghan et Davatolhagh [19]. Le choix de ce composé est justifié par le fait que V et Cr sont sur la même ligne dans le tableau périodique des éléments. pour mieux comprendre les propriétés de ces nouveaux alliages  $d^0$ -d HH CrSbZ (Z=Ca, Sr, Ba,Ra) nous utilisons une méthode ab initio basée sur l'approximation du potentiel total «tout électron», est actuellement une des meilleures approches pour traiter un système fortement corrélé, c'est la FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2k en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGAI'approximation SIC-PBE-sol (PBE-sol est une version de l'approximation du gradient généralisé (GGA) et elle est construite d'être plus précise pour les solides [22].

Pour traiter au mieux cette question, le présent manuscrit est articulé autour de trois parties principales :

**Le premier chapitre** donne un aperçu général sur les alliages half Heusler, en mettant l'accent sur le comportement des propriétés physiques de ces alliages ainsi que leurs domaines d'application.

**Le deuxième chapitre** vise à expliquer le schéma théorique et le principe des techniques de calcul que nous avons utilisé au cours de cette thèse. Il est principalement consacré aux fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), qui est le principal instrument de la présente étude, et l'implémentation numérique de celle-ci dans le code

Wien2k. Une attention particulière est accordée à l'étude des propriétés structurales électroniques, magnétiques et mécaniques.

**Le troisième chapitre** regroupe les résultats de nos investigations obtenues par utilisation conjointe de la DFT, notre enquête se concentrera principalement sur les propriétés structurelles, électroniques, magnétiques et mécaniques des nouveaux alliages heuslers d0-d HH CrSbZ (Z=Ca, Sr, Ba et Ra). Finalement, en conclusion, le bilan de notre étude sera tiré, et les perspectives seront présentées.

### Références:

- [1]: T. Graf, C. Felser, and S. S. P. Parkin, "Simple rules for the understanding of Heusler compounds," *Prog. Solid State Chem.* **39**, 1–50 (2011).
- [2]: K. Inomata, N. Ikeda, N. Tezuka, R. Goto, S. Sugimoto, M. Wojcik, and E. Jedryka, "Highly spinpolarized materials and devices for spintronics," *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9**, 014101 (2008).
- [3]: V. Y. Irkhin and M. I. Katsnelson, "Half-metallic ferromagnets," *Phys.–Usp* **37**, 659–676 (1994).
- [4]: X. L. Wang, "Proposal for a new class of materials: Spin gapless semiconductors," *Phys. Rev. Lett.* **100**, 156404 (2008).
- [5]: M. Jourdan, J. Minar, J. Braun, A. Kronenberg, S. Chadov, B. Balke, A. Gloskovskii, M. Kolbe, H. J. Elmers, G. Schonhense, H. Ebert, C. Felser, and M. Klaui, "Direct observation of half-metallicity in the Heusler compound Co<sub>2</sub>MnSi," *Nature Commun.* **5**, 3974 (2014).
- [6]: Siham Ouardi, Gerhard H. Fecher and Claudia Felser, *FRL*, 110, 100401 (2013)
- [7]: R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983).
- [8]: I. Galanakis and P. H. Dederichs (Eds.), *Half-metallic alloys: fundamentals and applications*, Lecture notes in Physics, vol. 676 (Springer, Berlin, 2005).
- [9]: K. Schwartz, *J. Phys. F: Met. Phys.* **16**, L211 (1986).
- [10]: Y. Ji et al., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5585 (2001).
- [11]: W. H. Xie, Y. Q. Xu, B. G. Liu, and D. G. Pettifor, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 037204 (2003).
- [12]: I. Galanakis and P. Mavropoulos, *Phys. Rev. B* **67**, 104417 (2003).

- [13]: Y. Liu, S. K. Bose, and J. Kudrnovsky, Phys. Rev. B 82, 094435 (2010).
- [14]: M. Geshi, K. Kusakabe, H. Tsukamoto, and N. Suzuki, arXiv:cond-mat/0402641 (2004);  
K. Kusakabe, M. Geshi, H. Tsukamoto, and N. Suzuki, J. Phys.: Condens. Matter 16, S5639 (2004).
- [15]: M. Sieberer, J. Redinger, S. Khmelevskiy, and P. Mohn, Phys. Rev. B 73 024404 (2006).
- [16] : X. Wang, Z. Cheng, J. Wang, X. L. Wang, and G. Liu, J. Mater. Chem. C 4, 7176 (2016).
- [17]: H. Ishizuka and Y. Motome, Phys. Rev. Lett. 109, 237207 (2012).
- [18] : X. L. Wang, Natl. Sci. Rev. 0, 1 (2016).
- [19]: A. Dehghan and S. Davatolhagh, J. Alloys Compd.9, 052 (2018).
- [20]: G Binasch, P Grünberg, F Saurenbach, W Zinn - Physical Rev. B 39, 4828(R) (1989)
- [21]: Journées Thématiques « Capteurs Magnétiques & Électromagnétiques (EM) et Applications »GDR Ondes CNRS 2451, GT3-Capteurs, Inversion & Imagerie.
- [22]: Burke, K., Phys. Rev. Lett. 100, 136406 (2008).

# **Chapitre I :**

## **LES ALLIAGES HALF HEUSLER**

## I-1 Introduction

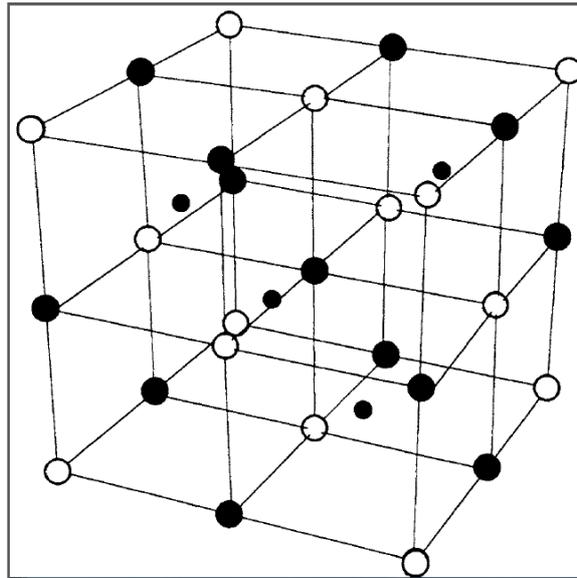
Les alliages Heusler ferromagnétiques demi-métalliques (half métallique) sont des semi-conducteurs selon une orientation du spin, alors qu'ils sont métalliques pour l'orientation opposée du spin. Ces composés montrent une complète polarisation de spin pour les électrons de conduction, ce qui les rend matériaux plus adaptés pour les applications technologiques en spintronique. Les alliages half Heusler ont continuellement attiré l'intérêt en raison de leurs températures de Curie élevées [1], Actuellement, ils sont utilisés dans les jonctions tunnel magnétiques [2].

Les matériaux qui ont le comportement demi métallique et qui ont la caractéristique de 100% de la polarisation du spin au niveau de Fermi sont considérés comme des matériaux idéal pour la spintronique [3]. ]En regardant les travaux de recherche de Groot et al, qui a été prédit en premier temps la propriété demi-métallique dans l'alliage half Heusler NiMnSb, plusieurs travaux de recherche ont été fait pour la découverte de cette propriété dans les systèmes d'alliage half Heusler à base des métaux de transition [3].

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

## I-2 Propriétés structurales des alliages half Heusler.

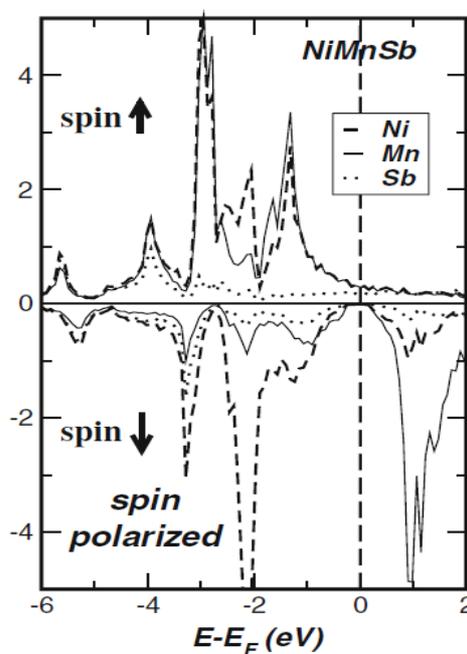
Généralement la formule générale des alliages HH est de la forme XYZ, telque X et Y sont des métaux et Z est un *sp* métalloïde ou métal. leurs structure cristalline est de type MgAgAs (C1 b, groupe d'espace F-43m, N°216), intéressante en particulier en tant que point de vue théorique et technologique [4, 5,6 ,7], plus précisément notant que X, Y et Z occupent les positions atomiques 4a (0, 0, 0), 4b (1/2,1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4) respectivement [8]. La figure I-1 montre l'arrangement atomique du composé half Heusler ZrNiSn dans la structure de type MgAgAs, Zr et Sn sont représentés par des larges cercles pleins et vides respectivement, et Ni est représenté par un petit cercle plein.



**Figure I-1:** Structure cristalline du half heusler de type MgAgAs. Dans le cas du ZrNiSn, les grands cercles pleins et vides representent le Zr et Sn respectivement, et Ni est représenté par le petit cercle plein.[8]

### I-3 L'origine du gap des alliages half Heusler

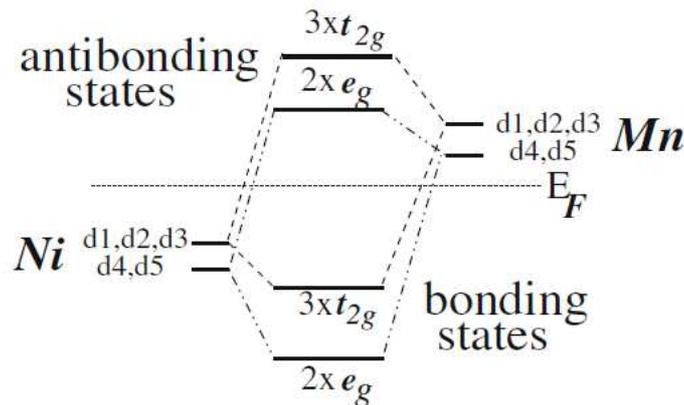
La figure I-2 représente la densité d'état de l'alliage half heusler ferromagnétique NiMnSb.



**Fig. I-2 :** La densité d'états (DOS) de NiMnSb pour un calcul ferromagnétique. La valeur zéro de l'énergie correspond au niveau de Fermi  $E_f$  [9].

D'après la figure I-2, on observe que la DOS près du gap est dominée par les états  $d$ , dans la bande de valence par des liaisons hybrides liantes avec une large contribution du Ni, et par des liaisons hybrides anti liantes dans la bande de conduction avec une large contribution du Mn.

Nous discutons l'exemple de NiMnSb ( $N_V = 22$ ), qui est illustré dans le schéma d'hybridation représenté dans la figure 1-3.



**Fig. I-3** : illustration schématique de l'origine du gap dans la bande minoritaire des alliages half-Heusler et des composés semi-conducteurs. Les niveaux d'énergie pour les liaisons à basse énergie des liaisons hybrides liantes et les liaisons hybrides anti-liantes sont séparées par un gap. Sachant qu'uniquement les états liants qui sont occupés. Pour des raisons lisibles nous utilisons  $d1, d2, d3$  pour indiquer les orbitales  $d_{xy}, d_{yx}$  and  $d_{zx}$  respectivement et  $d4, d5$  pour indiquer les orbitales  $d_r^2, d_x^2 - y^2$  [9]

Le couplage des orbitales hybrides  $[\text{NiSb}]^{-3}$  avec l'atome  $\text{Mn}^{+3}$  conduit à la formation de deux ensembles d'orbitales anti-liantes. Les orbitales de liaison doublement occupées sont remplies avec 18 électrons de valence. Les quatre électrons de valence restants sont situés dans les orbitales hybrides anti-liantes, mais maintenant il est énergétiquement favorable d'occuper une seule de ces orbitales, donnant lieu à un moment magnétique de valeur  $4 \mu_B$  [9]. Ce modèle est également confirmé par des calculs théoriques qui montrent que la bande de valence a un caractère du Ni pour les deux directions de spin, mais seulement les états majoritaires  $d$  de Mn sont observés, alors que la bande de conduction contient également des états minoritaires de Mn [9]. Cela justifie l'occupation unique des orbitaux hybrides proches du niveau de Fermi dans la figure I-3.

Par conséquent l'origine du gap est due à la forte hybridation entre les états  $d$  des états de valence supérieurs et inférieurs des atomes des métaux de transitions. Notant que dans la structure  $C1b$  les deux sous réseaux Ni et Mn forment une structure zinc blende, qui est très importantes de la formation du gap. Le gap dans les composés half métalliques de structure  $C1b$  est normalement gap indirect avec le maximum de la bande de valence est au point gamma ( $\Gamma$ ) et le minimum de la bande de conduction au point X.

#### 1-4 Rôle des éléments sp

Bien que les éléments sp ne soient pas responsables de l'existence de gap minoritaire, ils sont néanmoins très importants pour les propriétés physiques des alliages Heusler et la stabilité structurale de la structure  $C1b$ . Alors qu'un atome Sb a 5 électrons de valence ( $5s^2, 5p^3$ ), dans le composé NiMnSb chaque atome Sb introduit une bande s profonde à environ -12 eV, et trois bandes p sous le centre des bandes d. Ces bandes accueillent un total de 8 électrons par maille élémentaire, de sorte que formellement Sb agit comme un ion  $Sb^{3-}$  chargé triple. De manière analogue, un atome Te se comporte dans ces composés comme un ion  $Te^{2-}$  et un atome Sn comme un ion  $Sn^{4-}$  [9].

Cela ne signifie pas qu'il existe localement un transfert de charge aussi important. En fait, les états s et p s'hybrident fortement avec les états d du métal de transition et la charge dans ces bandes est délocalisée.

Par conséquent, les éléments sp sont décisifs pour la stabilité des composés  $C1b$ . Une discussion approfondie de la liaison dans ces composés a été récemment publiée par Nanda et Dasgupta [10] en utilisant la méthode de la population hamiltonienne des orbitales cristallines (COHP). Pour le semi-conducteur FeVSb, ils constatent que si la plus grande contribution à la liaison provient de l'hybridation d-V- d-Fe, des contributions de taille similaire proviennent également de l'hybridation d Fe – p Sb et d V –p Sb. Des résultats similaires sont également valables pour les semi-conducteurs comme CoTiSb et NiTiSn et en particulier pour le demi-métal NiMnSb. Comme la bande majoritaire d est complètement remplie, la majeure partie de la liaison provient de la bande minoritaire, de sorte que des arguments similaires à ceux des semi-conducteurs s'appliquent [9].

**I-5 Le comportement Slater Pauling**

Les alliages half Heusler sont caractérisés par la loi de Slater Pauling comme suit :

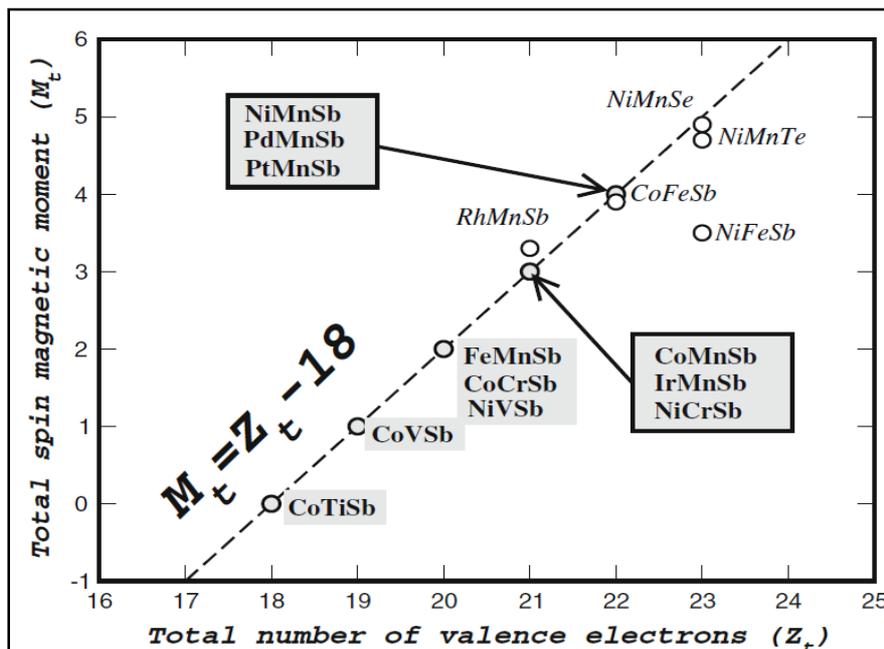
$$M_t = Z_t - 18 \tag{I-1}$$

Avec  $Z_t$  est le nombre total des électrons de valence. En résumé le nombre total des électrons de valence  $Z_t$  est la somme du nombre des électrons de spin up et spin down. Alors que le moment total  $M_t$  est donné par la différence:

$$Z_t = N\uparrow + N\downarrow \tag{I-2}$$

$$M_t = Z_t - 2N\downarrow \tag{I-3}$$

Cependant les 9 bandes des électrons de spin minoritaires sont complètement occupées, on obtient la simple (loi de 18) pour la demi métallicité des alliages Heusler de type C1b (half Heusler)  $M_t = Z_t - 18$



**Fig. I-4:** Calcul des moments magnétique total pour quelques alliages half Heusler. La ligne pointillée représente la loi de Slater-Pauling, les cercles présentent les composés s'écartant de la courbe de Slater Pauling. quelques valeurs expérimentales pour les alliage proches de la courbe Slater Pauling telque [10] : NiMnSb ( $3.85 \mu_B$ ), PdMnSb ( $3.95 \mu_B$ ), PtMnSb ( $4.14 \mu_B$ ) et enfin CoTiSb non magnétique.

La figure I-4 montre le traçage du moment magnétique total des alliages half Heusler en fonction du nombre total des électrons de valence. La ligne droite représente la loi

$$M_t = Z_t - 18.$$

Le moment magnétique total est une quantité entière, qui correspond aux valeurs 0, 1, 2, 3, 4 et 5 si  $Z_t \geq 18$ . La valeur 0 correspond à la phase semi-conductrice et la valeur 5 est le moment maximale lorsque tous les états d des électrons de spin majoritaires sont remplis. I. Galanakis a varié la valence de l'état de le plus inférieur de l'atome du métal de transition, ainsi il a substitué V, Cr et Fe au Mn dans les composés NiMnSb et CoMnSb en utilisant le paramètre de maille expérimental. Il a constaté pour tous ces composée que le moment magnétique total du spin augmente avec précision avec la charge totale et ils présentent tous une demi métallicité.

Comme test, I. Galanakis et ses collaborateurs ont remplacé Fe par Mn dans CoMnSb et NiMnSb, mais les deux composés CoFeSb et NiFeSb perdent leur caractère demi-métallique. Dans le cas du composé NiFeSb, les états d majoritaire sont déjà entièrement occupés comme dans le composé NiMnSb, donc l'électron supplémentaire doit être examiné par les états d minoritaires, de sorte que le niveau de Fermi tombe sur l'état du Fe minoritaire et la demi-métallicité est disparue ; pour la demi-métallicité, un moment total de  $5\mu_B$  serait nécessaire, ce qui n'est clairement pas possible. Pour CoFeSb, la situation est plus délicate. Ce système a 22 électrons de valence et pour avoir le caractère demi-métallique, il devrait avoir un moment de spin totale de  $4\mu_B$  comme le NiMnSb. En réalité, les calculs indiquent que le niveau de Fermi est légèrement au dessus de gap et que le moment de spin total est légèrement inférieur à  $4\mu_B$ . L'atome Fe possède un moment de spin comparable dans le composé CoFeSb contrairement au comportement des atomes V, Cr et Mn. Exceptionnellement le NiFeSb, d'autres composés possibles avec 23 électrons de valence sont NiMnTe et NiMnSe. Le calcul de leurs propriétés magnétiques en utilisant le paramètre de réseau de NiMnSb à été fait par I. Galanakis et al et la figure I-4 montre que le composé NiMnSe à un moment magnétique presque  $5\mu_B$  (son moment de spin total est de  $4.86\mu_B$  et est presque un demi-métal), NiMnTe a un moment de spin légèrement plus petit, il montre un grand changement dans les bandes d des électrons de spin majoritaires par rapport aux systèmes de 22 électrons de valence comme NiMnSb ou NiMnAs, car les états anti-liante p-d, qui sont généralement au-dessus de  $E_F$ , sont décalés en dessous du niveau de Fermi, augmentant ainsi le moment total au voisinage de  $5\mu_B$ .

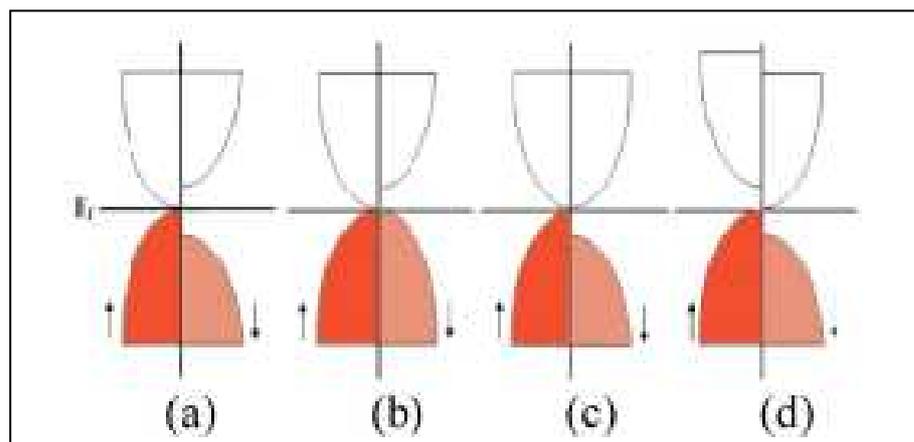
### I-6 Le comportement Spin gapless semi-conducteur dans les alliages half Heusler

Le comportement spin gapless semi-conducteur peut être divisé en deux types ; type de croisement parabolique et type de Dirac.

Les spins gapless semi-conducteurs paraboliques (PSGS) montre une bande quadratique de dispersion pour les bandes gapless tandis que les spins gapless croisés de type Dirac (DSGS) présentent une bande linéaire de dispersion au niveau de Fermi dans un canal de spin. En raison de cette dispersion unique, la quantité d'électron effectif peut être éliminée dans les DSGS. Parmi les spins gapless semi-conducteurs certains PSGS 3D tels que  $Mn_2CoAl$ ,  $CoFeMnSi$ ,  $Ti_2MnAl$  ont été caractérisés expérimentalement [11, 12, 13, 14].

Pour les PSGS, il existe quatre types de bandes (à gap zéro) illustrées sur la figure I-5.

Pour le type I, les bandes du spin up (spin majoritaire) montrent un comportement semi-métallique (gap est presque ou égale zéro), tandis que les bandes du spin-down (spin minoritaires) présentent un comportement semi-conducteur. Le deuxième type (type II), un comportement semi-métallique a été observé dans le spin -up et les bandes de spin-down sont des semi-conducteur avec le maximum de la bande de valence (VBM) coïncide avec le niveau de Fermi ( $E_F$ ). Dans le cas du type III les bandes de spin up sont similaires à celles de type II, cependant, les bandes de spin minoritaire sont semi-conductrices mais le minimum de la bande de conduction (CBM) touche le niveau de Fermi. Le quatrième type (type IV), il y a un écart (gap) entre la (BC) et la (BV) pour les deux spins majoritaires et minoritaires alors qu'il n'y a pas d'écart dans le spin up dans la bande de valence et le spin down dans la bande de conduction.

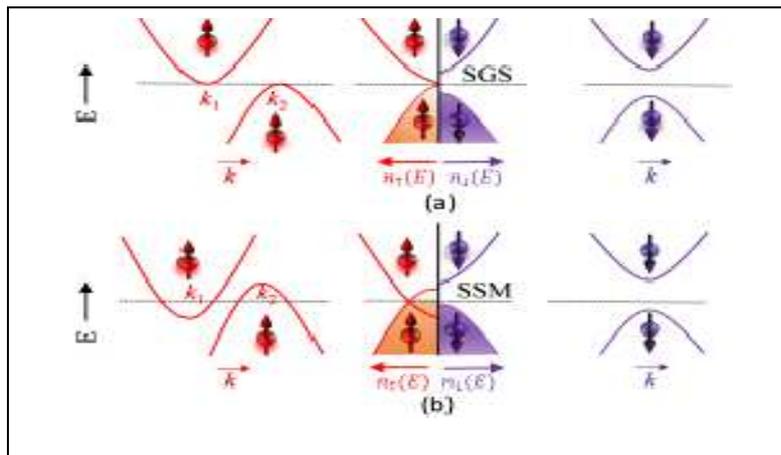


**Fig. I-5 :** Structure de bande pour PSGSs [15]

En plus des matériaux qui ont un caractère spin gapless semi conducteur, il y a aussi une nouvelle classe de matériaux intéressants appelés spin semi métal (SSM) qui devrait avoir un

fort potentiel d'application. La différence entre les spins gapless semi-conducteurs (SGSs) et les spins semi-métal (SSM), ils possèdent une densité d'états (DOS) suffisamment grande par rapport à celle des métaux dans la bande de spin majoritaire, mais présentent toujours un coefficient de température négatif de résistivité, la bande de spin majoritaire de ces matériaux ressemble à celui des semi-métaux conventionnel tandis que la bande minoritaire possède un écart limité, les SSM peuvent être distingués à l'aide de l'illustration schématique montré sur la figure 1-6.

Les figures I-6 (a) et I-6 (b) montre la DOS et la structure de bande au voisinage du niveau de Fermi  $E_F$  pour SGS et SSM respectivement. X.L.wang [16] a donné une description détaillée des matériaux SGS, le mécanisme de conduction électrique dans SSM est similaire à celle des matériaux SGS. Cependant, la différence majeure réside dans le fait que le SSM a une DOS considérable dans la bande majoritaire, alors qu'aucun état n'est dans le SSM. La DOS finie dans SSM résulte du chevauchement des bords de deux ou plusieurs bandes de valence et de conduction avec différents type de dispersion  $E_f$ .



**Fig. I-6** : La structure de bande typique et densité d'états  $n(E)$  pour les bandes de spin majoritaire et minoritaire (a) spin gapless semi –conducteur (b) spin semi-métal [17]

Les bandes plates (bandes dont l'énergie varie lentement avec  $\sim K$ ) provoquent une grande DOS à  $E_f$  dans les bandes majoritaires et possèdent une faible mobilité en raison de leur masse efficace plus lourde. D'autre part, les bandes de type parabolique et / ou les bandes linéaires contribuent très peu au DOS à  $E_f$ , dominent la conduction électrique en raison de leur forte mobilité.

## **I-7 La spintronique : domaine d'application des alliages half Heusler.**

Ces dernières années, la spintronique, ou électronique de spin, est devenue incontournable dans le domaine du stockage de l'information. Elle est née en 1988, année de la découverte de la magnétorésistance géante par les équipes d'Albert Fert en France [18] et de Peter Grunberg en Allemagne [19], 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.

Le concept général de la spintronique est de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence, d'abord suggérée par Mott en 1936, et elle a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60 [20].

### **I-7.1 Les principes de base de la spintronique**

Dans un matériau non magnétique, qu'il soit métallique, isolant ou semi-conducteur, le nombre d'électrons de spin up et de spin down est le même. Dans un matériau magnétique, par contre, le nombre d'électrons de spin up et de spin down est différent, puisque c'est justement cette différence qui donne lieu à l'apparition d'un moment magnétique macroscopique non nul. Dans les métaux magnétiques usuels (fer, cobalt, nickel et leurs alliages), les électrons responsables du magnétisme sont les mêmes que les électrons mis en jeu dans le transport électrique. L'asymétrie de spin des porteurs du courant est le premier principe de base de la spintronique.

Dans un métal, le mouvement des électrons est freiné par la diffusion due aux impuretés du réseau, aux défauts (dislocations, joints de grain, ...) et aux excitations collectives (phonons, magnons) : c'est l'origine de la résistance électrique. En première approximation, lors des collisions et autres diffusions subies par les électrons lors du passage du courant, la probabilité de diffusion avec retournement du spin est négligeable. En d'autres termes, le spin des électrons est, en première approximation, conservé. On peut donc considérer que les deux espèces électroniques (électrons de spin up et de spin down) conduisent le courant en parallèle : C'est l'approximation de Mott, le deuxième principe de base de la spintronique. Par ailleurs, tout phénomène de diffusion nécessitant un état final dans lequel la particule peut être diffusée, on comprend tout de suite que dans un métal magnétique, puisque le nombre d'électrons (et donc la densité d'états vides) est différent pour les électrons de spin up et de spin down, la probabilité de diffusion va être différente selon que le spin des électrons conducteurs du courant est parallèle (up) ou antiparallèle (down) par rapport à l'aimantation

macroscopique locale. Cette propriété, appelée diffusion dépendant du spin, est le troisième principe de base de la spintronique. Enfin, lorsque le courant est injecté d'un matériau magnétique vers un matériau non magnétique, un désaccord apparaît à l'interface puisque le nombre d'électrons de spin up et de spin down est différent dans le métal magnétique alors qu'il est identique dans le métal non magnétique. Le système doit donc passer d'un état de déséquilibre de spin vers un état d'équilibre de spin, ce qui induit l'apparition d'une zone de transition dans laquelle l'asymétrie de spin décroît progressivement. La faible probabilité des diffusions avec renversement du spin, conduit à une longueur de transition, appelée longueur de diffusion de spin. Cet effet d'accumulation de spin est le quatrième principe de base de la spintronique.

### **I-7.2 Les effets de la spintronique.**

Les deux effets principaux de la spintronique étudiés jusqu'à présent sont la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel (TMR). L'impact de cette nouvelle branche est déjà considérable, dans la mesure où toutes les têtes de lecture des disques durs actuels sont à base de TMR. Cet effet est également exploité dans des Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM).

#### **I-7.2.1 : Définition de la magnétorésistance.**

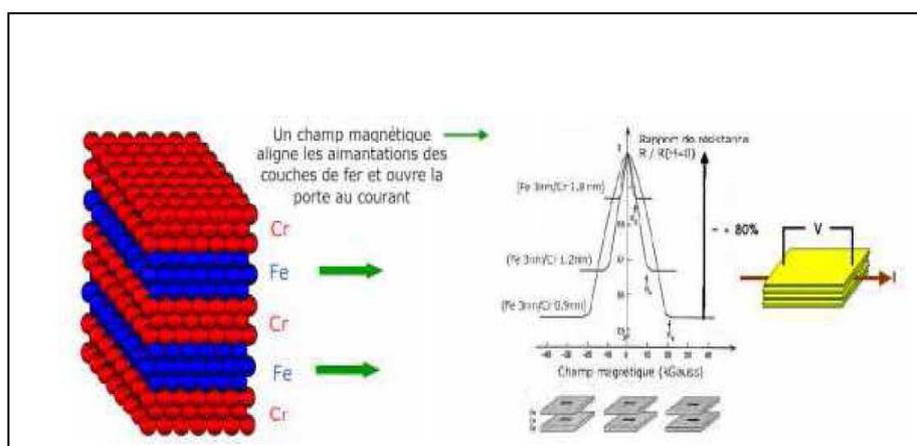
La résistance électrique est liée à la « loi d'Ohm » où  $U = R.I$  : qui relie la tension  $U$  (exprimée en volts) appliquée aux bornes d'un conducteur, à l'intensité  $I$  (en ampère) du courant qui le parcourt. Moins le conducteur résiste et plus cette intensité n'est élevée. Rappelons que l'intensité exprime le nombre de charges électriques qui franchissent toutes les secondes une section du conducteur : environ  $610^{18}$  électrons par seconde franchissent une section d'un fil électrique parcouru par un courant d'un ampère. La résistance électrique  $R$ , coefficient de proportionnalité entre  $U$  et  $I$ , est finalement une notion intuitive que l'on pourrait résumer ainsi : « plus la résistance est élevée, et moins il y a de courant qui passe ». Dans la mesure où un champ magnétique convenablement orienté peut courber la trajectoire des électrons, on peut concevoir qu'un tel champ puisse modifier la résistance électrique qu'offre un conducteur au passage du courant : on parle de magnétorésistance. En effet, ce phénomène a été découvert en 1857 par William Thomson (1824-1907), plus connu sous le nom de Lord Kelvin. Sachant que la résistance électrique d'un matériau peut changer de quelques pourcents en fonction du champ magnétique auquel il est soumis, il est facile d'imaginer un dispositif permettant de déterminer la valeur d'un champ magnétique à travers la mesure d'une résistance électrique. Effectivement de tels instruments de mesure,

détecteurs, et capteurs ont vu le jour après la découverte de Kelvin. A la fin des années 1980, soit après 130 ans de recherches théoriques et appliquées relatives à la magnétorésistance, il était communément admis qu'aucun progrès supplémentaire ne permettrait dans un avenir proche d'améliorer les performances des capteurs à magnétorésistance [21].

### I-7.2.2 La magnétorésistance géante (GMR)

La GMR a été découverte en 1988, à Orsay et en Allemagne, sur des multi couches composées d'un empilement alterné de couches ultrafines de fer et de chrome. En fait l'influence du spin de l'électron sur le transport électronique dans les matériaux ferromagnétiques était déjà connue à cette époque. Le concept initial avait été introduit par Mott avant la seconde guerre mondiale, puis des expériences et des modèles théoriques développés essentiellement au laboratoire de physique des solides d'Orsay et à Strasbourg dans les années 70 avaient bien établi la physique de la conduction dans les ferromagnétiques. Mais ce n'est que vers la fin des années 80 que les progrès technologiques ont permis de fabriquer des couches ultrafines composées de seulement quelques couches d'atomes. A Orsay, c'est la conjonction entre des idées de physique fondamentale et l'expertise du LCR Thomson CSF en Epitaxie par jets Moléculaires qui a permis d'aboutir à la découverte de la GMR.

La résistance électrique d'un conducteur change quand on applique un champ magnétique et cet effet est appelé magnétorésistance. Cette magnétorésistance est fortement amplifiée pour une multicouche magnétique composée d'un empilement de couches de métaux alternativement ferromagnétiques et non magnétiques, c'est la magnétorésistance géante ou GMR.



**Fig. I-7 :** Variation de la résistivité en fonction du champ magnétique pour des multicouches Fe/Cr [22].

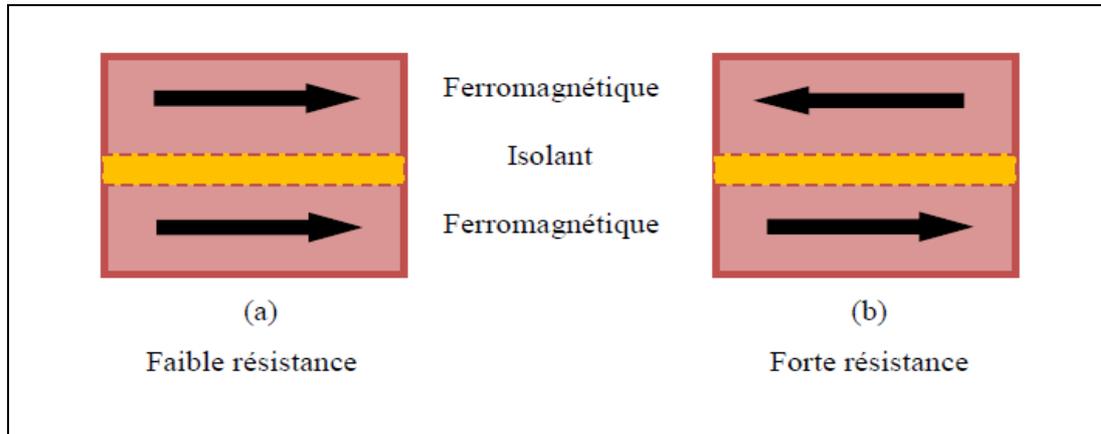
La figure I-7 montre un exemple typique de résultat expérimental de GMR sur des multicouches Fe/Cr, empilements alternés de couches de fer et de chrome ultrafines. Une couche de 0.9 de chrome, par exemple, correspond à trois couches d'atomes de chrome. Dans ces multicouches, et pour certaines épaisseurs de chrome, les aimantations des couches voisines de fer sont orientées dans des directions opposées par des interactions d'échange à travers le chrome. On peut cependant les aligner par application d'un champ magnétique. Le passage de la configuration antiparallèle (AP) à parallèle (P) s'accompagne d'une forte baisse de la résistance électrique de la multicouche magnétique et cette magnétorésistance a été appelée géante car elle est beaucoup plus grande que dans la plus part des conducteurs. Des effets de la GMR ont été observés dans de très nombreux types de multicouches magnétiques et des valeurs de magnétorésistance supérieure à 200% ont été atteintes avec des multicouches Fe/Cr.

### I-7.2.3 La magnétorésistance tunnel (TMR)

Les jonctions tunnel magnétiques se présentent aussi sous la forme de sandwiches F1/NM/F2 mais, à la différence des vannes *de spin* dans lesquelles la couche séparatrice NM est métallique (typiquement en cuivre), la couche séparatrice est ici une fine couche de matériau isolant (par exemple en alumine d'épaisseur 1.5 nm) comme le montre la figure I-8. Cette couche constitue une barrière d'énergie pour les électrons de conduction. Ceux-ci peuvent néanmoins traverser la barrière par effet tunnel. Lorsque les électrodes de part et d'autre de la barrière tunnel sont magnétiques, la probabilité de passage des électrons à travers cette barrière dépend de l'angle entre le *spin* des électrons et l'aimantation de l'électrode qui reçoit les électrons après passage de la barrière. De ce fait, lorsqu'une tension électrique est appliquée entre les deux électrodes de la jonction, le courant d'électrons à travers celle-ci dépend de l'angle entre les aimantations des deux électrodes. Cet effet avait été observé pour la première fois en 1975 par un Français, Michel Jullière, à basse température dans des jonctions magnétiques semi-conductrices à base de germanium utilisant du fer comme matériau ferromagnétique et du germanium comme isolant, la couche métallique non magnétique séparant les deux couches magnétiques est remplacée par une couche isolante. C'est cette fois un courant tunnel dont l'intensité est modifiée par la configuration magnétique de l'empilement. On parle alors de résistance tunnel pour la résistance de l'empilement [23].

Mais l'intérêt pour les jonctions tunnel n'a vraiment explosé qu'après l'observation en 1995 de magnétorésistance tunnel à température ambiante dans des jonctions amorphes à base d'alumine [24]. Ces jonctions présentaient des amplitudes de magnétorésistance de 30 à 70%.

Depuis, d'énormes progrès ont été réalisés dans la nature et la qualité des matériaux constituant les barrières tunnel.



**Fig. I-8:** Principe de la TMR pour une jonction tunnel magnétique [22].

## Références

- [1]: S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, *Appl Phys Lett* 88 ,032503 (2006).
- [2]: W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, *Phys Rev B* 81, 140402 (2010).
- [3] : S. Davatolhagh and A. Dehghan, *J. Phys. C* 2, 034 (2018)
- [4] : D. Xiao et al., *Phys. Rev. Lett.* 105, 096404 (2010).
- [5] : S. Chadov, X. Qi, J. Kubler, G. Fecher, C. Felser, and S. C. Zhang, *Nature Mater.* 9, 541 (2010).
- [6]: A. Dehghan and S. Davatolhagh, *J. Alloys Compd.*9, 052 (2018).
- [7]: F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balke, and C. Felser, *Semicond. Sci. Technol.* 27, 06300 (2012).
- [8]: G. Joseph Poon, *SEMICONDUCTORS AND SEMIMETALS.70* , 37-75 (2001)
- [9]: I Galanakis - Heusler Alloys.222, 3-36 (2016).
- [10]: P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, in *Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements. Part 2*. Landolt-Börnstein, New Series, Group III, vol 19c, ed. by H.R.J. Wijn pp. 75–184 (Springer, Berlin 1988) .
- [11]: V. V. Marchenkov, N. I. Kourov, and V. Yu. Irkhin, *Physics of Metals and Metallography*,119 (13), 1321–1324 (2018).

- [12]: G. Z. Xu, E. K. Liu, Y. Du, G. J. Li, G. D. Liu, W. H. Wang, and G. H. Wu, *Europhys. Lett.* **102**, 17007 (2013)
- [13]: S Ouardi, GH Fecher, C Felser, J Kübler - *Physical review letters.* **110**, 100401 (2013).
- [14]: W. W. Feng, X. Fu, C. H. Wan, Z. H. Yuan, X. F. Han, N. V. Quang, and S. Cho, *Phys Status Solidi-Rapid Res. Lett.* **9(11)**, 641–645 (2015).
- [15]: Y. Han, R. Khenata, T. Li, L. Wang and X. Wang, *Res. Phys.* **10**, 301 (2018).
- [16]: X. L. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 156404 (2008).
- [17]: Y. Venkateswara, S. Shanmukharao Samatham, P. D. Babu, K. G. Suresh, Aftab, Alam. *Physical Review B*, **100(18)**, 180404 (R) (2019).
- [18]: M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices, *Phys. Rev. Lett.* **61(21)**, pp. 2472\_2475 (1988).
- [19]: G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, *Phys. Rev. B*, **39(7)**, pp. 4828-4830 (1989).
- [20]: B. Dieny, V. S. Speriosu, S. Metin, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, P. Baumgart, and D. R. Wilhoit, *Journal of Applied Physics*, **69(8)**, pp. 4774\_4779 (1991).
- [21]: S. DEBBAGH, Etude des propriétés structurales et magnétiques du semiconducteur magnétique dilué GeMn, mémoire de magister soutenu le 28 juin 2012 à l'université de Tlemcen
- [22] : Sébastien Bandiera. « Jonctions tunnel magnétiques à anisotropie perpendiculaire et écriture assistée thermiquement ». Thèse de doctorat. Université de grenoble (2006).
- [23]: M. Jullière, Tunneling between ferromagnetic films, *Physics Letters A* **54**, 225 (1975).
- [24]: J.S. Moodera, L.R. Kinder, T.M. Wong and R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* **74 (16)**, 3273–3276 (1995).

# **Chapitre II :**

# **METHODE DE CALCUL**

## II-1 Introduction

Le matériau étudié est un système complexe constitué d'une association de  $N$  particule élémentaire en interaction comme les ions et les électrons. Les théoriciens trouvent un obstacle pour traiter ce système numériquement qui dépend de 3 variables à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger et pour cela on utilise la méthode dite de premier principe (FP-LAPW) qui est appliqué dans le code de Wien2K. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir que d'un nombre limité de données d'entrées, cette méthode est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT qui est un outil mathématique qui remplace la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique qui est seulement fonction de trois variables spatiales et donc en rendant le traitement plus facile.

Dans ce chapitre, nous exposerons les bases sur lesquels repose la DFT, en discutant les différents niveaux d'approximation nécessaires pour la résolution de l'équation de Schrödinger. En suite, on présentera les approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et le potentiel d'échange- corrélation. Enfin, les différentes méthodes de calcul des différentes propriétés physiques des matériaux seront expliquées.

## II-2 L'équation de Schrödinger

La matière est composée de particules légères chargées négativement (électrons) et de particules lourdes chargées positivement (noyaux) qui constituent un système de corps multiples en fortes interactions, donc à partir du postulat de la mécanique quantique qui dit que la particule peut être considérée comme une onde distribuée à travers l'espace plutôt que possédant une trajectoire bien définie. L'état de particule est complètement bien décrit par la donnée de sa fonction d'onde et qui est obtenue par la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette équation est la base de la physique théorique des solides. Elle permet aussi de trouver les énergies aux régimes stationnaires d'un système donné qui s'écrit par:

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

Où

$E$  : Energie totale du système.

$H$  : Hamiltonien.

$\psi$  : Fonction d'onde dépend des coordonnées de toutes les particules qui le composent et elle est donnée comme suit :

$$\psi (r_i; R_a) = \psi (r_1 r_2, \dots; R_1 R_2 \dots) \quad (\text{II-2})$$

L'hamiltonien exact pour ce système est:

$$H = T_e + T_n + U_{e-e} + U_{n-n} + U_{e-n} \quad (\text{II-3})$$

Où

$T_e$  est l'énergie cinétique des électrons :

$$T_e = \sum_i T_i = \sum_i \left( \frac{p_i^2}{2m_i} \right)$$

$T_n$  est l'énergie cinétique des noyaux :

$$T_n = \sum_a T_a = \sum_a \left( \frac{p_a^2}{2m_a} \right)$$

$U_{e-e}$  est l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons :

$$U_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$$

$U_{n-n}$  est l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux :

$$U_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{a,\beta} \frac{Z_a Z_\beta e^2}{|R_a - R_\beta|}$$

$U_{e-n}$  est l'énergie potentielle d'interaction entre électrons-noyaux :

$$U_{e-n} = - \sum_{i,a} \frac{Z_a e^2}{|r_i - R_a|}$$

Où

$m_i$  est la masse de l'électron

$m_a$  étant la masse du noyau

$r_i$  : le vecteur de position de l'électron i.

$R_a, R_\beta$  : désignent les coordonnées des noyaux.

$p_i$  : est la quantité de mouvement de l'électron :

$p_i^2 = -\Delta_i \hbar^2$  avec  $\Delta_i = \nabla_i^2$  est l'opérateur de la place pour le i-ème électron :

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$ , h étant la constante de Planck

$p_a$  est la quantité de mouvement de l'ion :

$$p_a^2 = -\Delta_a \hbar^2 \text{ avec } \Delta_a = \frac{\partial^2}{\partial x_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_a^2}$$

$Z_a$  : La charge de l'ion.

$Z_\beta$  : La charge d'un autre ion.

La solution de l'équation (II-I) conduit à la résolution d'un problème à N corps, qui ne peut être résolue directement et Afin de trouver des états propres approximatés acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [1]

## II-2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [1] est l'approximation fondamentale sur laquelle repose beaucoup de calculs de la physique moléculaire et de la physique de la matière condensée [2 - 3]. En 1927 Born et Oppenheimer ont proposé une approche qui est basée sur le fait que l'électron se déplace beaucoup plus rapide que les noyaux, ce ci étendue à la masse beaucoup plus faible des électrons  $\left(\frac{m_e}{m_p} = \frac{1}{1830}\right)$ . Dans ce cas la on néglige l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut la choisir comme une nouvelle origine des énergies et l'hamiltonien devient comme suit :

$$H = T_e + U_{e-e} + U_{e-n} \quad (\text{II-4})$$

On peut présenter la fonction d'onde  $\psi(r_i; R_a)$  comme produit de la fonction d'onde des noyaux et celle des électrons  $\psi_e(r_i; R_a)$  :

$$\psi(r_i; R_a) = \psi_e(r_i; R_a) \chi(R_a) \quad (\text{II-5})$$

Le problème est plus simple que l'origine mais cette approximation ne suffit pas pour résoudre l'équation de Schrödinger à cause de la dépendance des mouvements des électrons

(présence des interactions électron-électrons). Donc il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème.

## II-2.2 L'approximation de Hartree et Hartree-Fock.

En 1928 Hartree [4] considère que les électrons sont indépendantes de telle sorte que chaque électron est soumis dans un champ potentiel  $W_i$  appelé champ self-consistent pour réduire le problème de N corps à celui d'une seule particule. Nous pouvons mettre l'hamiltonien  $H_e$  sous la forme suivante:

$$H_e = \left( \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) + \sum_i W_i(r_i) + \sum_i U_i(r) = \sum_i H_i \quad (\text{II-6})$$

Où l'hamiltonien correspondant à l'électron i vaut :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + W_i(r_i) + U_i(r) \quad (\text{II-7})$$

Où  $W_i(r_i)$  représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal :

$$W_i(r_i) = \frac{1}{2} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II-8})$$

et  $U_i(r)$  appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons

La fonction d'onde du système électronique à la forme d'un produit de fonction d'onde de chacun des électrons et l'énergie de ce système est par conséquent égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots, r_n) = \prod_i \varphi_i(r_i) \quad (\text{II-9})$$

et 
$$E_e = \sum_i E_i \quad (\text{II-10})$$

Avec 
$$H_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (\text{II-11})$$

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron. Mais l'obstacle crée pour cette approximation est que l'électron est un fermion,

donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconque. En 1930 Fock [5] fait une correction à cette approximation, dont il a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli et la fonction d'onde électronique devient sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\varphi_i^{HF} = \varphi_i(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \varphi_i(r_1) & \varphi_i(r_2) & \dots \\ \varphi_i(r_1) & \varphi_i(r_2) & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (\text{II-12})$$

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

L'énergie moyenne électronique est obtenue par la minimisation de l'opérateur Hamiltonien par la méthode variationnelle, donc l'énergie obtenue contient deux termes :

Un terme de Hartree et un terme d'échange (purement quantique qui résulte de l'application de principe de Pauli)

Le calcul devient très lourd du point de vue numérique, c'est pourquoi la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

### II-3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La Théorie de la fonctionnelle de la densité [6-7] est un outil théorique (mathématique) qui a pris une place très importante parmi les méthodes utilisées pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques des systèmes complexes contenant un grand nombre d'électrons [8]. La DFT utilise uniquement la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock qui permet à la reformulation de problème quantique à N corps.

L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux développés par Thomas [9] et Fermi [10] est basée sur le postulat référencé à la fin des années 1920. Bien que leurs approximations ne soient pas suffisamment appropriées pour des calculs de structure électronique, cette approche explique le fonctionnement de la DFT. Dans leur premiers travaux, Thomas et Fermi ont expliqué la manière des interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange-corrélation qui surgissent entre les électrons, Cependant ce défaut fut corrigé par Dirac [11] en 1930 qui a introduit l'approximation d'échange locale. La DFT s'est donné pour but de

déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique  $\rho(r)$ , les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons, en interaction avec les noyaux ponctuels. Notons cependant que la DFT a réellement été établie avec les théorèmes fondamentaux exacts de Hohenberg et Kohn en 1964 qui relient l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

### II-3.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de densité a vu le jour dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn (1964) [12] qui s'appuyait sur les deux théorèmes sont comme suit :

#### II-3.1-1 Le premier théorème de Hohenberg et Kohn

L'énergie totale de système  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité des particules  $\rho(r)$  pour un potentiel externe  $V_{ext}(r)$  donné.

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, alors elle détermine aussi de manière unique la fonction d'onde et par là les propriétés électroniques du système. Ainsi pour un système donné l'énergie s'écrit comme suit :

$$E = E[\rho(r)] = \int V_{ext}[\rho(r)]dr + F[\rho(r)] \quad (\text{II-13})$$

$\int V_{ext}[\rho(r)]dr$  Représente l'interaction noyau-électron.

$F[\rho(r)]$  Représente la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn, c'est une fonction universelle de la densité électronique  $\rho(r)$  qui contient les contributions cinétique et coulombien à l'énergie qui agit sur le système, elle est donnée par :

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \frac{e^2}{8\pi\epsilon} \int \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} d^3r^3 + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II-14})$$

$T[\rho(r)]$  est l'énergie cinétique des électrons.

$\frac{e^2}{8\pi\epsilon} \int \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} d^3r^3 + E_{xc}$  est le terme électrostatique de Hartree.

#### II-3.1-2 Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le deuxième théorème de la DFT s'énonce : l'énergie atteint son Minimum pour la densité réelle. Ce théorème découle du fait que la fonctionnelle de l'énergie totale de tout système de plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental.

Le deuxième théorème de la DFT s'énonce : la valeur minimale de la fonctionnelle de l'énergie est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental

La densité de la particule de l'état fondamental vérifie :

$$E[\rho_0] = \text{Min } E[\rho(r)] \quad (\text{II-15})$$

Si la fonctionnelle  $F[\rho]$  est connue, alors il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de  $F[\rho]$ .

### II-3.2 Les équations de Kohn-Sham

Kohn-Sham [13] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel où les électrons interagissant entre eux avec la force de coulomb par un système équivalent non interagissant soumis un potentiel extérieur effectif  $V_{eff}$  de même énergie et de même densité électronique pour l'état fondamental.

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn-Sham est de la forme :

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + V_{eff}\right) \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II-16})$$

Avec  $\varepsilon_i$  sont les valeurs propres correspondantes

$V_{eff}$  est le potentiel effectif :

$$V_{eff} = V_H + V_{ext} + V_{xc} \quad (\text{II-17})$$

Où  $V_H(r)$ : Potentiel de Hartree :

$$V_H(r) = e^2 \int d^3r' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \quad (\text{II-18})$$

Et  $V_{ext}$  représente l'interaction électron-noyau  $V_{n-e}[\rho(r)]$

$V_{xc}$  : est le potentiel d'échange et de corrélation :

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II-19})$$

$E_{xc}[\rho(r)]$  : comprend la correction à l'énergie cinétique pour un gaz d'électrons en interaction et la correction à l'énergie de Hartree dans l'interaction é-é.

La densité de Kohn-Sham est donnée par la somme des orbitaux occupés

$$\rho(r) = \sum_{occup} \phi_i^*(r)\phi_i(r) \quad (\text{II-20})$$

Où  $\phi_i$  sont les orbitales de la particule.

Les particules étant indépendantes, les fonctions d'ondes associées sont orthogonales et l'Hamiltonien est symétrique.

Il n'y'a aucune façon pour obtenir les énergies et le potentiel d'échange-corrélation, pour cette raison il est nécessaire d'utiliser des expressions approchées.

### II-3.2 -1 L'approximation de la densité local (LDA)

Le problème crée pour les équations de Kohn et Sham est la construction de terme d'échange et de corrélation pour ce but, Kohn et Sham proposaient en 1965 l'approximation de la densité local (LDA), qui repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélations ne dépendent que la valeur locale de  $\rho(r)$  pour traite un système inhomogène comme étant localement homogène.

L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II-21})$$

Où  $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$  : est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons homogène avec une densité constante  $\rho$ .

L'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène et connue avec grande précision

L'approximation de la densité locale suppose que la fonctionnelle  $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$  est purement locale, cette énergie est divisée en deux terme :

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_X[\rho(r)] + \varepsilon_C[\rho(r)] \quad (\text{II-22})$$

Où

$\varepsilon_X[\rho(r)]$  : est l'énergie d'échange.

$\varepsilon_c[\rho(r)]$  : est l'énergie de corrélation.

Le potentiel d'échange-corrélation  $V_{XC}$  est obtenu par cette équation :

$$V_{XC}[\rho(r)] = \varepsilon_c[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{XC}}{\delta \rho} \quad (\text{II-23})$$

la fonctionnelle  $\varepsilon_{XC}$  peut être constante, mais généralement elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Winger [14], Ceperly et Alder [15], Perdew et Zunger [16], Kohn et Sham [13] Hedin et Lundqvist [17] Perdew Wang [18]

Pour les systèmes magnétiques, on doit se conduire naturellement à LSDA où S désigne le spin polarisé ou il fournit un degré de liberté supplémentaire, donc l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{XC}$  devient une fonctionnelle des deux densités de spins haut et bas donc l'énergie d'échange et de corrélation devient :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (\text{II-24})$$

### II-3.2 -2 L'approximation du gradient généralisé GGA.

Pour améliorer la précision des calculs DFT et remédier aux insuffisances de méthode LDA, de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange corrélation s'avèrent nécessaires. L'approximation du gradient généralisé GGA (de l'anglais *Generalised Gradient Approximation*) tient compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en considérant des fonctions d'échange-corrélation dépendant, non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient [19]. L'énergie  $E_{xc}$  prend une forme générale similaire à celle de la LDA :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r), |\nabla \rho(r)|] d^3r \quad (\text{II-25})$$

Où' :  $\varepsilon_{XC}[\rho(r), |\nabla \rho(r)|]$ , étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.  $E_{XC}^{GGA}$  est divisé en deux contributions sont échange et corrélation :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla \rho] = E_X^{GGA}[\rho, \nabla \rho] + E_C^{GGA}[\rho, \nabla \rho] \quad (\text{II-26})$$

En pratique, les fonctionnelles de ce type traitent séparément la partie échange et la partie corrélation. On les appelle aussi les fonctionnelles non locales NLD (de l'anglais *Non-Local Density*). Elles sont utilisées comme termes correctifs aux fonctionnelles locales et de ce fait, corrigent l'énergie  $E_{xc}$ .

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par LDA et aussi conduit à une augmentation significative des paramètres de maille de certains matériaux contenant des éléments lourds (métaux de transition).

La GGA traite aussi les systèmes magnétiques en utilisant le même principe que la LSDA différenciant les populations électronique de spin haut et bas par des densités  $\rho_{\uparrow}$  et  $\rho_{\downarrow}$  avec le gradient pour les deux directions de spin donc l'énergie d'échange –corrélation devient :

$$E_{XC}^{GGA} [\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC} [\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r), |\nabla\rho_{\uparrow}|, |\nabla\rho_{\downarrow}|] d^3r \quad (\text{II-27})$$

### II-3.3 Le calcul self consistance

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\phi_j(K, r) = \sum C_{ji} \phi_i(K, r) \quad (\text{II-28})$$

Où  $\phi_i(K, r)$  sont les fonctions de base et  $C_{ji}$  sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients  $C_{ji}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (II-1)

On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  obtenue par la superposition des densités atomiques pour calculer le potentiel effectif  $V_{eff}$  utilisé dans la résolution des équations de Kohn et Sham d'une seule particule à partir de la diagonalisation de l'équation séculaire (II-29) et la détermination de l'énergie de fermi ( $E_F$ ).

équation (II-29) s'écrit sous la forme :

$$(H - i\varepsilon S)C_{ji} = 0 \quad (\text{II-29})$$

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

Après cette étape une nouvelle densité de sortie  $\rho_{out}$  doit être créée est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut

être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées suivant cette équation (II-21):

$$\rho(r) = \sum_{occup} \phi_i^*(r)\phi_i(r) \quad (\text{II-21})$$

Cette densité a été testée suivant certaines conditions de convergence. Alors, si cette densité obéit à cette condition  $|\rho_{in} - \rho_{out}| < \delta_{tolerance}$  on s'arrête. Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les deux densités  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - a)\rho_{in}^i + a\rho_{out}^i \quad (\text{II-30})$$

$i$  représente la  $i$  ème itération et  $a$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu' à ce que la convergence atteigne.

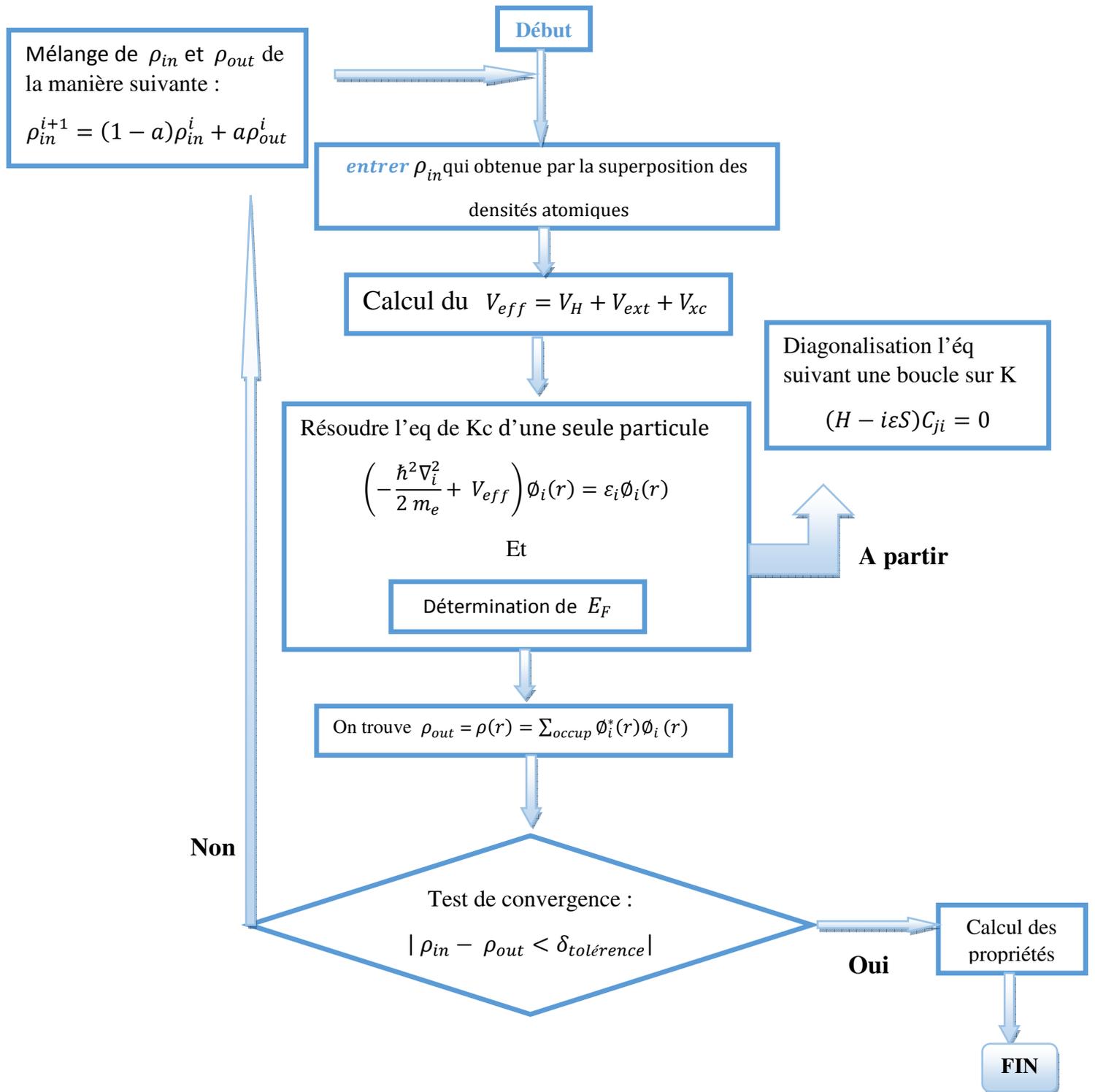


Fig. II-1 le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.

### **II-3.4 Les méthodes de calcul des différentes propriétés physiques des matériaux.**

Afin de mieux comprendre toutes les propriétés physique des matériaux on utilisant certaines méthodes de calcul qui ont été élaborées et les mettre à la disponibilité de tous les chercheurs physiciens, chimistes ou biologistes, citons comme exemple : Les méthodes *abi-initio* ( ou du premier – principes) : utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètre d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger et qui sont plus limitées par la taille du système à étudier, mais permettent de déterminer avec précision les propriétés spectroscopique , structurales et énergétiques.

Ces dernière années, les chercheurs ont développé ces méthodes en trois groupes pour la résolution de l'équation de Schrödinger basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

#### **II-3.4 -1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)**

La méthode des ondes planes augmentées(APW) est développée par Slater [20] en 1937 après plusieurs modifications faites par Anderson [21] pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT.

La méthode APW est basée sur l'approximation Muffin-Tin (MT) pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux types de régions : des sphères appelées « Muffin-Tin » qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome  $\alpha$  de rayon  $R_\alpha$  et région interstitielle, ceci est montré dans la figure (II-2).

En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solution radiales de l'équation de Schrödinger multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT et ondes planes dans la région interstitielle.

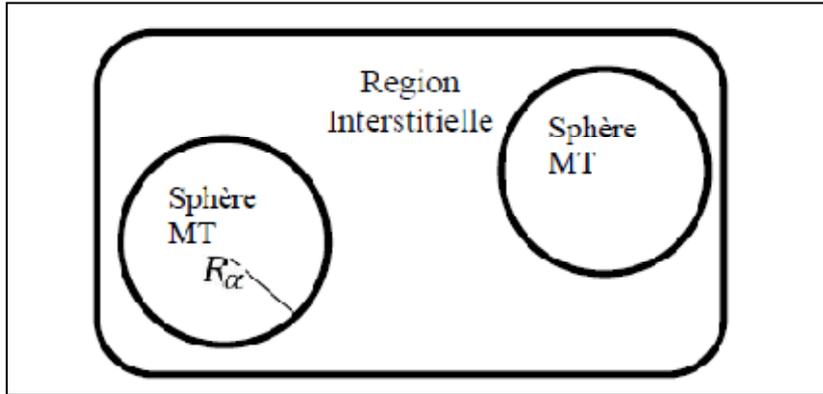


Fig. II-2 Représentation du potentiel Muffin-Tin (MT)

Alors la fonction d'onde  $\phi(r)$  à la forme suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r < R_a \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm} & r > R_a \end{cases} \quad (\text{II-31})$$

Où  $R_a$  représente le rayon de la sphère MT et  $\Omega$  le volume de la cellule.

$C_G$  Et  $A_{lm}$ : Les coefficients de développement en harmonique sphérique  $Y_{lm}$

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-32})$$

Où  $E_l$  est l'énergie de linéarisation et  $V(r)$  la composante sphérique du potentiel dans la sphère. Les fonctions radiales définies par l'équation (II-32) sont automatiquement orthogonales à n'importe quel état du même hamiltonien (état de cœur) qui disparaît aux limites de sphère comme le montre l'équation suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II-33})$$

Ou'  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$  . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II-32) et en l'intégrant par partie. Dans cette méthode Slater à utilisé l'approximation muffin-tin pour la description du potentiel cristallin. Il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier lié au potentiel muffin-tin en montrant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\phi(r)$  à la surface de MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction du coefficient  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions

interstitielles. Ainsi après les calculs ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$\left\{ A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R_a)} \sum_G C_G J_l (|K + G|R_a) Y_{lm}^*(K + G) \right\} \quad (\text{II-34})$$

L'origine est prise au centre de la sphère et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergies  $E_l$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles symbolisées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères et on obtient des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrodinger dans les sphères mais seulement pour l'énergie  $E_l$ , cette dernière doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ .

La méthode APW présente quelque difficulté liée à la fonction  $U_l(R_a)$  dans l'équation (II-34). Suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_l(R_a)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant ainsi une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde planes. Plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées pour surmonter ce problème, notamment celles apportées par Koelling [22] et par Anderson [23] cette modification consiste à présenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leur dérivées par rapport à l'énergie  $U_l'(r)$  donnant ainsi naissance à la méthode LAPW

### II-3.4-2 Le principe de la méthode LAPW

La méthode LAPW (Linearized Augmented PlaneWave) correspond à une amélioration de la méthode APW élaborée par Slater. Dans cette méthode, les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffn-Tin (MT) sont une combinaison linéaire des fonctions radiales et leurs dérivées par rapport à l'énergie, sont mieux adaptées que les fonctions APW et sont des ondes planes uniquement dans la zone interstitielles comme la méthode de APW. Les fonctions de basse sont définies comme dans la méthode APW, mais l'énergie  $E_l$  est fixée et les fonctions doivent satisfaire la condition suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r < R_a \\ [\sum_{lm} A_{lm} U_{lm}(r) + B_{lm} U'_{lm}(r)] Y_{lm} & r > R_a \end{cases} \quad (\text{II-35})$$

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $U'_{lm}(r)$  et ils sont de même nature que les

Coefficients  $A_{lm}$ .

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[ r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[ \varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(r) = 0 \quad (\text{II-36})$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r U_l'(r) = r U_l(r) \quad (\text{II-37})$$

Les fonctions radiales  $U_l(r)$  et  $U_l'(r)$  assurent, à la surface de la sphère  $MT$  la continuité avec les ondes planes à l'extérieur.

Si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $U_l'$  et de

L'énergie  $E_l$  :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) U_l'(E, r) + O[(E - E_l)^2] \quad (\text{II-38})$$

Où :  $O[(E - E_l)^2]$  représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère Muffin-tin, mais les calculs perdent de précision avec cette procédure par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $U_l'$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère  $MT$  ne se posera plus. Dans cette méthode, les énergies des bandes au point  $k$  sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande, le temps de calcul est réduit car les énergies des bandes à un point donné ( $k$ ) sont obtenues avec une seule diagonalisation, ce qui n'est pas le cas de la méthode APW, la convergence est devenue plus rapide dans LAPW en comparaison avec la méthode APW.

### II-3.4-3 Le principe de la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves).

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total [24] est une méthode qui développe les fonctions d'ondes à l'intérieur de chaque sphère atomique sous forme des harmoniques sphériques du réseau et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles, cette méthode ne repose pas sur aucune approximation sur la forme du potentiel ni de la densité de charge ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère muffin-tin et elle se développe sous la forme suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r < R_a \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r > R_a \end{cases} \quad (\text{II-39})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r < R_a \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r > R_a \end{cases} \quad (\text{II-40})$$

**Références**

- [1] M. Born, J. R. Openheimer, *Ann. Phys.*, 87, 457 (1927).
- [2] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci* 76, 6062 (1979).
- [3] L. H. Thomas, the calculations of Atomic fields, *Proc. Cam. Phil. Soc*, 23, 542 (1927).
- [4] D. R. Hartree. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24, 89 (1928).
- [5] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930).
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 864 (1964).
- [7] P. Perdew, J. Q. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Perderson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671 (1992).
- [8] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [9] C. Sung and M. Sung, *Materials chemistry and Physics*, 43, 1-18 (1996).
- [10] O. Miloud Abid, S. Menouer, A. Yakoubi, H. Khachai, S. Bin Omran, G. Murtaza, Deo Prakash, R. Khenata, K. D. Verma, *Superlattices and Microstructures* 93 171- 185 (2016).
- [11] G. S. Nolas, J. Sharp, and H. J. Goldsmid, *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*; Springer-Verlag, Heidelberg, (2001).
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, 864 (1964).
- [13] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 1133, 140 (1965).
- [14] E. Wigner, *Phys. Rev.* 46, 1001 (1934).
- [15] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [16] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [17] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, 2064 (1971).
- [18] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [19] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* 55, 1665 (1985).
- [20] P. Bagno, O. Jepsen, and O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B* 40, 1997 (1989).

[21] J.C.Slater,Phys.Rev.51,846(1937).

[22] D. Koelling and G. Arbman,Journal of Physics F: Metal Physics, 5, 2041(1975).

[23] O. K. Andersen, Physical Review B, 12,,3060-3083 (1975).

[24] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212, 662 (1979).

# **Chapitre III :**

# **Résultats et discussions**

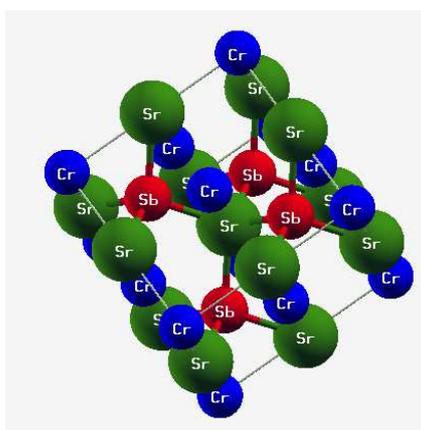
### III-1 Objectif

L'objectif principal de ce travail repose sur la prédiction théorique des propriétés structurales électroniques, magnétiques et mécaniques de nouveaux alliages  $d^0$ - $d$  half Heusler ( $d^0$ - $d$  HH) de type  $\text{CrSbZ}$  ( $Z = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  et  $\text{Ra}$ ), en se basant sur une méthode ab initio nommée (FP-LAPW) basée sur l'approximation du potentiel total «tout électron», est actuellement une des meilleures approches pour traiter un système fortement corrélé. Nous utilisons le code WIEN2k qui fait référence pour le traitement de la méthode FP-LAPW. L'approximation du gradient généralisé GGA-PBE-sol proposé par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE)-sol [1] est appliquée pour évaluer les énergies d'échange et de corrélation pour tous les alliages étudiés.

### III-2 Détails de calculs

#### III-2.1 Structure cristalline

Les alliages  $d^0$ - $d$  HH  $\text{CrSbZ}$  ( $Z = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  et  $\text{Ra}$ ) sont essentiellement des composés ternaires qui ont une structure cristalline de type  $\text{MgAgAs}$  (C1 b, groupe d'espace  $F-43m$ ,  $N^\circ 216$ ), telle que  $\text{Cr}$ ,  $\text{Sb}$  et  $Z$  occupent les positions atomiques 4a (0, 0, 0), 4b (1/4, 1/4, 1/4), et 4c (1/2, 1/2, 1/2) respectivement. L'arrangement atomique des alliages  $d^0$ - $d$  HH  $\text{CrSbZ}$  ( $Z = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ra}$ ) présentée sur la figure III-1 en utilisant le module complémentaire de la visualisation des structures XCRYSDEN implémenté dans le code wien2k.



**Fig. III-1** : Illustration schématisée obtenue par la visualisation xcrystden implémentée dans le code wien2k pour la phase C1b de type  $\text{MgAgAs}$ .

### III-2.2 Détail technique

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et mécaniques des composés  $d^0$ -d HH CrSbZ (Z= Cr , Sr, Ba et Ra). En utilisant le code de wien2k [2] qui est une application directe de la méthode linéaire des ondes planes augmentées FP-LAPW, et cela en effectuant des calculs scalaires relativistes par la détermination du potentiel d'échange et de corrélation en se basant sur l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE-sol.

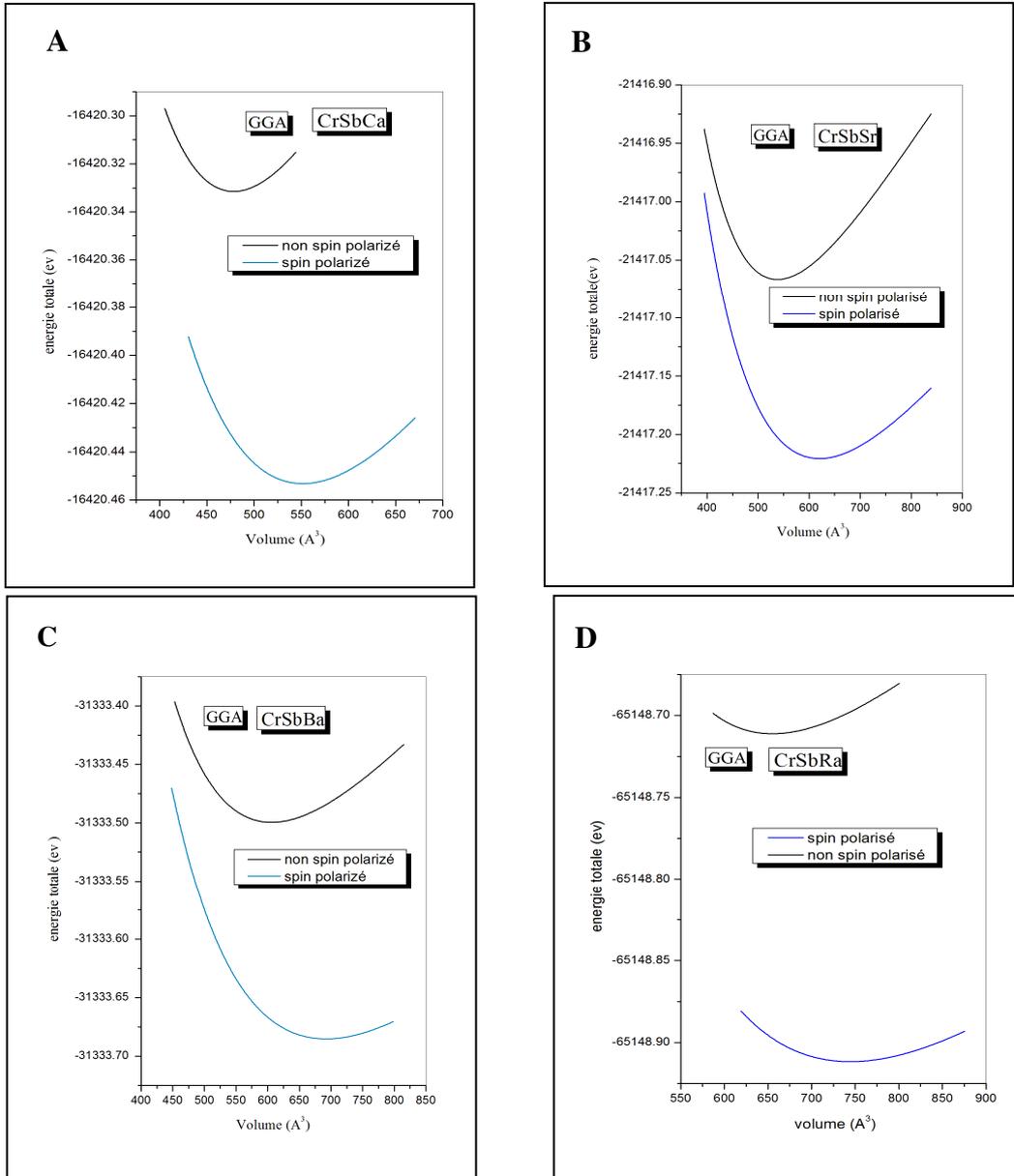
Nous avons traité les éléments Cr : [Ar]  $3d^5 4s^1$  , Sb : [Kr]  $4d^{10} 5s^2 5p^3$  , Ca : [Ar]  $4s^2$ , Sr : [Kr]  $5s^2$ , Ba : [Xe]  $6s^2$  et Ra : [Rn]  $7s^2$  .

Les valeurs des rayons muffin-tin utilisées dans le calcul sont de 2.5 a.u pour les atomes Cr et Sb et 2.4 a.u pour Ca, Sr, Ba et Ra. En plus, nous avons utilisé le produit  $R_{min} * K_{max}$  égale à 8 d'où  $R_{min}$  représente le plus petit rayon muffin-tin et  $K_{max}$  le cut-off des ondes planes. Pour obtenir la convergence de l'énergie totale par maille du cristal nous avons pris 200 du nombre de point K utilisés à l'intégration dans la zone de Brillouin et la valeur de  $G_{max}=10$  a.u<sup>-1</sup> est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges. L'énergie de séparation entre les états de valence et du cœur est prise égale à - 6 Ry. La résolution des équations de Kohn et Sham est effectuée en deux étapes : L'initialisation et le cycle auto-cohérent. L'initialisation se présente sous une série de programme qui génère des fichiers d'entrée dans le but de définir une densité de départ, qui est utilisée par la suite dans le cycle auto-cohérent pour la détermination du potentiel et ainsi la résolution de l'équation de Schrödinger qui donne les valeurs propres et les fonctions propres. En suite, une nouvelle densité est générée à partir des fonctions propres calculées, en sait bien que dans les matériaux magnétiques les calculs du spin polarisé sont réalisés avec deux différentes densités de spin (up et down), ce qui implique la résolution de deux séries d'équations de Kohn et Sham d'une particule simple de façon auto-cohérente et ce cycle est répété jusqu'à ce que l'erreur sur l'énergie totale calculée soit inférieure à  $10^{-4}$  Ry.

### III-3 Stabilité structurale et magnétique.

Cette partie est la plus importante pour développer les calculs qui suivent, car les autres propriétés dépendent du paramètre cristallin optimisé. L'importance de cette partie réside aussi à l'étude de la stabilité magnétique dans l'état non spin polarisé et l'état spin polarisé.

La procédure utilisée pour déterminer la stabilité structurale et magnétique au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau.



**Fig. III-2** Variation de l'énergie totale en fonction de volume dans l'état spin polarisé (sp) et Non spin polarisé (Nsp) des composés **A** : CrSbCa, **B** : CrSbSr, **C** : CrSbBa, **D** : CrSbRa

Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan [3] donnée par :

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

$E_0$  et  $V_0$  étant l'énergie et le volume d'équilibre respectivement,  $B$  est le module de compressibilité et  $B'$  est sa première dérivée par rapport à la pression.

La variation de l'énergie totale en fonction du volume a été schématisée dans la figure III-2.

D'après les courbes de la figure III-2 nous constatons que tous les composés sont stables dans l'état ferromagnétique (état spin polarisé).

Après avoir optimisé les structures des composés  $d^0$ -d HH CrSbZ ( $Z=Ca, Sr, Ba, Ra$ ), les valeurs des paramètres de réseau ( $a$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) et sa première dérivée ( $B'$ ) par rapport à la pression, l'énergie de formation  $E_f$  et l'énergie totale ( $E_{tot}$ ) dans l'état non spin polarisé et l'état spin polarisé sont listées dans le tableau III-1.

Afin de consolider nos résultats prédictifs des composés  $d^0$ -d HH CrSbZ ( $Z= Ca, Sr, Ba$  et  $Ra$ ), nous avons comparé nos calculs avec l'alliage heusler  $d^0$ -d HH VSbSr qui a été étudié théoriquement par A.Deaghan et Al [4].

**Tableau III-1** : Calcul du paramètre cristallin ( $a$ ), l'énergie de formation, le module de compressibilité ( $B$ ), sa dérivée ( $B'$ ) par rapport à la pression et l'énergie totale ( $E_{tot}$ ) des composés CrSbZ ( $Z= Ca, Sr, Ba$  et  $Ra$ )

Composé	Approximation	Etat	$a$ (Å)	$B$ (Gpa)	$B'$	$E_f$ (ev)	E(Ry)
CrSbCa	GGA	Sp	6.88	44.30	4.25	-0.68	-16420.45
		Non sp	6.57	67.63	4.75	-	-16420.33
CrSbSr	GGA	Sp	7.16	38.95	4.1	-0.67	-21417.22
		Non sp	6.83	56.67	4.10	-	-21417.06
CrSbBa	GGA	Sp	7.42	36.86	3.74	-0.3	-31333.68
		Non sp	7.11	47.30	4.27	-	-31333.49
CrSbRa	GGA	Sp	7.61	31.51	4.14	-0.47	-65148.91
		Non sp	7.29	41.75	4.56	-	-65148.71
Autres calculs [4]		Sp	7.27	-	-	-	-
VSbSr	GGA						

### III-3 L'énergie de formation

La stabilité thermodynamique des alliages hypothétiques  $d^0$ -d HH CrSbZ (Z=Ca, Sr, Ba et Ra) a été vérifiée par le calcul de l'énergie de formation, définie comme étant la différence entre l'énergie du cristal et la somme des énergies des éléments constituant ce cristal dans leurs états standards à partir de l'expression suivante [5] :

$$E_f = E_{tot}^{CrSbZ} - (E_{Cr}^{bulk} + E_{Sb}^{bulk} + E_Z^{bulk}) \quad (III-2)$$

Avec  $E_{tot}^{CrSbZ}$  est l'énergie totale à l'état fondamental des composés CrSbZ (Z= Ca, Sr, Ba et Ra) et  $E_{Cr}^{bulk}$ ,  $E_{Sb}^{bulk}$  et  $E_Z^{bulk}$  sont les énergies totales de Cr, Sb et Z (Z= Ca, Sr, Ba et Ra) respectivement sous forme de masse pure.

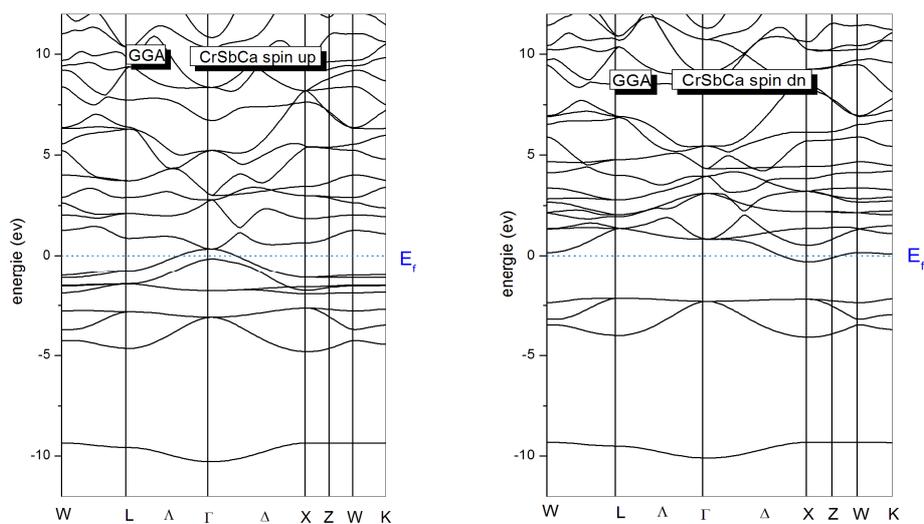
La valeur de l'énergie de formation  $E_f$  est négative pour tous les composés  $d^0$ -d HH CrSbZ (Z= Ca, Sr, Ba et Ra) dans l'état spin polarisé, cela signifie que ces composés sont stables thermodynamiquement. La possibilité d'existence reste bien évidemment tributaire de la stabilité élastique.

### III-3 Structure de bande électronique et densité d'états

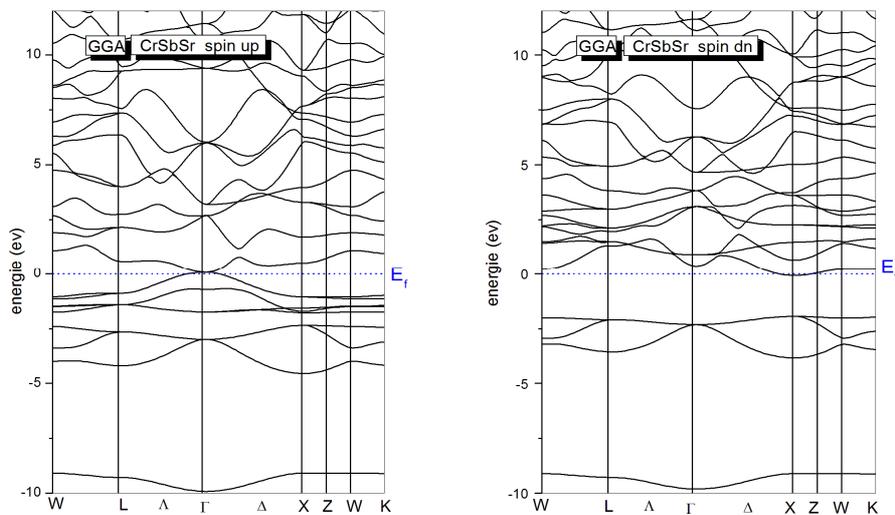
La structure de bande électronique est une structure qui révèle les valeurs propres associées aux bandes de conduction et de valence suivant des directions spécifiques dans la zone de Brillouin d'une structure particulière du cristal.

L'étude de la structure de bande aide à spécifier son domaine d'application notamment sur le calcul de la largeur du gap énergétique et son type : direct ou indirect, ainsi que sa variation selon la composition de l'alliage. Dans cette partie nous avons étudié la structure de bande des composés  $d^0$ -d HH CrSbZ (Z= Ca, Sr, Ba et Ra) à base de « métaux alcalino-terreux » qui a été attirée beaucoup d'attention depuis la découverte de cette classe des matériaux. On présente leur structure de bande dans la configuration ferromagnétique (spin polarisé) suivant les directions de Haute symétrie dans la première zone de Brillouin à l'équilibre.

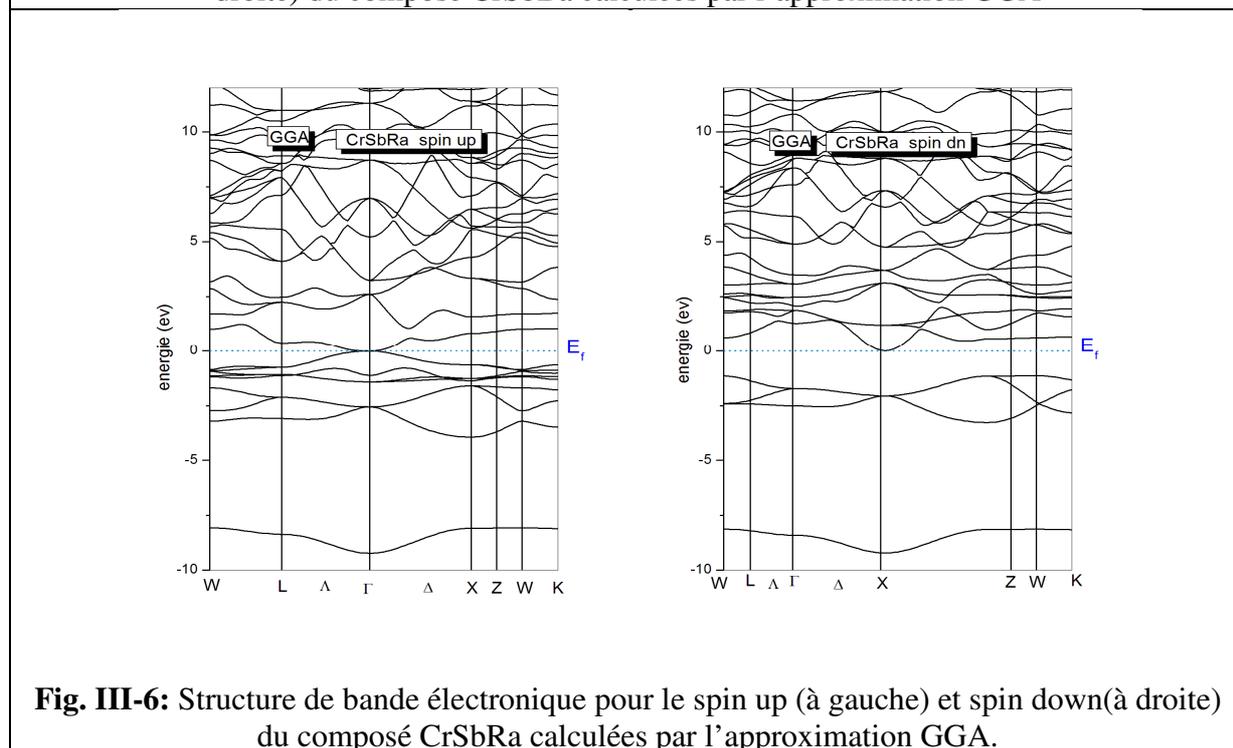
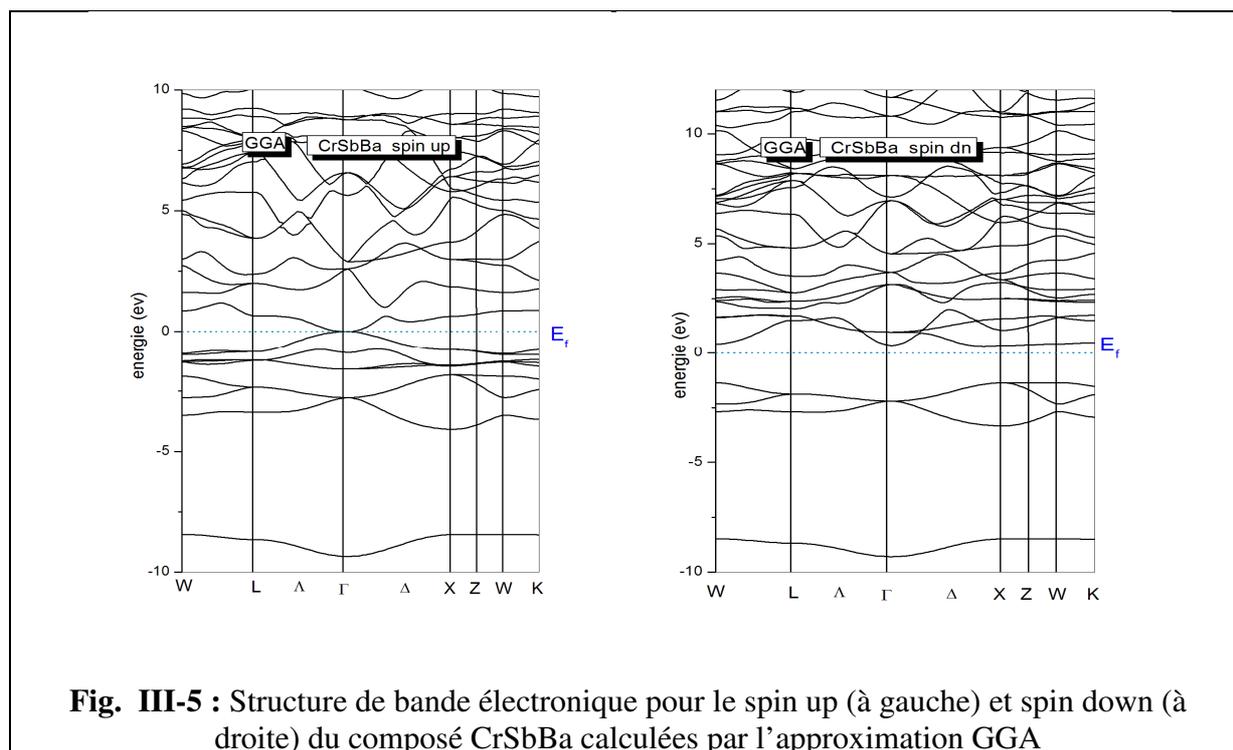
Les figures III-3 – III-6 représentent les structures de bande des composés CrSbZ (Z=Ca, Sr, Ba, Ra) dans l'état ferromagnétique pour le spin up (à gauche) et spin down (à droite) en utilisant l'approximation GGA.



**Fig. III-3 :** Structure de bande électronique pour le spin up (à gauche) et spin down (à droite) du composé CrSbCa calculées par l'approximation GGA



**Fig. III-4 :** Structure de bande électronique pour le spin up (à gauche) et spin down (à droite) du composé CrSbSr calculées par l'approximation GGA



D'après les figures III-3, III-4, III-5, III-6, le comportement semi-métallique (Gap est égale à zéro) est observé dans le spin up pour tous les composés au point  $\Gamma$ , ce comportement n'a aucun coût d'énergie lors de l'excitation des électrons de la bande de valence à la bande de conduction parce qu'ils ne sont pas besoin d'être assistés par les phonons. Par contre la structure de bande de spin minoritaire (spin down) pour le composé CrSbCa présente un comportement métallique parce que le minimum de la bande conduction coupe le niveau de Fermi  $E_f$ . Pour le CrSbSr, le caractère semi-conducteur est observé pour le spin down avec un gap direct de 1.95 eV au point de haut symétrie X. Dans le cas du composé CrSbBa, la structure de bande de spin minoritaire (spin down) est une structure semi-conductrice mais le minimum de la bande de conduction (CBM) ne touche pas  $E_F$  et présente un gap indirect qui égale à 1.68 eV et un gap Half métallique (HM) de 0.30 eV. Le CrSbRa est un semiconducteur avec un gap indirect (1.2 eV) pour le spin down où le minimum de la bande de conduction (CBM) touche  $E_F$  au point X.

En se basant sur la Fig 1-5 du chapitre 1 ; le calcul fait par l'approximation GGA montre que le composé CrSbCa est un métal, alors que CrSbSr et CrSbRa sont des semiconducteurs spin gapless de type (C) et CrSbBa un semiconducteur spin gapless de type (a).

Nos résultats sont considérés prédictifs, puisqu'ils n'existent pas des travaux théoriques ou expérimentaux dans la littérature concernant ces composés, nous avons comparé nos résultats avec le composé  $d^0$ -d HH VSbSr étudié théoriquement par A. Dehghan et al [4].

En conclusion les trois composés CrSbSr, CrSbBa et CrSbRa sont considérés comme matériaux promoteurs pour les applications spintroniques.

Le tableau III-2 résume les valeurs de l'énergie de gap ( $E_g$ ), le gap half-métallique ( $G_{HM}$ ) et le comportement pour les composés  $d^0$ -d HH CrSbZ (Z= Ca, Sr, Ba et Ra).

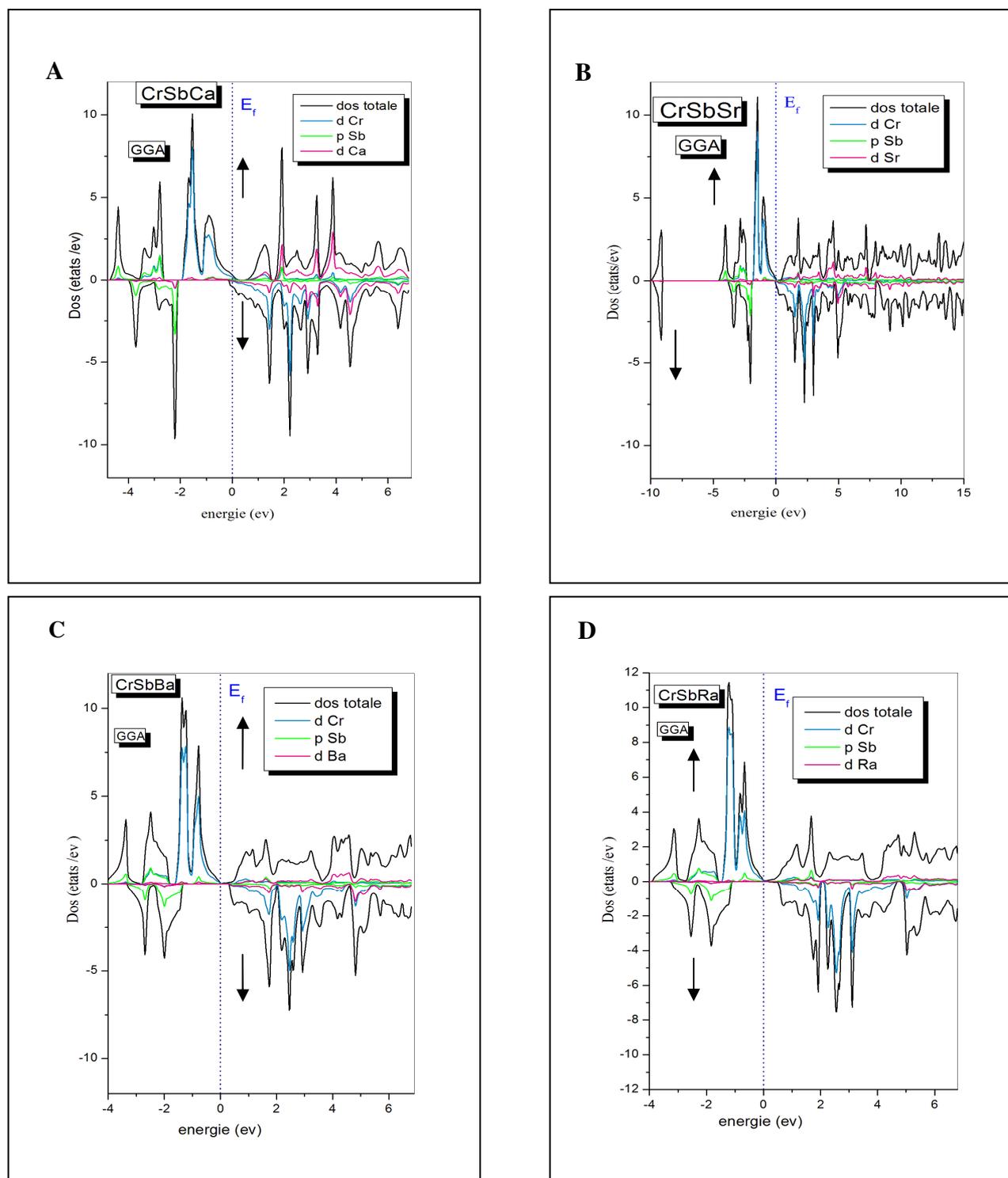
**Tableau III-2** : Calcul de l'énergie de gap ( $E_g$ ), le gap half-métallique ( $G_{HM}$ ) et le comportement pour des composés  $d^0$ -d HH CrSbZ (Z= Ca, Sr, Ba et Ra) en utilisant l'approximation GGA.

Composé	$E_g$ (eV)	gap HM (ev)	Comportement	Type
CrSbCa			Metal	
CrSbSr	1.95		Spin gapless semiconductor	(c)
CrSbBa	1.68	0.30	Spin gapless semiconductor	(a)
CrSbRa	1.2		Spin gapless semiconductor	(c)
Autre Calcul [4] VSbSr	0.21		Half metal	

Les DOS totales et partielles des différents composés  $d^0$ -d HH CrSbZ (Z=Ca, Sr, Ba, Ra) sont présentées dans la figure III-7. Le niveau de Fermi séparant la bande de valence BV de la bande de conduction BC est pris comme origine des énergies.

Afin de comprendre les origines atomiques et orbitales des différents états autour de niveau de Fermi  $E_f$ , nous avons tracé la densité d'états totale avec les densités d'états partielles pour les quatre composés étudiés présentés dans la figures III.7. Les graphes des DOS confirment aussi la nature de l'état fondamentale du composé. A partir des DOS partielles, il est clair qu'au voisinage du niveau de Fermi dans le spin majoritaire pour les quatre composés étudiés, le maximum de la bande de valence est dominé par les orbitales Cr-4d. Tandis que le minimum de la bande de conduction est occupé par les orbitales  $d^0$ -4d. Alors que dans le spin minoritaire le maximum de BV est occupé par les orbitales Sb-3p et le minimum de BC est dominé par les orbitales Cr-4d, donc le gap dans le spin minoritaire résulte principalement des interactions covalentes entre les états Cr-4d et Sb -3p .parce que l'électronégativité de l'atome sp ( $X_{Sb} = 2,05$ ) est plus proche de celui de l'atome TM ( $X_{Cr} = 1,66$ ), par rapport à celle de l'atome  $d^0$  ( $X_{d^0} = 1, 0,95, 0,89, 0,9$  pour Ca, Sr, Ba et Ra respectivement), donc il y a une forte tendance à l'hybridation covalente entre Sb-3p et Cr-4d, Cependant, il ya beaucoup d'hybridations covalentes faibles entre les états d des atomes  $d^0$  et les états p de l'atome Sb, en raison de leur grande différence d'énergie entre les deux, car les états d des atomes  $d^0$  sont supérieurs a 4eV au dessus du niveau de Fermi. Ceci est dû à la grande différence d'électronégativité entre les atomes métalliques  $d^0$  et l'atome Sb. L'interaction est donc de

caractère ionique avec un transfert substantiel des électrons de valences s de l'atome  $d^0$  vers l'atome Sb.



**Fig. III-7:** Densité d'état totale et partielle pour le spin up ( flèche en haut) et spin down (flèche en bas) des composés **A** : CrSbCa, **B** : CrSbSr, **C** : CrSbBa, **D** : CrSbRa, Le niveau de fermi est mis à zéro (ligne pointillée verticale).

### III-4 Propriétés magnétiques

Théoriquement le moment magnétique d'un alliage half Heusler est calculé par la règle de Slater Pauling selon l'expression suivante [6] :

$$\mu_{tot} = (Z_{tot} - 18)\mu_B \quad (\text{III-3})$$

$Z_{tot}$  et  $\mu_{tot}$  sont le nombre de valence totale et le moment magnétique totale respectivement.

Les composés  $d^0$ -d HH CrSbZ (Z= Ca, Sr, Ba et Ra) contiennent 23 électrons de valence par maille donc leurs moments magnétiques est égale à  $5 \mu_B$ .

En utilisant l'approximation GGA, les moments magnétiques totaux et partiels des quatre composés  $d^0$ -d HH CrSbZ (Z=Ca, Sr, Ba, Ra) ont été calculés et ils sont listés dans le Tableau III-3.

Nos résultats calculés par la GGA sont en bon accord à ceux calculés théoriquement en utilisant la règle de Slater Pauling.

Il est important de souligner que, à notre connaissance, la communauté scientifique ne dispose aucune valeur expérimentale ou théorique des moments magnétiques pour ces composés.

**Tableau III-3** : Calcul du moment magnétique total, partiel et interstitiel des composés  $d^0$ -d HH CrSbZ (Z= Ca, Sr, Ba et Ra) par l'approximation GGA.

Composé	$\mu_{interstitial} (\mu_B)$	$\mu_{Cr} (\mu_B)$	$\mu_{Sb} (\mu_B)$	$\mu_Z (\mu_B)$	$\mu_{total} (\mu_B)$
CrSbCa	0.83118	4.08489	-0.06628	0.08121	4.9
CrSbSr	0.87615	4.14589	-0.08615	0.05278	4.9
CrSbBa	0.91589	4.17357	-0.10098	0.04359	5
CrSbRa	0.86599	4.20537	-0.10761	0.03039	4.9

### III-5 Propriétés mécaniques.

Afin de s'assurer la stabilité des composés étudiés, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés élastiques présentant de bonnes propriétés mécaniques, pour une éventuelle utilisation dans les dispositifs utilisés dans le domaine de la spintronique.

Les composés  $d^0$ -d HH CrSbZ (Z= Ca, Sr, Ba et Ra) ayant une symétrie cubique, nous allons donc calculer les trois paramètres élastiques  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  et  $c_{44}$ . Ces constantes sont des paramètres importants qui définissent les propriétés de chaque composé qui subit une contrainte et elles sont étroitement liées aux divers phénomènes fondamentaux à l'état solide, tels que les liaisons interatomiques, les équations d'état et les spectres de phonons [7].

Pour calculer les constantes élastiques  $c_{11}$  et  $c_{12}$ , on applique un tenseur de contrainte orthorhombique à volume conservé, donné par l'expression suivante:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(1-\delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{III-4})$$

Où  $\delta$  est la contrainte appliquée. L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale comme suit :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (c_{11} - c_{12})V \delta^2 + 0 [\delta^4] \quad (\text{III-5})$$

Où  $E(0)$  est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte) et V est le volume de la maille élémentaire.

Pour la constante  $c_{44}$  on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé, donné par l'expression suivante :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} 0 & \delta/2 & 0 \\ \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(4-\delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{III-6})$$

La forme diagonalisée de ce tenseur est donnée par :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & -\delta/2 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(4-\delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{III-7})$$

L'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + 1/2 c_{44}V \delta^2 + 0 [\delta^4] \quad (\text{III-8})$$

Le tableau III-4 résume les constantes élastiques des quatre composés dans leur phase cubique MgAgAs. Il est à noter que ces constantes calculées pour ses composés n'ont pas fait objet d'une étude théorique ou mesures expérimentales préalables, à notre connaissance.

A partir du tableau III.4, nous constatons que l'ensemble des constantes élastiques  $C_{ij}$  peuvent satisfaire les critères de stabilité de Born-Huang [8] ci-dessous indiquant que les composés étudiés sont mécaniquement stables.

$$(c_{11} + 2c_{12}) > 0 \quad (\text{III-9})$$

$$\frac{1}{2} (c_{11} - c_{12}) > 0 \quad (\text{III-10})$$

$$c_{44} > 0 \quad (\text{III-11})$$

Pour le cas de la structure cubique, le module de compression  $B$  et le module de cisaillement  $G$  ont été calculés à partir des formules suivantes :

$$B = \frac{1}{3} (c_{11} + 2c_{12}) \quad (\text{III-12})$$

$$G_V = \frac{1}{5} (c_{11} - c_{12} + 3c_{44}) \quad (\text{III-13})$$

$$G_R = \frac{5c_{44}(c_{11} - c_{12})}{4c_{44} + 3(c_{11} - c_{12})} \quad (\text{III-14})$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (\text{III-15})$$

Le module de Young  $Y$  se présente comme suit:

$$Y = \frac{9BG}{(3B+G)} \quad (\text{III-16})$$

Le coefficient de Poisson  $\nu$  et le facteur d'anisotropie  $A$  peuvent être calculés en fonction des constantes élastiques à partir des expressions suivantes :

$$\nu = \frac{(3B-2G)}{2(3B+G)} \quad (\text{III-17})$$

$$A = \frac{2c_{44}}{(c_{11} - c_{12})} \quad (\text{III-18})$$

A partir du tableau III-4, nous constatons que les quatre composés étudiés, à savoir CrSbCa, CrSbSr, CrSbBa et CrSbRa, possèdent de faibles modules de compression  $B$  et de cisaillement  $G$ , indiquant que ces matériaux possèdent une faible dureté.

Le rapport  $B/G$  nous renseigne sur la ductilité du matériau, si le rapport  $B/G$  est supérieur ou égale 1.75, le composé étudié aurait une ductilité appréciable. Nous pouvons apercevoir également que le module de Young  $Y$  qui renseigne sur la rigidité du matériau est faible.

Le coefficient de Poisson quand il est compris entre -1 et +0.5, le matériau est dit covalent à caractère ionique [9]. Ceci valide les résultats obtenus précédemment pour tous les composés étudiés.

Les composés  $d^0$ -d HH CrSbZ (Z= Ca, Sr et Ba) sont anisotropes car les valeurs de  $A$  sont supérieures à un et ont donc une faible probabilité de développer des microfissures ou des défauts de structure pendant son processus de croissance mais le composé  $d^0$ -d HH CrSbRa est isotrope car leur valeur de  $A$  est inférieure à un.

**Tableau III-4** Calcul des constants élastique  $c_{ij}$  (GPa) module de compression  $B$ (GPa), module de cisaillement  $G$ (GPa), module de Young  $Y$ (GPa), coefficient de poisson  $\nu$ , facteur anisotrope  $A$  et le rapport  $B/G$  des composés  $d^0$ -d HH CrSbZ (Z= Ca, Sr, Ba et Ra) en utilisant l'approximation GGA.

Composé	$C_{11}$ (Gpa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	$G$ (GPa)	$B$	$Y$	$\nu$	$A$	$B / G$
<b>CrSbCa</b>	71.93	30.55	41.71	31.48	44.34	76.36	-0.21	2.015	1.4
<b>CrSbSr</b>	61.85	26.21	52.52	38.64	38.09	87.11	0.12	2.94	0.98
<b>CrSbBa</b>	56.76	19.52	33.72	26.57	31.93	13.86	0.17	1.81	1.2
<b>CrSbRa</b>	57.98	18.45	18.24	19.03	31.62	47.55	0.24	0.92	1.66

**Références**

- [1] : Perdew, J.P., Ruzsinszky, A., Csonka, G.I., Vydrov, O.A., Scuseria, G.E., Constantin, L.A., Zhou, X., Burke, K.: *Phys.Rev.Lett.* 100,136406(2008).
- [2]: Blaha ; P., Schwarz ; K., Madsen, G.K.H., Kvasnika,D.,Luiz., J. :WIEN2K,an Augmented plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Vienna University of Technology,Vienna (2001).
- [3]: F.D. Murnaghan,*Proc.Acad.Sci. USA* 30 , 244 (1947).
- [4]: A. Dehghan and S. Davatolhagh, *Journal of Alloys and Compounds*, 09, 052 (2018).
- [5]: H.Moukalwa, Y.Zaoui, K. Obodo, A. Belkadi, L. Beldi and B. Bouhafs, *J Supercond Nov Magn.* 32, 635 -649 (2019).
- [6] : S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V Ksenofontov, C Felser, H.J. Lin, *Phys Rev B*, 72 184434 (2005).
- [7]: M W Mohamedi, A Chahed, A Amar, H Rozal, *the European Physical journal B* 89,267 (2016).
- [8]: M. Born, K. Huang. 9 (10), 837-838 (1956).
- [9]: Y. Cao, J. Zhu, Y. Liu, Z. Lai, Z. Nong, *Physica B* 412 ,45–49 (2013).

# CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette thèse est de présenter une étude théorique des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et mécaniques d'une classe de matériaux appelées les alliages half Heusler de type  $d^0$ -d CrSbZ (Z=Ca, Sr, Ba et Ra), cette étude s'appuie sur la méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation à potentiel total (FP-LAPW) appliquée dans le code de WIEN2K qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT pour la résolution de l'équation de Schrödinger d'une seule particule (l'équation de Khon et Sham) et nous avons utilisé l'approximation du Gradient généralisé (GGA) proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE)-sol pour traiter l'énergie d'échange et de corrélation.

Ce travail montre un caractère original car il étudie des composés qui n'ont jamais été traités auparavant, en d'autre terme cette recherche vise à compléter les données actuellement disponibles sur la classe half Heusler. Premièrement, l'énergie de formation des composés  $d^0$ -d HH CrSbZ (Z=Ca, Sr, Ba et Ra) est négative indiquant que ces composés sont thermodynamiquement stable. Les constantes élastiques ont satisfait les critères de stabilité mécanique pour le système cubique, c'est -à- dire que les composés étudiés sont mécaniquement stable contre d'éventuelles déformations élastiques. L'état fondamental ferromagnétique est observé avec un moment magnétique totale  $5 \mu\beta$  obéit avec la règle de Slater Pauling. En outre, nous avons examiné les propriétés électroniques, Les structures de bande électroniques des composés  $d^0$ -d CrSbZ (Z=Ca, Sr, Ba et Ra) sont : métal pour le composé CrSbCa ( $E_g = 1.98(eV)$ ) et spin gapless semi conducteur de type (c) pour CrSbSr( $E_g = 1.95(eV)$ ) et CrSbRa ( $E_g = 1.2(eV)$ ) et de type (a) pour CrSbBa ( $E_g = 1.68(eV)$  avec un  $gap_{HM} = 0.30(eV)$ ). Par conséquent, les trois composés CrSbZ(Z= Sr, Ba et Ra) sont des candidats prometteurs pour les applications spintroniques. Nos résultats prévus pour les nouveaux alliages  $d^0$ -d HH CrSbZ (Z=Ca, Sr, Ba et Ra) doit être confirmés par de futures études expérimentales et théoriques.

# ANNEXE

## 1. Le Code Wien2k

Le code Wien2K est un programme de calcul de la structure électronique es solide dans le cadre de la théorie e la fonctionnelle de densité DFT basé sur la méthode FP-LAPW.il a été développé par P.Blaha et ces collaborateur à l'université de Vienne [1 ](Vienna University of Technology, Austria). Il a été appliqué succès pour le gradient du champ électrique [2-4], les système supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [5], les oxydes non ferromagnétiques [6] et même les molécules [7].

Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN2K sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

**1. L'initialisation** : elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui sont :

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

**LSTART** : un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées ans le calcul de la structure de bandes, comme des états du coueur avec ou sans orbitales locales.

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

**KGEN** : il génère une maille K dans la Zone de Brillouin.

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

**2. Calcul auto-cohérent (ou self-consistant)** : les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

**LAPW0** : Génère le potentiel à partir de la densité.

**LAPW1** : Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2** : Calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres

**LCORE** : Calcule les états du cœur et les densités.

**MIXER** : Mélange les densités du cœur et de sortie.

**3. Détermination des propriétés** : une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

---

## Références

- [1] : B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **74**, 1387(1995).
- [2] : K., C. Schwarz, Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Charge distribution and electric field gradients in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>. Physical Review B, **42**(4) 2051-2061 (1990).
- [3] : B. Winkler, P. Blaha, and K. Schwarz, Ab-initio calculation of electric-field gradient tensors of forsterite. American Mineralogist, **81** 545-549 (1996).
- [4] : X.G. Wang, et al., The Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry. Physical Review Letters, **81**(5) 1038-1041(1998).
- [5] : K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B **42**, 2051 (1990)
- [6] : B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist **81**, 545 (1996)
- [7] : B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **74**, 1387 (1995)

## Spin Gapless Semiconductor Behavior in $d^{\circ}$ - $d$ Half-Heusler CrSbSr: Potential Candidate for Spintronic Application

H. Saib<sup>\*,†</sup>, S. Dergal<sup>‡,§</sup>, H. Rached<sup>\*,¶,\*\*</sup> and M. Dergal<sup>||</sup>

<sup>\*</sup>*Physics Department, Faculty of Exact Sciences and Informatic  
Hassiba Benbouali University of Chlef, Algeria*

<sup>†</sup>*(LPTPM) Laboratory for Theoretical Physics and Material Physics  
Faculty of Exact Sciences and Informatics  
Hassiba Benbouali University of Chlef, Algeria*

<sup>‡</sup>*Sciences and Technology Department, Faculty of Technology  
Hassiba Benbouali University, Chlef, Algeria*

<sup>§</sup>*Solid State Physics Team, Theoretical Physics Laboratory  
Abou Bekr Belkaid University of Tlemcen, Algeria*

<sup>¶</sup>*Magnetic Materials Laboratory, Faculty of Exact Sciences  
Djillali Liabes University of Sidi Bel-Abbes, Algeria*

<sup>||</sup>*Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables  
LEPM-URMER, Abou Bekr Belkaid University of Tlemcen, Algeria*

<sup>\*\*</sup>*habib\_rached@yahoo.fr; h.rached@univ-chlef.dz*

Received 12 May 2020

Accepted 20 July 2020

Published 7 October 2020

This study was to investigate theoretically the  $d^{\circ}$ - $d$  Half Heusler compound CrSbSr. We have adopted the first-principles full potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW) method within GGA and mBJ-GGA potential. The calculated values of formation energy and elastic constants for the  $d^{\circ}$ - $d$  HH CrSbSr compound support the thermodynamic and mechanical stability. To the best of our knowledge, there are no available data to compare our results. The calculated lattice parameter and magnetic moments are in good agreement with the available works for VSbSr compound. The electronic structure within the GGA scheme indicates that the  $d^{\circ}$ - $d$  HH CrSbSr compound exhibits a spin gapless semiconductor behavior. This behavior was improved by using the mBJ-GGA potential, thus this compound can be a potential candidate for spintronic applications. We believe that our predictive results can be useful for future studies.

**Keywords:**  $d^{\circ}$ - $d$  HH CrSbSr; spin gapless semiconductor; spintronic application; mBJ potential.

<sup>\*\*</sup>Corresponding author.

## 1. Introduction

Recently, the Heusler compounds with spin gapless semiconductor (SGS) behavior became potential materials to develop spintronic and magneto-electronic devices due to their 100% spin polarized carriers.<sup>1–9</sup> The SGSs are half metals which reveal a semimetallic characteristic for the spin-up, while other spin channel exhibits a semiconductor characteristic.<sup>6</sup> This particularity in band structure produced several unique properties.<sup>9</sup> There are many interesting works that examined the SGSs Heusler compounds. The earlier one studied the inverse Heusler  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  which has a magnetic moment of  $2 \mu_B$  and a Curie temperature of 720 K that makes it a good compound for spintronic applications.<sup>6</sup> Among all predicted Heusler compounds to be SGSs, we have  $\text{Ti}_2\text{MnAl}$ ,  $\text{CoFeMnSi}$ ,  $\text{CoFeCrAl}$ ,  $\text{CoMnCrSi}$ ,  $\text{CoFeVSi}$  and  $\text{FeMnCrSb}$  compounds.<sup>5–11</sup> In the last few years, some  $d^\circ$ - $d$  Half Heusler compounds ( $d^\circ$ - $d$  HH) showed a SGS state. They are formed by 3d transition metals (TM) and  $d^\circ$  alkali or alkaline-earth metals. They are defined by the valence electronic configuration  $ns^{1,2} (n-1)d^\circ$  where the  $d^\circ$  atom and the TM atom are first neighbors and the  $d^\circ$  atom and the sp atom are second neighbors, separated by the TM atom,<sup>12</sup> their unit cell is occupied with Wyckoff positions: TM = (0, 0, 0), sp = (1/4, 1/4, 1/4) and  $(n-1)d^\circ = (1/2, 1/2, 1/2)$ . The electronic band structure calculations show that the generation of metastability and magnetism in this family of Heusler is due to the formation of d-d bond between the  $d^\circ$  atom and the TM ones, because the empty  $(n-1)d$  orbitals of  $d^\circ$  reduce the distance from the convex hull thus costs a small amount of energy, which make this compound more attractive for spintronic and thermoelectric applications.<sup>12–14</sup> For this purpose; it is interesting to study and understand the behavior of electronic and magnetic properties of the new  $d^\circ$ - $d$  HH CrSbSr compound. To the best of our knowledge, there are no experimental or theoretical works for this compound, therefore, we were inspired from the calculation of Dehghan and Davatolhagh.<sup>12</sup> The choice of this compound is justified by the fact that V and Cr are in the same line in the periodic table of element.

We organized this paper as: A brief description of the method used to compute parameters in Sec. 2 and followed in Sec. 3 by a discussion of the

calculated results, on a variety of interesting physical properties. We conclude the study in Sec. 4.

## 2. Computational Method

We have performed within and without the spin-polarized calculation in the framework of the density functional theory (DFT). The full potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW) method as implemented in the Wien2k package was used for solving the Kohn–Sham equations.<sup>15</sup> The generalized gradient approximation (GGA) parametrized by Perdew, Burke and Ernzerhof was considered for exchange and correlation potentials  $V_{XC}$ . The convergence parameter (Rmt\*Kmax) controlling the size of the basis sets was 8, where Kmax is the maximum reciprocal lattice vector and Rmt is the smallest muffin-tin radius. We took the Rmt radii 2.5 a.u for both Cr and Sb and 2.4 a.u for Sr atoms. The modified Becke–Johnson (mBJ) potential added to the GGA approach, which improved the calculated electronic properties. Tran and Blaha proposed the (TB-mBJ) approximation by introducing the parameter in the original BJ exchange potential as follows<sup>16</sup>:

$$v_{x,\delta}^{\text{mBJ}}(r) = v_{x,\delta}^{\text{BR}}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{n_\sigma(r)}}, \quad (1)$$

where  $n_\sigma(r)$  is the spin-dependent electron density and  $t_\sigma(r)$  is the spin-dependent kinetic-energy density.  $v_{x,\delta}^{\text{BR}}(r)$  is the Becke–Roussel potential within the mBJ potential, the parameter  $c$  was proposed to be determined self-consistently from the density by<sup>17</sup>:

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{\text{cell}}} \int \frac{|\nabla_n(r')|}{n(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

where  $\alpha$  and  $\beta$  have been chosen to fit the band gaps of a broad range of solids.

## 3. Results and Discussions

### 3.1. Structural properties and phase stability

By fitting the empirical Murnaghan equation of state of the total energies against volume,<sup>18</sup> we performed the spin-polarized and nonspin-polarized calculation to find the structural and magnetic ground states. The equilibrium lattice parameter  $a_0$

is obtained from the minimum of the total energy curve  $E_{\text{Total}}$  versus volume.

This expression shows the energy variation against volume, displayed in Fig. 1. From this plot, the compound is stable in the magnetic state. The formation energies of  $d^0$ - $d$  HH CrSbSr was calculated in order to evaluate the stability of our unsynthesized compound by using the expression<sup>19</sup>:

$$E_f = E_{\text{tot}}^{\text{CrSbSr}} - (E_{\text{Cr}}^{\text{bulk}} + E_{\text{Sb}}^{\text{bulk}} + E_{\text{Sr}}^{\text{bulk}}), \quad (3)$$

where  $E_{\text{tot}}^{\text{CrSbSr}}$  is the ground state total energy of CrSbSr Half-Heusler alloy,  $E_{\text{Cr}}^{\text{bulk}}$ ,  $E_{\text{Sb}}^{\text{bulk}}$  and  $E_{\text{Sr}}^{\text{bulk}}$  are the total energies of Cr, Sb and Sr in pure bulk form, respectively. The estimated value of  $E_f$  is negative which is equal to  $-0.67$  (Ry) for spin polarized state, so this compound is thermodynamically stable and can be synthesized experimentally.

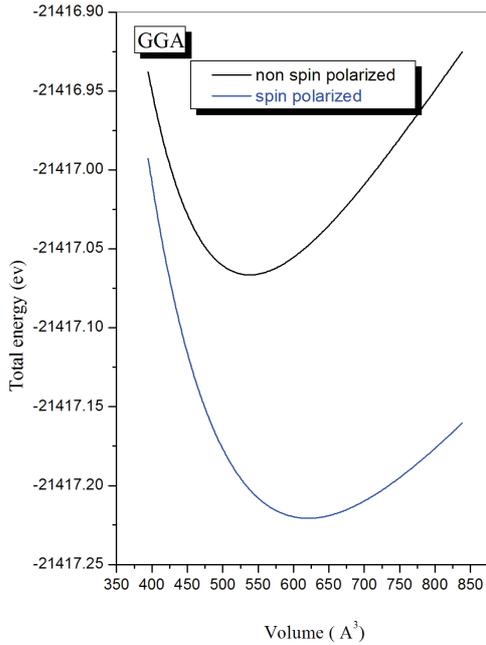


Fig. 1. The variation of the total energy with the volume for spin-polarized (sp) and nonspin polarized states (nosp) of  $d^0$ - $d$  HH CrSbSr compound.

The results of lattice constant, bulk modulus, the first pressure derivative of bulk modulus and the formation energy are listed in Table 1. In order to consolidate our predictive results of  $d^0$ - $d$  HH CrSbSr compound, we have compared with  $d^0$ - $d$  HH VSbSr studied theoretically by Dehghan and Davatolhagh.<sup>12</sup> Our obtained lattice parameter is in good agreement with Dehghan's result.

### 3.2. Electronic and magnetic properties

There are four types of zero gap bands. As shown in Fig. 2, (a) type: the bands in spin-up (majority spin) channel show semimetallic behavior, while the other channel (spin-down) is semiconductor. The (b) type: spin-up bands are semimetal, but the spin-down band are semiconducting with a valence band maximum (VBM) coinciding with the Fermi level ( $E_F$ ). The (c) type: spin-up bands are like (b) type but, the spin-down (minority spin) bands are semiconducting with a conduction band minimum (CBM) touching the ( $E_F$ ). The (d) type: a gap between CB and BV for both majority and minority electrons, while no gap between the majority electrons in the VB and minority electrons in the CB.

In this section, we used the equilibrium lattice constants of the  $d^0$ - $d$  HH CrSbSr compound to determine electronic and magnetic properties. Figures 3 and 4 show the calculation of spin-polarized

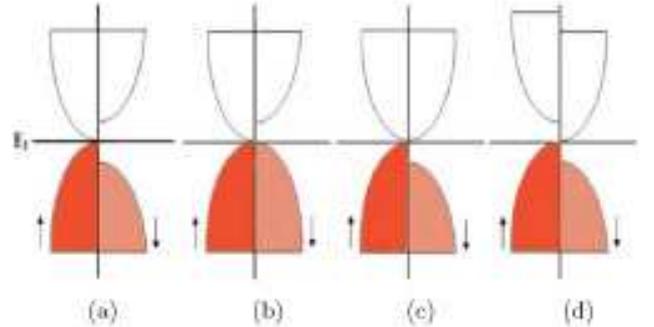


Fig. 2. Band structures of four types of SGS.<sup>20</sup>

Table 1. Lattice constant  $a$ (Å), bulk modulus  $B$ (GPa), the first pressure derivative of bulk modulus  $B'$  and energy of formation  $E_f$  (Ry) for CrSbSr compound.

Compound	approximation	State	$a$ (Å)	$B$ (Gpa)	$B'$	$E_f$ (Ry)	$C_{11}$ (Gpa)	$C_{12}$ (Gpa)	$C_{44}$ (Gpa)
CrSbSr	GGA	sp	7.16	38.95	4.13	-0.67	61.85	26.21	52.52
		Nosp	6.83	56.67	4.10	—	—	—	—
VSbSr	GGA	sp	7.27	—	—	—	—	—	
Other calculations <sup>12</sup>									

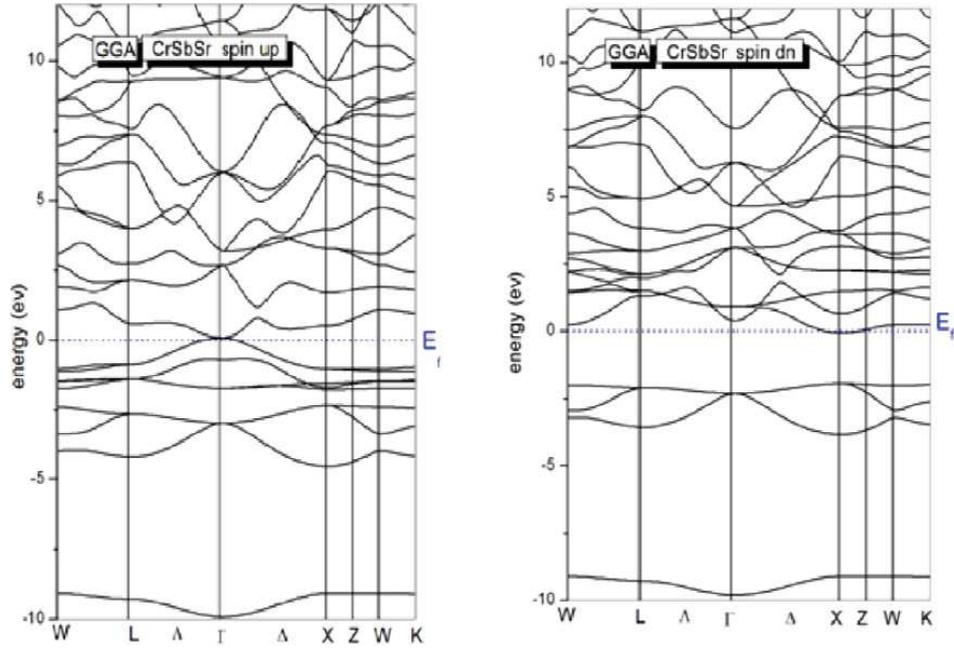


Fig. 3. Electronic band structures of spin-(up) and spin-(down) for  $d^{\circ}$ - $d$  HHCrSbSr compound with GGA approximation. The Fermi level is set to zero (horizontal dotted line).

band structure within GGA and TB-mBJ-GGA (or mBJ-GGA) approximation. The majority spin bands (spin-up) of  $d^{\circ}$ - $d$  HH CrSbSr are semimetal, but minority spin bands (spin-down) show a semiconductor behavior with a direct gap at X-point ( $E_g = 1.95$  eV) and have CBM touching the  $E_F$ .

Thus, the  $d^{\circ}$ - $d$  HH CrSbSr is (c) SGS (from Fig. 2) for GGA approximation. The mBJ-GGA calculation gives a semimetallic character for the majority spin bands, while the other spin band (minority spin bands) are semiconductor with a HM gap of 0.388 eV and a direct gap of 2.588 eV at X point

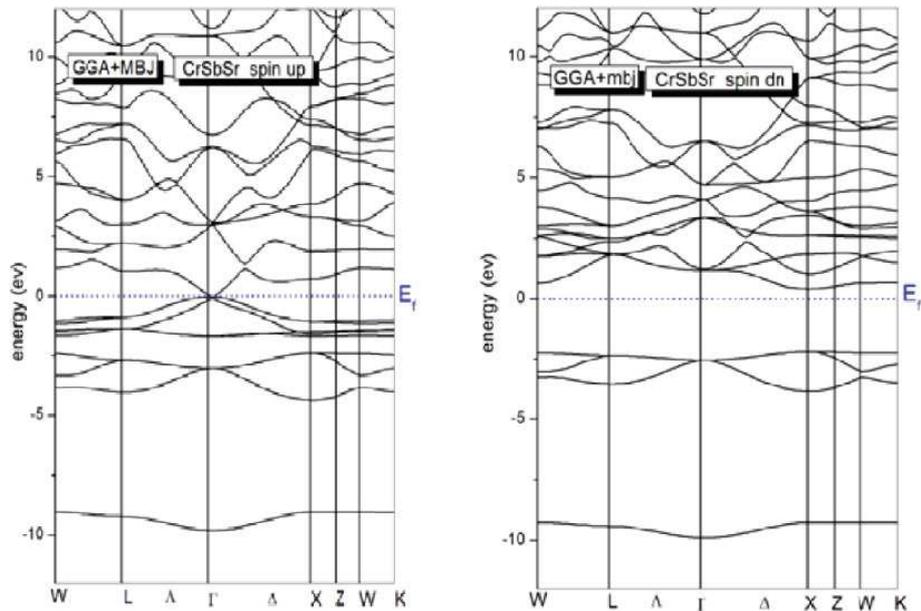


Fig. 4. Electronic band structures of spin-(up) and spin-(down) for  $d^{\circ}$ - $d$  HH CrSbSr compound with mBJ-GGA potential. The Fermi level is set to zero (horizontal dotted line).

(Table 2), compared to Fig. 2 the  $d^0-d$  HH CrSbSr is (a) type SGS. The  $d^0-d$  HH CrSbSr compound is a 100% SGS for GGA and mBJ-GGA potentials, so this compound is a potential candidate for spintronic applications. We can define the character of the band states for this compound by calculating the total and partial DOS (quantification of the number of units per unit of energy) for the spin-up and spin-down. We have presented in Fig. 5 the calculated spin polarized total and partial density of states (TDOS and PDOS) of  $d^0-d$  HH CrSbSr alloy within GGA and mBJ-GGA approximations. Within GGA approximation, the valence band shows two regions: at the bottom of the valence band, the  $s$ -Sb states contribute in two spin channels. The hybridization effect is strong between  $p$ -Sb and  $d$ -Cr states for

both spin-up and spin-down in  $[-5, E_F]$  interval. In the conduction band, a strong contribution of  $d$ -Sr states and  $d$ -Cr states show hybridization in the range  $[0, 5]$  for GGA (same direction of spin). The  $d$ -Sr states dominate both spin directions between 5 eV and 10 eV. For the mBJ-GGA approximation, at the bottom of the valence band,  $p$ -Sb states contribute strongly in both spin channels. In the range  $[-5, E_F]$  eV, we can observe a strong hybridization between  $p$ -Sb and  $d$ -Cr states. So, it links the DOS to the atom Cr and Sb. In the conduction band, the  $d$ -Sr and  $d$ -Cr states hybridize with minor contribution from  $p$ -Sb.

The calculated values of total and partial magnetic moments are listed in Table 3. We will compare the total magnetic moment with the

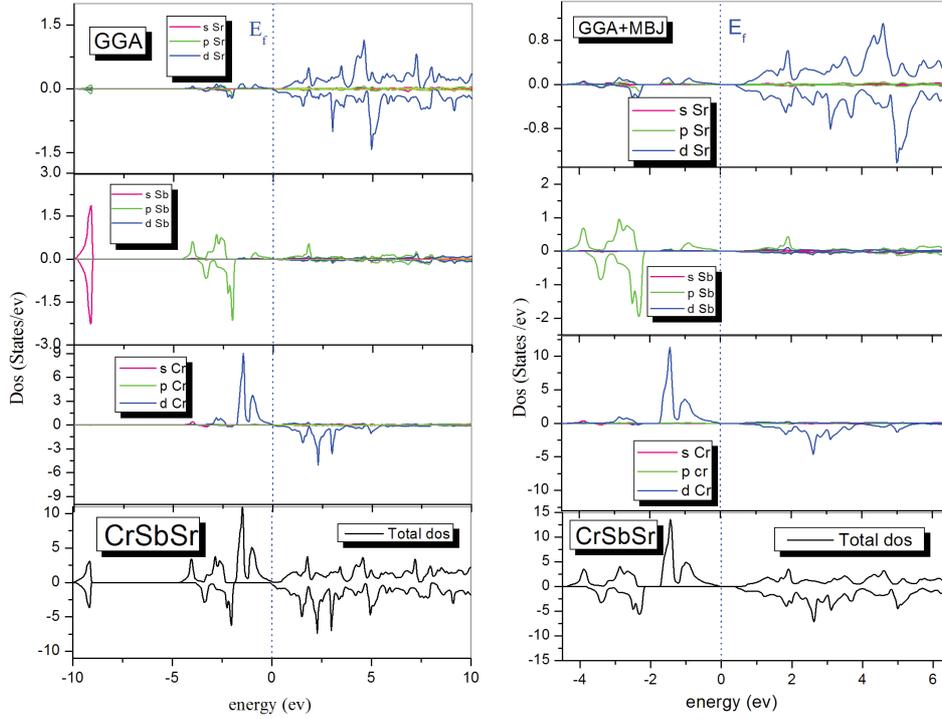


Fig. 5. Spin-polarized total and partial density of states with GGA and mBJ-GGA approximations for  $d^0-d$  HH CrSbSr. The fermi level is set to zero (vertical dotted line).

Table 2. Calculated band gap ( $E_g$ ), half-metallic gap ( $G_{HM}$ ) of minority spin and half-metallic behavior for  $d^0-d$  HH CrSbSr.

Compound	Method	$E_g$ (eV)	HM gap (ev)	Behavior	Type
CrSbSr	GGA	1.95		Spin gapless semiconductor	(c)
	mBJ-GGA	2.588	0.388	Spin gapless semiconductor	(a)
Other calculation <sup>12</sup>					
VSbSr	GGA	0.21	0.21	Half-metallic	

Slater–Pauling rule given by the following expression<sup>21</sup>:

$$\mu_{\text{tot}} = (Z_{\text{tot}} - 18)\mu_B, \quad (4)$$

where  $Z_{\text{tot}}$  and  $\mu_{\text{tot}}$  are the number of total valence electrons and total magnetic moment, respectively. The  $d^0$ - $d$  HH CrSbSr compound that have 23 valence electrons per cell and their total magnetic moment per unit of formula should be  $5\mu_B$ .

From Table 3, the magnetic moment of  $d^0$ - $d$  HH CrSbSr is  $4.98\mu_B$  calculated with GGA and  $5\mu_B$  with mBJ-GGA, our results are in good agreement with the Slater–Pauling rule. However, there is a ferrimagnetic interaction between magnetic moments of Cr and Sb atoms and a ferromagnetic interaction between magnetic moments of Cr and Sr atoms for GGA and mBJ-GGA potential.

### 3.3. Elastic properties

The elastic constants  $C_{ij}$  are useful parameters to show the mechanical stability of the crystal compounds by following the generalized positive elastic criteria for the cubic system.<sup>22</sup> The elastic constants are calculated by using the GGA approximation and are given in Table 4. From Table 4, we can see that the  $d^0$ - $d$  HH CrSbSr compound is mechanically stable against any elastic deformation.

The elastic constant  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  and  $c_{44}$  are needed to evaluate all the elastic moduli using the following expressions<sup>23</sup>:

$$B = \frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12}), \quad (5)$$

$$G_V = \frac{1}{5}(c_{11} - c_{12} + 3c_{44}), \quad (6)$$

Table 3. Total and partial magnetic moments for  $d^0$ - $d$  HH CrSbSr.

Compound	Method	$\mu_{\text{interstitial}}(\mu_B)$	$\mu_{\text{Cr}}(\mu_B)$	$\mu_{\text{Sb}}(\mu_B)$	$\mu_{\text{Sr}}(\mu_B)$	$\mu_{\text{total}}(\mu_B)$
CrSbSr	GGA	0.87615	4.14589	-0.08615	0.05278	4.98867
	mBJ-GGA	0.76508	4.30451	-0.10032	0.03384	5.00311

Table 4. Elastic constants  $C_{ij}$  (Gpa), shear modulus  $G$ (Gpa), Young’s modulus  $Y$ (GPa), poisson’s ration  $v$ , anisotropy factor  $A$ ,  $B/G$  ratio and kleinman parameter  $\zeta$  at equilibrium volume for  $d^0$ - $d$  HH CrSbSr compound.

Compound	Approximation	State	$C_{11}$ (Gpa)	$C_{12}$ (Gpa)	$C_{44}$ (Gpa)	$G$ (Gpa)	$B$	$Y$	$v$	$A$	$B/G$	$\zeta$
CrSbSr	GGA	sp	61.85	26.21	52.52	38.64	38.09	87.11	0.12	2.94	0.98	0.56

$$G_R = \frac{5c_{44}(c_{11} - c_{12})}{4c_{44} + 3(c_{11} - c_{12})}, \quad (7)$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2}, \quad (8)$$

$$Y = \frac{9BG}{(3B + G)}, \quad (9)$$

$$v = \frac{(3B - 2G)}{2(3B + G)}, \quad (10)$$

$$A = \frac{2c_{44}}{(c_{11} - c_{12})}. \quad (11)$$

The Bulk modulus ( $B$ ), shear modulus ( $G$ ), Young’s modulus ( $Y$ ), Poisson’s ratio ( $v$ ), anisotropy factor ( $A$ ) and  $B/G$  ratio are listed in Table 4. The critical number to separate the brittleness (ductility) nature of materials is 1.75 of  $B/G$ .<sup>24</sup> In this work, the  $B/G$  ratio is 0.98 and it is less than 1.75, it shows that this compound is brittle. Further the stability of materials for stretching and bending can be understood by calculating the Kleinman parameter  $\zeta$  given by<sup>25</sup>:

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

The minimum bond bending is attained if the value of  $\zeta$  is close to zero, and the minimum bond stretching is attained if the value of  $\zeta$  approaches 1.<sup>26</sup> From Table 4, we can note that the bond stretching of  $d^0$ - $d$  HH CrSbSr compound is minimal. Finally, we calculated the anisotropy factor ( $A$ ). This factor must be equal to one for an isotropic material, while any other value ( $A \neq 1$ ), the material is anisotropic. However, the  $d^0$ - $d$  HH CrSbSr compound is completely anisotropic because the value of  $A$  is 2.94. Our results of elastic properties are predictive. We hope that by future experimental works, it will be clarified and proved.

#### 4. Conclusion

The structural and mechanical stability as well as the electronic and magnetic properties of the new  $d^{\circ}$ - $d$  HH CrSbSr compound have been investigated by the first-principle calculations within the GGA and mBJ-GGA potentials. First, the formation energy of  $d^{\circ}$ - $d$  HH CrSbSr compound is negative ( $-0.67$  Ry) indicating that this compound is thermodynamically stable. The elastic constants satisfy the criteria of the mechanical stability for cubic system, meaning that the studied compound is mechanically stable against any elastic deformations. The ferromagnetic ground state is observed with total magnetic moment of  $5 \mu_B$  obeys with Slater Pauling rule. Furthermore, we examined the electronic properties, the band structure and density of state. The  $d^{\circ}$ - $d$  HH CrSbSr electronic structures shows a 100% spin gapless semiconductor for both GGA (1.95 eV) and mBJ-GGA (2.58 eV with HM gap of 0.38 eV). Therefore, this compound is a promising candidate for spintronic applications. Our predicted results for the new  $d^{\circ}$ - $d$  HH CrSbSr alloy must be confirmed by the future experimental and theoretical studies.

#### Author Contribution Statement

All the authors were involved in the preparation of the paper. Individual contributions to the this paper: H. SAIB contributed to the majority of the first paper (calculation, writing the first paper); S. DERGAL supervised the project and contributed to the major revision of the paper and contributed to the interpretation of the results; H. RACHED co-supervised the project, contributed to the major revision of the paper; M. DERGAL contributed to the discussion of the whole paper. All the authors have read and approved the final paper.

#### Conflict of Interests

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### References

1. X. L. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 156404 (2008).
2. X. T. Wang, Z. X. Cheng, J. L. Wang, X. L. Wang and G. D. Liu, *J. Mater. Chem. C* **4**, 7176 (2016).
3. X. T. Wang, T. Z. Li, Z. X. Cheng, X. L. Wang and H. Chen, *Appl. Phys. Rev.* **5**, 041103 (2018).
4. Y. J. Zhang, Z. H. Liu, E. K. Liu, G. D. Liu, X. Q. Ma and G. H. Wu, *Europhys. Lett.* **111**, 37009 (2015).
5. V. V. Marchenkov, N. I. Kourov and V. Yu. Irkhin, *Phys. Metals Metallogr.* **119**, 1321 (2018).
6. S. Ouardi, G. H. Fecher and C. Felser, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 100401 (2013).
7. T. Graf, C. Felser and S. S. P. Parkin, *Solid State Chem.* **39**, 1 (2011).
8. K. Inomata, N. Ikeda, N. Tezuka, R. Goto, S. Sugimoto, M. Wojcik and E. Jedryka, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9**, 014101 (2008).
9. X. Tan, J. You, P.-F. Liu and Y. Wang, *Crystals* **9**, 678 (2019).
10. W. W. Feng, X. Fu, C. H. Wan, Z. H. Yuan, X. F. Han, N. V. Quang and S. Cho, *Phys. Status Solidi-Rapid Res. Lett.* **9**, 641 (2015).
11. G. Z. Xu, E. K. Liu, Y. Du, G. J. Li, G. D. Liu, W. H. Wang and G. H. Wu, *Europhys. Lett.* **102**, 17007 (2013).
12. A. Dehghan and S. Davatolhagh, *J. Alloys Compd.* **9**, 052 (2018).
13. S. Davatolhagh and A. Dehghan, *J. Phys. C* **2**, 034 (2018).
14. A. H. Castro Neto, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
15. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnika and J. Luiz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Tech, Universitat Wien, Austria, 2001).
16. T. Malsawmtluanga and R. K. Thapa, *J. Mater. Sci. Eng. A* **7**, 297 (2017).
17. A. D. Becke and M. R. Roussel, *Phys. Rev. A* **39**, 3761 (1989).
18. F. D. Murnaghan, *Proc. Acad. Sci. USA* **30**, 244 (1947).
19. H. Rached, S. Bendaoudia and D. Rached, *Mater. Chem. Phys.* **193**, 453 (2017).
20. Y. Han, R. Khenata, T. Li, L. Wang and X. Wang, *Res. Phys.* **10**, 301 (2018).
21. S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser and H. J. Lin, *Phys. Rev. B* **72**, 184434 (2005).
22. M. H. Elahmar, H. Rached, D. Rached, R. Khenata, G. Murtaza, S. Bin Omran and W. K. Ahmed, *J. Magn. Magn. Mater.* **393**, 165 (2015).
23. J. Haines, J. M. Leger and G. Bocquillon, *Annu. Rev. Mater. Res.* **31**, 1 (2001).
24. S. F. Pugh, *Philos. Mag.* **45**, 823 (1954).
25. K. A. Matori, M. H. M. Zaid, H. A. A. Sidek, M. K. Halimah, Z. A. Wahab and M. G. M. Sabri, *Int. J. Phys. Sci.* **5**, 2212 (2010).
26. Y. Han, Y. Wu, T. Li, R. Khenata and T. Yang and X. Wang, *Materials* **11**, 797 (2018).

## Abstract

This work was to investigate theoretically the  $d^0-d$  half Heusler compounds  $\text{CrSbZ}$  ( $Z=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ra}$ ). We have adopted the first-principles full potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW) method within GGA potential. The calculated values of formation energy and elastic constants for the  $d^0-d$  HH  $\text{CrSbZ}$  ( $Z=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ra}$ ) compounds support the thermodynamic and mechanical stability. To the best of our knowledge, there are no available data to compare our results. The calculated lattice parameter and magnetic moments are in good agreement with the available works for  $\text{VSbSr}$  compound. The electronic structure within the GGA scheme indicates that  $d^0-d$  HH  $\text{CrSbCa}$  compound Exhibits a half metallic behavior, while  $\text{CrSbSr}$  et  $\text{CrSbRa}$  are spin gapless semiconductor of type (c) et  $\text{CrSbBa}$  a spin gapless semiconductor de type (a). The four  $d^0-d$  HH  $\text{CrSbZ}$  ( $Z=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ra}$ ) compounds are considered as promoter materials for spintronic applications. We believe that our predictive results can be useful for future studies.

**Keywords :** Spintronic ,Heusler alloys, spin gapless semiconductor , half Heusler , DFT, GGA, FP-LAPW

## Résumé

Ce travail visait à étudier théoriquement les composés  $d^0-d$  H H  $\text{CrSbZ}$  ( $Z=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ra}$ ). Nous avons adopté les calculs des premiers principes basés sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) en utilisant le potentiel GGA. Les valeurs calculées de l'énergie de formation et des constantes élastiques pour les composés  $d^0-d$  Half Heusler  $\text{CrSbZ}$  ( $Z=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ra}$ ) montrent la stabilité thermodynamique et mécanique. A notre connaissance, il n'y a pas de données disponibles pour comparer nos résultats. Le paramètre de réseau et les moments magnétiques calculés de ces composés sont presque en bon accord avec les travaux disponibles. La structure électronique calculée par l'approximation GGA indique que le composé  $d^0-d$  HH  $\text{CrSbCa}$  présente un comportement half métallique, alors que  $\text{CrSbSr}$  et  $\text{CrSbRa}$  sont des semi-conducteurs spin gapless de type (c) et  $\text{CrSbBa}$  un semi-conducteur spin gapless de type (a). Les quatre composés  $d^0-d$  HH  $\text{CrSbZ}$  ( $Z=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ra}$ ) sont considérés comme matériaux promoteurs pour les applications spintroniques. Nos résultats prédictifs peuvent être utiles pour de futures études expérimentales.

**Mots clés :** spintronique, alliage Heusler, semi-conducteur spin gapless, semi Heusler, DFT, GGA, FP-LAPW.

## ملخص

يهدف هذا العمل الى الدراسة النظرية لمركبات نصف السبائك  $d^0-d$   $\text{CrSbZ}$  ( $Z=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ra}$ ). لقد اعتمدنا على المبدأ الأول لموجات المستوى لمستوى المعزز الخطي بإجمالي الجهد (FP-LAPW) في تقريب GGA؛ القيم المحسوبة لطاقة التكوين والثوابت المرنة لمركبات نصف السبائك ( $d^0-d$   $\text{CrSbZ}$  ( $Z=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ra}$ )) يدعم الاستقرار الديناميكي الحراري والميكانيكي. على حد علمنا، لا توجد بيانات متاحة لمقارنة نتائجنا. تتفق معامل الشبكية واللحظات المغناطيسية المحسوبة لهذه المركبات بشكل جيد تقريباً مع العمل المتاح لمركب  $\text{VSbSr}$ . يشير الهيكل الإلكتروني في مخطط GGA إلى أن مركبات نصف السبائك  $d^0-d$   $\text{CrSbCa}$  هي أشباه النواقل بدون فجوة من النوع (أ). تعتبر المركبات الأربعة هي أشباه النواقل بدون فجوة من النوع (ج) و  $\text{CrSbBa}$  هي أشباه النواقل بدون فجوة من النوع (أ).

$\text{CrSbZ}$  ( $Z = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ra}$ ) مواد محفزة للتطبيقات spintronic، نعتقد أن نتائجنا التنبؤية قد تكون مفيدة للدراسات المستقبلية.

**الكلمات المفتاحية :** سبينترونيك، سبائك هسلر، تدور اشباه النواقل بلا فجوة SGSs، نصف هسلر HH، نظرية الكثافة الوظيفية DFT. تقريبية التدرج المعمم (GGA) Win2K، طريقة الموجات المستوية المعززة الكاملة المحتملة (FP-LAPW).